

简报

亚铁氰化钾铈对铯交换机理的研究

徐世平 姜长印 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 102201)

研究了在硝酸介质中亚铁氰化钾铈对 Cs^+ 的离子交换机理, 温度、搅拌速度和粒度对离子交换速度的影响, 同时还研究了模拟高放废液中主要阳离子对 Cs^+ 离子交换的影响。实验结果表明, 在低浓度的铯溶液中, 离子交换反应在 Cs^+ 与 K^+ 之间进行, 当铯浓度较高时, 部分 TiO^{2+} 、 H^+ 参与交换; 在较低的搅拌速度下, 离子交换受膜扩散和粒内扩散联合控制, 而在较高的搅拌速度下, 离子交换主要受粒内扩散控制。

关键词 亚铁氰化钾铈 铯 高放废液 离子交换

亚铁氰化钾铈对铯具有良好的选择性, 可用于从酸性高放废液中去除铯^[1,2]。文献[3,4]研究了其合成方法及一般性能, 但对 Cs^+ 的交换机理研究极少。Loos-Neskovic^[5]研究了亚铁氰化钾与 Cs^+ 的交换行为, 当其组成为 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 时, 离子交换速度很慢, 交换平衡需 70h, 而组成为 $\text{M}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M 为 K 、 H) 时, 交换反应在 M^+ 和 Cs^+ 之间进行, 平衡时间仅为十几分钟。Edwar 等^[6]研究了亚铁氰化铜与铯的交换动力学, 发现 $c_{\text{Cs}^+} < 3.8 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ 时, 离子交换为膜扩散控制, 而当 $c_{\text{Cs}^+} > 3.8 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ 时, 层进机理模型适合于离子交换过程。Lehto 等^[7]研究了亚铁氰化钾铈对铯的离子交换机理。当交换剂颗粒直径减小和交换反应温度升高时, 离子交换反应速率增大, 但温度升高, 易引起颗粒破碎。

为了确定从高放废液中去除 Cs^+ 的最佳条件, 本文研究亚铁氰化钾铈对铯离子的交换机理及酸性模拟高放废液中主要阳离子对交换容量和速度的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

亚铁氰化钾铈, 无机离子交换剂, 制备方法参见文献[8]; CsNO_3 , 分析纯, 上海试剂一厂。日立 180-80 型塞曼原子吸收光谱仪, 日本 HITACHI 公司; 721 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂。

收稿日期: 1995-05-22 收到修改稿日期: 1995-12-18

1.2 实验方法

在磨口锥形瓶中加入一定量的干亚铁氰化钾钛颗粒,然后加入一定体积和浓度的硝酸铯溶液,用恒温振荡器振荡,测定不同时刻料液中铯离子的浓度。计算 t 时刻干交换剂对铯的交换容量 Q_m (mmol/g),达到交换平衡时的 Q_m 即为交换剂的平衡交换容量 Q_m^0 ,计算公式为:

$$Q_m = (c_{Cs^+}^0 - c_{Cs^+}^t) \cdot V/m$$

式中: $c_{Cs^+}^0$ 为溶液中的初始铯浓度, mol/l; V 为溶液体积, ml; $c_{Cs^+}^t$ 为 t 时刻溶液中的铯浓度, mol/l; m 为干交换剂亚铁氰化钾钛质量, g; Q_m 为 t 时刻干交换剂对 Cs 的交换容量, mmol/g。

2 结果与讨论

2.1 亚铁氰化钾钛交换机理的探讨

离子交换反应在 0.5 mol/l HNO_3 、0.01 mol/l $CsNO_3$ 溶液中进行,溶液中 K^+ 、 Cs^+ 离子浓度随时间的变化列入表 1。

表 1 溶液中离子浓度随交换时间的变化

t/h	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0
K^+ 释放量/mmol	0.072	0.174	0.229	0.259	0.273	0.273	0.273	0.273
Cs^+ 吸附量/mmol	0.021	0.048	0.083	0.108	0.141	0.150	0.163	0.164

注:交换剂质量:50mg;溶液体积:20ml;反应温度:30℃;振荡频率:2.83Hz(H^+ 浓度的变化量与溶液中 c_{H^+} 相比很小而未测量,钛离子浓度为 0)

离子交换实验在不同铯离子浓度、0.5 mol/l HNO_3 溶液中进行,反应平衡时溶液中各离子的浓度列入表 2。

表 2 反应平衡时 Cs^+ 、 K^+ 、 TiO_2^{2+} 的交换量和释放量

$c_{Cs^+}^0 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Cs^+ 交换量/mmol	K^+ 释放量/mmol	TiO_2^{2+} 释放量/mmol
0.01	0.173	0.255	0
0.05	0.251	0.257	0.013
0.10	0.278	0.264	0.014
0.20	0.402	0.266	0.018

注:交换反应温度:30℃;振荡频率:2.83Hz;平衡时间:10h;交换剂质量:50mg;溶液体积:20ml

在模拟料液的柱试验中^[9],所用的交换剂量较大(约为 1g),有效柱体积为 1.33ml,出口料液中氢离子浓度随体积的变化示于图 1。

从以上数据可以看出,对于分子式为 $M_{2x}(TiO)_2-xFe(CN)_6 \cdot nH_2O$ (其中 M 为 K ,还有少部分 H , x 为 0.5—0.75)的亚铁氰化钾钛^[8],在 0.01 mol/l $CsNO_3$ 、0.5 mol/l HNO_3 溶液中,离子交换反应是在 K^+ 与 Cs^+ 之间进行,溶液中的 H^+ 也有部分被交换到交换剂上。在较高 Cs^+ 浓度下,除 Cs^+ 与 K^+ 之间发生交换反应外,交换剂中 H^+ 和 TiO_2^{2+} 也参与交换反应。

2.2 亚铁氰化钾钛与 Cs^+ 交换反应动力学研究

2.2.1 振荡频率的影响 振荡频率对交换速度的影响示于图 2。从图 2 看出,随着振荡频率增高,离子交换反应速度也加快,当振荡频率增高到一定程度时,其影响逐渐变小。这是由于在溶液中,交换剂颗粒表面形成一层不流动的滞流膜——南斯特膜, Cs^+ 必须穿过这层膜才能扩

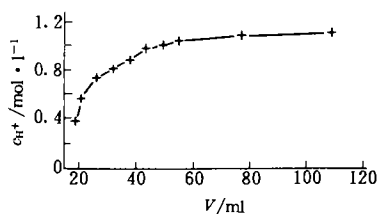


图1 出口料液中 H^+ 离子浓度的变化
原始料液中 c_{H^+} 为 1.1 mol/l , 料液流量为 2.70 ml/h

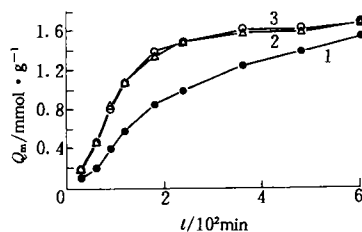


图2 振荡频率对交换速度的影响
温度: 30°C ; c_{CsNO_3} : 0.01 mol/l ; c_{H^+} : 0.5 mol/l ;
交换剂质量: 100 mg ; 溶液体积: 40 ml ; 粒度: $0.149-0.420 \text{ mm}$;
1—— 1.33 Hz , 2—— 2.83 Hz , 3—— 3.33 Hz

散到交换剂颗粒内部与 K^+ 进行交换。随振荡频率的增大, 这层膜变得越来越薄, 膜扩散对交换速度影响也变得越来越小。当振荡频率大于 2.83 Hz 时, 粒内扩散就变为影响交换速度的主要原因。因此, 在振荡频率较低时, 提高振荡频率对交换反应有利; 但振荡频率达到一定程度时, 对交换速度几乎没有影响。

2.2.2 反应温度的影响 温度对亚铁氰化钾铯与铯交换反应的影响示于图3。从图3看出, 温度对离子交换速度影响很大, 当温度从 30°C 下降到 18°C 时, 交换速度减慢, 这是由于温度升高, 离子扩散速度加快, 导致交换速度加快。

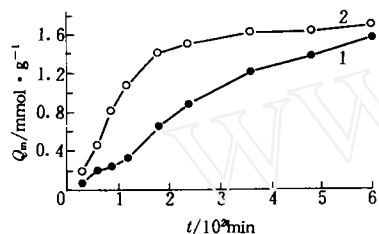


图3 温度对交换速度和交换容量的影响
振荡频率: 2.83 Hz ; 其他实验条件同图2;
1—— 10°C , 2—— 30°C

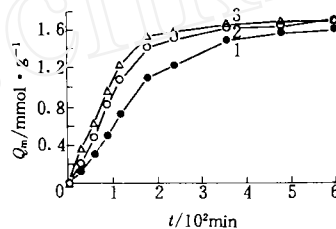


图4 交换剂粒度对交换速度的影响
粒度/mm: 1—— $0.250-0.420$, 2—— $0.177-0.250$,
3—— $0.149-0.177$

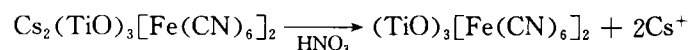
2.2.3 交换剂粒度的影响 如图4所示, 交换剂粒度越小, 离子交换反应速度越快, 这是由于交换剂直径越小, 则单位体积交换剂所具有的总表面积越大, Cs^+ 离子从颗粒表面到内部的扩散路径越短, 越有利于铯离子与交换剂中钾离子进行交换, 使得交换反应速度加快。用粉碎和未粉碎的交换剂进行对比实验, 结果示于图5。从图5可以看出, 交换剂经过粉碎后, 离子交换反应速度很快, 不到1小时基本达到平衡, 而未粉碎的球形颗粒则需要6个多小时。但是经过粉碎的交换剂的交换容量减少, 这可能是由于交换剂部分溶解的缘故。

实验结果表明, 温度和粒度对交换速度有较大的影响。当搅拌速度较小时, 离子交换反应

同时受膜扩散和粒内扩散控制;当搅拌速度足够大时,搅拌速度对交换速度几乎没有影响,这时主要受粒内扩散控制。

2.3 阳离子对交换容量和速度的影响

2.3.1 酸度对离子交换的影响 实验结果示于图 6。由图 6 可知,溶液中 H^+ 浓度越高,离子交换反应速度越慢,平衡交换容量越小。干燥的交换剂在中性溶液中不太稳定,常出现破碎溶解现象,而在硝酸浓度较高的溶液中,会发生氧化反应,其速度比交换反应慢许多,如在 2.0mol/l HNO_3 中,开始时以离子交换反应为主,平衡交换容量为 1.05mmol/g ,但随着放置时间的延长,因发生如下反应^[10]:



放置 5 天后,铯离子交换容量下降到 0.45mmol/g 。

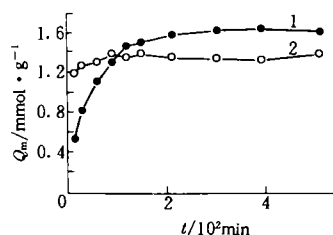


图 5 交换剂粉碎与否对交换速度和交换容量的影响

温度: 30°C ; 振荡频率: 2.83Hz ; 其他实验条件同图 2;

1——粉碎的交换剂, 2——未分碎的交换剂

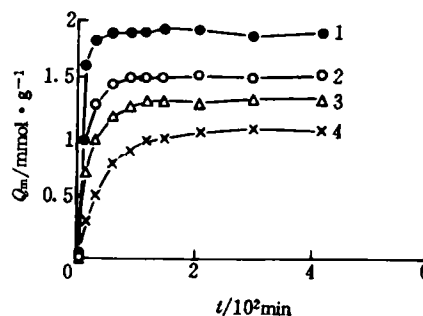


图 6 溶液酸度对交换速度的影响

温度: 30°C ; 振荡频率: 2.83Hz ; 其他条件同图 2

$c_{H^+}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1——0.1, 2——0.5, 3——1.0, 4——2.0

2.3.2 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 K^+ 对交换容量和速度的影响 实验结果示于图 7、8。从图 7、8 看出,

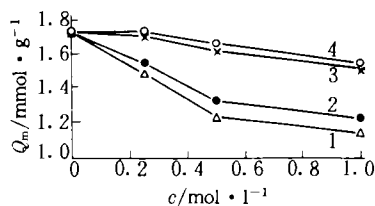


图 7 各离子对交换容量的影响

实验条件同图 6;

1—— Al^{3+} , 2—— K^+ ,

3—— Na^+ , 4—— Fe^{3+}

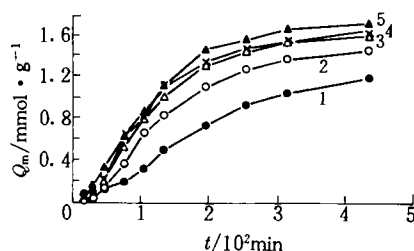


图 8 各离子对交换速度的影响

实验条件同图 6;

1—— 0.5mol/l Al^{3+} , 2—— 0.5mol/l K^+ ,

3—— 1.0mol/l Na^+ , 4—— 0.5mol/l Fe^{3+} ,

5—— 0.5mol/l H^+

阳离子的存在使离子交换反应速度变慢,尤其以 Al^{3+} 、 K^{+} 影响最大,其次是 Na^{+} 、 Fe^{3+} 等,但它们的交换容量下降不是很大,可见亚铁氰化钾钛对铯具有良好的选择性。

3 结 论

(1)在低浓度铯溶液($c_{\text{Cs}^{+}} \leq 0.01 \text{ mol/l}$)中, Cs^{+} 和 H^{+} 与亚铁氰化钾钛中的 K^{+} 离子之间进行交换,而在较高浓度的铯溶液里,交换剂中还有部分 TiO^{2+} 和 H^{+} 参与交换。

(2)离子交换反应在较低的搅拌速度下受膜扩散和粒内扩散联合控制,在较高的搅拌速度下只受粒内扩散控制。

(3)阳离子的存在使交换剂对铯的离子交换容量变小,交换速度减慢, Al^{3+} 、 K^{+} 影响较大,相比之下 H^{+} 、 Na^{+} 、 Fe^{3+} 影响较小。

参 考 文 献

- 1 Lieser KH, Bastian J, Hild W, et al. Ionenaustauscheigenschaften von Titanhexacyanoferrat(Ⅱ). J Inorg Nucl Chem, 1967, 29(3): 815—825.
- 2 姜长印, 王士柱, 宋崇立, 等. 用亚铁氰化钾钛从高放废液中去除铯的研究. 核化学与放射化学, 1995, 17(2): 99.
- 3 Kourim V, Laznick M, Dolezal J. Cesium Salts of Titanium, Zirconium and Thorium Cyanoferrates (Ⅱ). J Radioanal Chem, 1974, 21: 355—362.
- 4 Caletka R, Konecny C. Adsorption Properties of Titanium (Ⅳ) Hexacyanoferrate (Ⅱ). J Radioanal Chem, 1976, 30: 119—129.
- 5 Loos-Neskovic C, Fedoroff M. Exchange Mechanism of Alkali Ions on Zinc Ferrocyanides. Reactive Polymers, 1988, 7: 173—183.
- 6 Edwar FT, Michael S. Sorption of Cesium by Complex Hexacyanoferrates IV. J Chem Technol Biotechnol, 1983, 33(a): 87—96.
- 7 Lehto J, Harjula R. Separation of Cesium From Nuclear Waste Solutions With Hexacyanoferrates(Ⅱ) and Ammonium Phosphomolybdate. Solvent Extr Ion Exch, 1987, 5(2): 343—352.
- 8 徐世平, 姜长印, 宋崇立. 亚铁氰化钾钛制备和性能的研究. 核化学与放射化学, 在排印中.
- 9 孙永霞, 宋崇立. 亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中去除 Cs^{+} 冷实验. 核化学与放射化学, 1996, 18(2): 100.
- 10 Edwar FT, Michael S. Sorption of Cesium by Complex Hexacyanoferrates Ⅲ. J Chem Technol Biotechnol, 1983, 33(a): 80—86.

STUDY ON ION EXCHANGE MECHANISM OF POTASSIUM TITANIUM HEXACYANOFERRATE FOR Cs^+ ION

Xu Shiping Jiang Changyin Song Chongli

(*Institute of Nuclear Energy and Technology, Tsing Hua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201*)

ABSTRACT

The exchange mechanism of potassium titanium hexacyanoferrate for Cs^+ in nitrate medium is studied. Ion exchange occurs between Cs^+ and K^+ in lower Cs^+ concentration solution and TiO^{2+} takes part in exchange with the increase of Cs^+ concentration. The study of the effects of temperature, stirring intensity and particle size on exchange speed shows that exchange process is controlled by membrane diffusion and particle diffusion at lower stirring intensity and by particle diffusion at higher stirring intensity. The effects of main cations in simulated high level radioactive liquid waste (HLLW) on Cs^+ exchange are studied. The results demonstrate that this exchanger has excellent selectivity for Cs^+ .

Key words Potassium titanium hexacyanoferrate Cs^+ HLLW Ion exchange