

分离铯的吸附剂焦磷酸氧锆的合成与表征

宋凤丽¹, 丛海峰², 李辉波², 苏哲², 赵善桂^{1,*}, 阙骥¹,
林灿生², 王孝荣², 叶国安², 刘志明³

1. 环境保护部核与辐射安全中心核燃料与放射性废物部, 北京 100082;

2. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413; 3. 中核核电运行管理有限公司, 浙江海盐 314300

摘要: 合成了分离铯的吸附剂焦磷酸氧锆, 比较了不同条件下制备的焦磷酸氧锆对铯的吸附性能, 并对吸附性能好的焦磷酸氧锆进行了分析与表征。结果表明, 在不同条件下制备的焦磷酸氧锆对放射性铯的吸附率相差不大。焦磷酸氧锆化学式为 $[3\text{ZrO} \cdot 2\text{HP}_2\text{O}_7]_n \cdot 8.6n\text{H}_2\text{O}$, 为无定型物质, 具有良好的热稳定性, 最可几孔径约为 1.5 nm, 比表面积为 $180.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

关键词: 焦磷酸氧锆; 吸附; 铯

中图分类号: TL241.15 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2013)06-0334-05

doi: 10.7538/hhx.2013.35.06.0334

Synthesis and Characterization of Zirconyl Pyrophosphate as an Adsorbent for Cesium Separation

SONG Feng-li¹, CONG Hai-feng², LI Hui-bo², SU Zhe², ZHAO Shan-gui^{1,*},
QUE Ji¹, LIN Can-sheng², WANG Xiao-rong², YE Guo-an², LIU Zhi-ming³

1. Nuclear and Radiation Safety Center, Department of Nuclear Fuel and Radioactive Waste Management, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100082, China; 2. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China; 3. China National Nuclear Corporation Nuclear Power Operation Management Co. LTD, Haiyan 314300, China

Abstract: Zirconyl pyrophosphate was synthesized as an adsorbent for cesium separation in this work. The adsorption properties of zirconyl pyrophosphate prepared under different conditions were investigated. However, the results show little difference. The product with the best adsorption property was analyzed and characterized. Zirconyl pyrophosphate with a chemical formula of $[3\text{ZrO} \cdot 2\text{HP}_2\text{O}_7]_n \cdot 8.6n\text{H}_2\text{O}$. It has good thermal stability and is an amorphous and porous compound with the pore size of about 1.5 nm. The specific area is $180.7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Key words: zirconyl pyrophosphate; adsorption; cesium

乏燃料经过后处理回收铀和钚后会产生大量的高放废液, 它的最终处置^[1]已成为当前核能发

展中关注的问题。高放废液的成分非常复杂, 放射性也非常强。当前高放废液的处理方法是把高

收稿日期: 2013-06-26; 修订日期: 2013-08-23

作者简介: 宋凤丽(1980—), 女, 河北沧州人, 博士, 核燃料循环与材料专业

* 通信联系人: 赵善桂(1979—), 男, 山东烟台人, 核工程专业, E-mail: zhaoshangui@chinansc.cn

放废液玻璃固化。用分离-嬗变^[2-5]可以减少放射性废物的长期处置风险。化学分离是分离-嬗变的关键技术之一。高放废液分离不仅可以和嬗变法结合,实现放射性废物的减害处理,而且在近期还可以分别固化和处置,实现减容处置。¹³⁷Cs 是高释热裂变产物,需要将它分离出来。此外,目前¹³⁷Cs 正在取代⁶⁰Co 用于治疗癌症,也可作为大剂量辐射源,用于食品保鲜、医疗消毒等。

从高放废液中提取铯的方法有共沉淀法、溶剂萃取法^[6-8]和离子交换法。其中无机离子交换技术^[9-12]由于具有选择性好、辐照稳定性好和热稳定性好等优势成为较经济和适宜的手段之一。其中多价金属磷酸盐以对铯吸附性能良好而引人注目,尤以磷酸锆^[13-14]的研究最为详尽。但其吸附容量较低,若将焦磷酸根引入,将有可能提高吸附容量。天津大学的张惠源等^[15]用焦磷酸钼酸锆为基体的提铯离子筛,对铯的吸附性能很好。本工作拟以焦磷酸根和锆的化合物为研究对象,在不同条件下探索合成焦磷酸氧锆,对吸附性能优良的焦磷酸氧锆进行分析与表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

焦磷酸钾、钼酸钠、氧氯化锆、氧化锆、磷氢酸钙,分析纯,北京化学试剂公司;硝酸铯,光谱纯,北京化工厂。

GP-I 型单道 γ 能谱仪,北京核仪器厂;HY-4 振荡器,江苏省常州国华电器有限公司;JI80-2B 台式离心机,上海安亭科学仪器厂;pHS-3C 酸度计,上海虹益仪器厂;3070-E 型 X 射线荧光光谱仪,日本理学公司;Dmax-2000 X 射线衍射仪,日本理学公司;Jsm-6360LV 扫描电镜、JEM-200CX 透射电镜,日本 JEOL 公司;SDT2960 差热、热重连用仪,美国 Thermal Analysis 公司;Magna-IR 750 傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;ESCALAB250X 光电子能谱,美国 Termal Analysis 公司;NOVA2000 全自动比表面和孔径分布分析仪,英国马尔文仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂的制备 将一定量的焦磷酸钾溶液,用 HNO_3 调节 $\text{pH}=3$,用分液漏斗缓慢滴加适量的 ZrOCl_2 ,不断搅拌。待沉淀完全,加入 HNO_3 调节沉降液 $\text{pH}=1$,陈化 24 h。再抽滤沉淀,用水洗涤至 $\text{pH}=3$ 后,于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥。再将沉

淀倾入 1 mol/L HNO_3 中,并用 HNO_3 反复浸泡。再用水洗至流出液 $\text{pH}\approx 5$,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥。

1.2.2 吸附分配系数的测定 称取 25 mg 吸附剂于离心管内,加入 2 mL 含放射性¹³⁷Cs 的酸性溶液,水浴恒温振荡,达到吸附平衡后,离心分离,取上层清液,用单道 γ 谱仪测吸附前后溶液中的¹³⁷Cs 的放射性比活度,用比活度代表¹³⁷Cs 的浓度,则

$$c_0 = ka_0, c = ka \tag{1}$$

其中: c_0 和 c 分别为吸附前后溶液中的铯离子浓度; a_0 和 a 分别为吸附前后溶液中¹³⁷Cs 的放射性比活度; k 为比活度与质量浓度的变换系数。

$$K_d = \frac{(c_0 - c)V}{cm} \tag{2}$$

$$K_d = \frac{(a_0 - a)V}{am} \tag{3}$$

其中: K_d 为吸附分配系数, V 为平衡时溶液的体积, m 为吸附剂的质量。

2 结果和讨论

2.1 合成条件的选择

分别用不同介质条件下的氯化氧锆制备焦磷酸氧锆,介质分别为 $\text{pH}=5$ 、 0.2 mol/L HNO_3 、 0.5 mol/L HNO_3 、 1 mol/L HNO_3 。不同样品在 1 mol/L 硝酸介质下的吸附率和吸附分配系数结果列入表 1。由表 1 可知,所制焦磷酸氧锆在

表 1 不同样品在 1 mol/L 硝酸介质下的
吸附率和吸附分配系数
Table 1 Adsorption percentage and K_d
of different samples in 1 mol/L HNO_3

样品 (Samples)	$K_d/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	吸附率(Percantage adsorption)/%
1 #	406	84
2 #	482	86
3 #	537	87
4 #	536	87
5 #	500	86

注(Notes):1 #、2 # 由中性条件下的硝酸氧锆所制,3 # 由中性条件下的氯化氧锆所制,4 # 由 0.2 mol/L 酸介质下的氯化氧锆所制,5 # 由 1 mol/L 酸介质下的氯化氧锆所制 (Samples 1 # and 2 # were synthesized by zirconyl nitrate in neutral media, sample 3 # by zirconyl chlorid in neutral media, sample 4 # by zirconyl chlorid in 0.2 mol/L HNO_3 , sample 5 # by zirconyl chlorid in 1 mol/L HNO_3)

1 mol/L 硝酸介质下对放射性铯的吸附率均在 84% 以上,不同条件下制备的焦磷酸氧锆对铯的吸附分配系数和吸附率相差不大,其中 pH≈5 介质下的氯化氧锆配制简单,以后在焦磷酸氧锆制备中均采用此制备条件。

2.2 焦磷酸氧锆的表征

2.2.1 X 荧光光谱分析 以 ZrO_2 、 $CaHPO_4$ 为基准物,用微晶纤维素作黏合剂压片制样,X 射线荧光光谱仪测定得出焦磷酸氧锆中的锆、磷的摩尔比为 3 : 4。所以根据电中性法则,结构单元应该为: $3ZrO \cdot 2HP_2O_7$,焦磷酸氧锆的化学式基本形式为: $[3ZrO \cdot 2HP_2O_7]_n \cdot XnH_2O$ 。其中 X 值为吸附水的摩尔数,可以从差热和热重分析中得到的数据按下式求得:

$$\frac{X \cdot M(H_2O)}{M_A + X \cdot M(H_2O)} \times 100\% = G \quad (4)$$

式中: A 代表结构单元 $[3ZrO \cdot 2HP_2O_7]$; M_A , A 的相对摩尔分子质量,等于 672; $M(H_2O)$, 水的相对摩尔分子质量,等于 18; G , 吸附水的质量百分含量。根据它的热重曲线(见图 1)可知,其中吸附水含量 $G=18.72\%$,代入式(4)得 $X=8.6$ 。所以焦磷酸氧锆的化学式为: $[3ZrO \cdot 2HP_2O_7]_n \cdot 8.6nH_2O$ 。

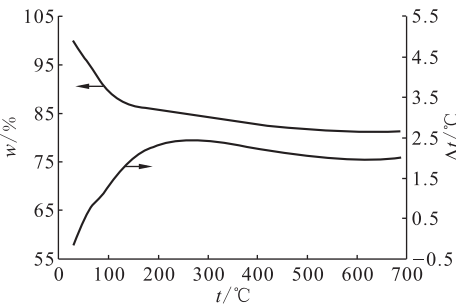


图 1 焦磷酸氧锆的差热-热重曲线

Fig. 1 TGA-DTA curves of zirconyl pyrophosphate

2.2.2 X 射线衍射分析 焦磷酸氧锆的 X 射线衍射图示于图 2。由图 2 可知,X 衍射图中没有晶峰出现,表明焦磷酸氧锆是典型的无定型化合物。

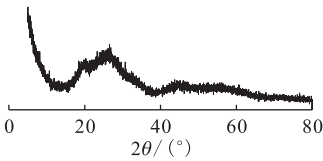
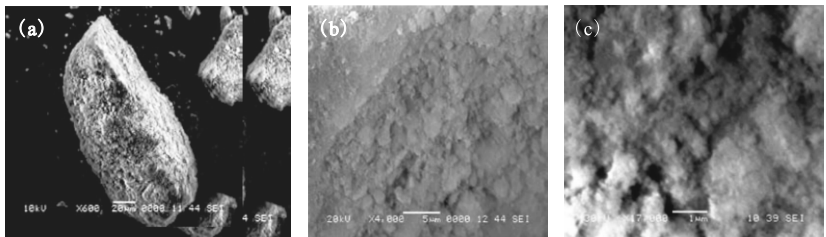


图 2 焦磷酸氧锆的 X 射线衍射图
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of zirconyl pyrophosphate

2.2.3 扫描电镜 SEM 分析 焦磷酸氧锆的 SEM 照片示于图 3。由图 3 可知,焦磷酸氧锆颗粒形状不规则,表面凹凸不平,表现为典型的无定形物质的特性,这与 X 射线衍射分析的结果一致。

2.2.4 透射电镜 TEM 分析 采用透射电镜来分析焦磷酸氧锆的孔道结构,图 4 给出了焦磷酸氧锆的透射电镜的照片。由图 4 可知,焦磷酸氧锆的颗粒质地疏松,孔结构极为发达(照片中白色部分为孔),孔径大小不等。结合以上扫描电镜照片得出焦磷酸氧锆表面布满了大小不一、形状各异的孔,即为比表面积较为发达的多孔无定形无机物质。

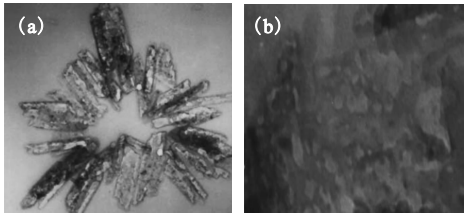
2.2.5 TGA-DTA 分析 采用差热-热重分析仪测定焦磷酸氧锆的热性能,结果示于图 1。由图 1 可知:焦磷酸氧锆的差热曲线中并无明显吸收峰出现,可见其热量变化微乎其微;曲线在室温到 100 °C 区间很陡,温度高于 400 °C 后,趋于平缓,总失重量约为 20%。初步推测在加热过程中失去的是水分。



(a)——放大 600 倍(600 times magnification), (b)——放大 4 000 倍(4 000 times magnification),
(c)——放大 17 000 倍(17 000 times magnification)

图 3 焦磷酸氧锆的 SEM 照片

Fig. 3 SEM observation of zirconyl pyrophosphate



(a)——放大 5 万倍(50 000 times magnification),
(b)——放大 10 万倍(100 000 times magnification)

图 4 焦磷酸氧锆的 TEM 照片

Fig. 4 TEM observation of zirconyl pyrophosphate

2.2.6 红外光谱分析 采用红外光谱仪分析焦磷酸氧锆的分子结构,结果示于图 5。由图 5 可知: $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于水分子氢键的拉伸振动, $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于吸附水; $1\,059\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是对应于 P—O—P 键的变形振动峰, 519 cm^{-1} 处的峰是对应于 O—P—O 的变形振动峰; 609 cm^{-1} 和 405 cm^{-1} 处的峰则是 Zr—O 键拉伸振动的特征峰。加热到 200°C 的焦磷酸氧锆的红外光谱图示于图 6。由图 6(图中纵坐标为透过率)可以看出,加热后的焦磷酸氧锆结构中仍然存在 O—P—O 、 P—O—P 和 Zr—O 等化学键,并没有化学键的变化,可见焦磷酸氧锆在加热过程中结构没有发生变化。此外还可以看出加热后的焦磷酸氧锆结构中仍然存在吸附水的吸收峰,且在热重曲线中也可以看出加热至 200°C 后焦磷酸氧锆仍然在失重,说明加热至 200°C 不足以将吸附水完全去除。结合 TGA-DTA 分析进一步说明,焦磷酸氧锆在加热过程中失去的是水分。由此可以得出焦磷酸氧锆具有良好的热稳定性。

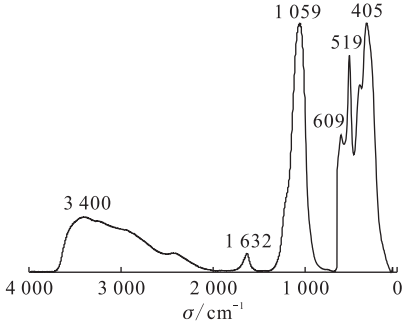


图 5 焦磷酸氧锆的红外光谱分析

Fig. 5 Infrared spectrum of zirconyl pyrophosphate

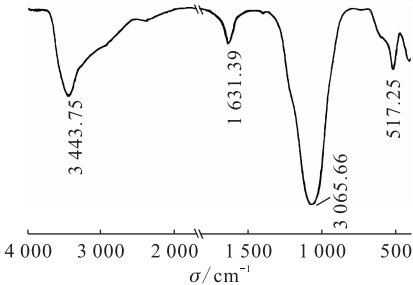
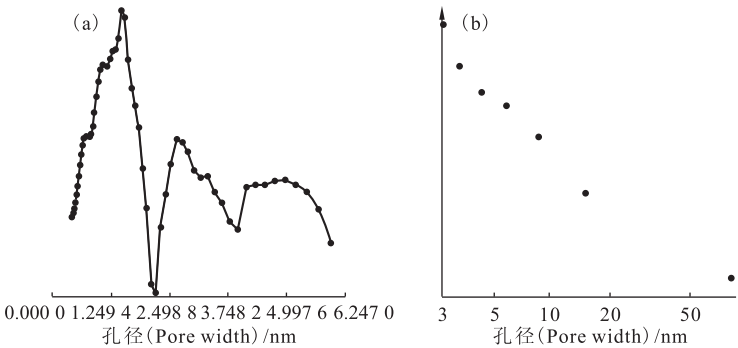


图 6 加热到 200°C 的焦磷酸氧锆的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of zirconyl pyrophosphate heated to 200°C

2.2.7 焦磷酸氧锆的 BET 分析 图 7 给出了焦磷酸氧锆的孔径分布图。由图 7 可以看出,焦磷酸氧锆的最可几孔径约为 1.5 nm , 大于 20 nm 的孔径所占的比率很小,所以孔径主要分布在微孔区域内,而中孔和大孔的孔径很少。焦磷酸氧锆的比表面积测试图示于图 8,根据斜率、截距,用 BET 法计算得到焦磷酸氧锆的比表面积为 $180.7\text{ m}^2/\text{g}$ 。



(a)——微孔孔径分布(Pore size distribution of microporous),
(b)——中孔孔径分布(Pore size distribution of mesoporous)

图 7 焦磷酸氧锆的孔径分布图

Fig. 7 Pore size distribution of zirconyl pyrophosphate

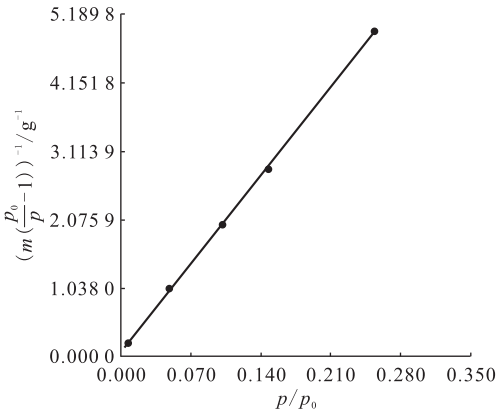


图 8 焦磷酸氧锆比表面积测试图
Fig. 8 Specific area test pattern
of zirconyl pyrophosphate

3 结 论

(1) 不同条件下制备的焦磷酸氧锆对放射性铯的吸附率相差不大。

(2) X 射线衍射分析以及扫描照片和电镜照片表明,焦磷酸氧锆为无定型物质;孔径分布图表明焦磷酸氧锆的最可几孔径约为 1.5 nm;焦磷酸氧锆的比表面积为 180.7 m²/g;红外光谱分析表明了焦磷酸氧锆的 O—P—O 和 Zr—O 等化学键的存在;经 X 荧光分析,再根据电中性法则和热重分析,得出焦磷酸氧锆的化学式为 [3ZrO · 2HP₂O₇]_n · 8.6nH₂O;经差热和热重分析可知,焦磷酸氧锆具有良好的热稳定性。

致谢:本研究得到中国原子能科学研究院放射化学研究所 31 室六组同志的大力支持,特此表示感谢。

参考文献:

[1] Kastenberg M E, Newman C D. A Cost/Risk Framework for Evaluation of Nuclear Waste Management Strategies[J]. Nucl Tech, 1992, 97: 241-251.
[2] 李寿枬. 高放废液的嬗变处置与不产生长寿命高放废物的先进核能系统[J]. 核科学与工程, 1996, 16 (3):269-283;1996,16(4):346-359.

[3] 刘秉仁,焦荣洲,何向明,等. 分离法处理高放废液全流程热实验系统的建立与实验运行[J]. 核科学与工程, 1997, 17(4):372-376.
[4] 韩宾兵,吴秋林,曹东华,等. 高放废液分离技术:全分离流程的物性研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1998, 38(7):21-23.
[5] 朱永贍. 十年来强放废液中锕系元素去除的进展[J]. 核科学与放射化学, 1989, 11(4):212-222.
[6] Schulz W W, Bray L A. Solvent Extraction Recovery of Byproduce Cs⁺ and Sr²⁺ From HNO₃ Solutions; a Technology Review and Assessment[J]. Sep Sci Technol, 1987, 22(2&3): 191-214.
[7] Vanura P, Makrlik E. Extraction of Cesium by a Nitrobenzene Solution of Sodium Bis-1, 2-Dicarbolylcobaltate in the Presence of 15-crown-5[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1999, 241(2): 369-372.
[8] 杨群,韩延德,刘大鸣. 冠醚-HSbCl₆ 加合物萃取模拟高放废液中 Cs⁺ 的研究[J]. 工业水处理, 1997, 17 (1):31-38.
[9] 翁皓珉,刘正浩,史英. 利用无机离子交换剂从碱性澄清液中除去¹³⁷Cs 和⁹⁰Sr 的研究[J]. 北京师范大学学报, 1985(4):55-58.
[10] Lukac P, Hlozek P, Foldesova M. Sorption Ability of Chemically Treated Clinoptilolites With Regard to Cobalt and Cesium[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1992, 164(4): 241-246.
[11] Sylvester P, Clearfield A. The Removal of Strontium and Cesium From Simulated Hanford Groundwater Using Inorganic Ion Exchange Materials[J]. Solvent Extra Ion Exch, 1998, 16(6): 1 527-1 539.
[12] 王秋萍,宋崇立,姜长印,等. 除 Cs 用无机离子交换剂的筛选[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(3):225-233.
[13] 林灿生,朱国辉,平佩贞. 以¹³⁷Cs 为监测体的放化法测定核燃料的燃耗[J]. 核化学与放射化学, 1983, 5 (3):233-242.
[14] Bortun A I, Bortun L N, Khaiankov S A, et al. Modified Titanium Phosphates as Cesium Selective Ion Exchange[J]. Solvent Extra Ion Exch, 1997, 15(5): 895-907.
[15] 张惠源,王淑兰,王榕树,等. 从高放废液中提取铯的新型环境材料[J]. 物理化学学报, 2000, 16(10): 952-955.