

硅基阴离子交换剂吸附 Tc(VII)

孔彦荣, 贾永芬, 李辉波, 王孝荣, 王 辉, 娄海林

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 主要研究了硅基阴离子交换剂(以下简称 SiR₄N)在硝酸溶液中对 Tc(VII)的吸附行为及其影响因素。结果表明,在 0.50 mol/L HNO₃ 介质中, SiR₄N 对 Tc(VII)的吸附分配系数为 370 mL/g, 吸附平衡时间为 35 min; 机理研究表明, Tc(VII)主要以 TcO₄⁻ 阴离子的形式被 SiR₄N 吸附; SiR₄N 对 Tc(VII)的吸附等温线基本符合 Langmuir 吸附等温线, 属单分子层吸附, 吸附热为 -18.48 kJ/mol; 在 0.50 mol/L HNO₃ 介质中 SiR₄N 对 Tc(VII)的静态饱和吸附量为 0.30 mmol/g(干)。

关键词: Tc(VII); SiR₄N; 阴离子交换; 硝酸

中图分类号: O647.316 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)06-0359-05

doi: 10.7538/hhx.2013.35.06.0359

Adsorption of Tc(VII) From Nitric Acid Medium by Silica-Based Anion Exchanger

KONG Yan-rong, JIA Yong-fen, LI Hui-bo, WANG Xiao-rong, WANG Hui, LOU Hai-lin

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The adsorption of Tc(VII) and its mechanism by the silica-based anion exchanger (SiR₄N) were investigated in the aqueous solution of nitric acid. It is found that the adsorption mechanism of Tc(VII) on SiR₄N accords with Langmuir isotherm, which means a monolayer adsorption. According to Clausius-Claperon equation, the adsorption heat ΔH is estimated to be -18.48 kJ/mol. When the concentration of nitric acid is 0.50 mol/L, the saturated adsorption of Tc(VII) on dry SiR₄N reaches 0.30 mmol/g at 25 °C.

Key words: Tc(VII); SiR₄N; anion exchange; nitric acid solution

钨主要是由反应堆中铀热中子诱发裂变产生的人工放射性元素,其中⁹⁹Tc是具有较高裂变产额(6.13%)、长寿命($T_{1/2} = 2.13 \times 10^5$ a)的裂变产物之一^[1]。后处理工艺流程中,⁹⁹Tc主要流向酸性放射性废液中。⁹⁹Tc的地球化学活性和生物转移性都比较大,对未来生态环境会产生影响,因此在进一步处置放射性废液之前把⁹⁹Tc分离出来具有重要意义。另外,金属钨及其与钼的合金

在低温下是超导体^[2],⁹⁹Tc也可用于制备低中子 β 放射源^[3]。因此回收利用钨,既可以节约资源,也有利于废液的进一步处置。

离子交换法在放射性微量元素分离提取中应用较为广泛,其主要优点如下:(1)分离高效和选择性好;(2)设备及操作简单;(3)溶液使用量少。国外应用离子交换法从放射性碱性废液上清液中提取钨的报道很多,但是关于离子交换法从

酸性放射性废液中提取铈的报道却很少,根据相关文献报道阴离子交换剂能实现从硝酸溶液体系中吸附分离 Tc(VII)^[4-5]。

常用的离子交换材料以有机聚合物为骨架,其辐照性能差,形状和大小受溶剂温度、压力等影响较大,限制了大规模应用。而研制的新型分离材料——硅基季铵化分离材料(SiR₄N)^[6],其突出优点是机械强度高、辐照稳定性好,且辐照产物基本为无机物质,是一种适用于放射性微量元素分离的较好材料。该材料能否从硝酸介质中吸附铈目前尚未见文献报道。

本工作拟研究 SiR₄N 在硝酸体系中对铈的吸附机理及影响因素,以确定 SiR₄N 对铈的最佳吸附条件。

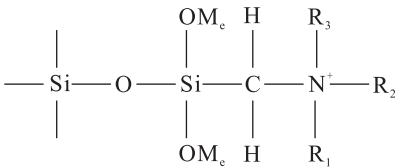
1 实验部分

1.1 实验仪器及设备

KSY-12-12 型箱式高温炉,天津中一有限公司;LS-6000 低本底液体闪烁仪,美国 Bechman 公司。

1.2 实验试剂及材料

硅基季铵化分离材料(简称 SiR₄N)^[6]结构式如下:



粒度 0.015~0.025 cm,自制;高铈酸铵,美国橡树岭国家实验室;氯甲基三甲氧基硅烷(简称 MTMS)、三正辛胺、1,4-二氧六环等试剂均为分析纯,北京化学试剂公司。

1.3 实验及分析方法

1.3.1 分离材料预处理 用去离子水浸泡 SiR₄N 24 h,然后依次用 1.0 mol/L HCl 和 1.0 mol/L NaOH 洗涤 1 次(在酸碱洗涤之间和之后用去离子水洗至中性),最后采用 1.0 mol/L HNO₃ 把 SiR₄N 转化为硝酸型,并用去离子水洗至中性,于 80 °C 真空干燥箱干燥至恒重。

1.3.2 实验方法 静态实验在离心管中进行。称取一定量预处理后 SiR₄N,加入 0.5 mol/L 硝酸浸泡 24 h,加入高铈酸铵溶液,恒温静置吸附至平衡,取样用液体闪烁谱仪测 Tc(VII)的计数,按式(1—3)计算吸附分配系数 K_d、吸附率 E 和静态吸附量 Q_e。

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)V_0}{mc_e} \quad (1)$$

$$E = \frac{(c_0V_0 - c_nV_n - \sum_{n=1}^i c_nV)}{c_0V_0} \times 100\% \quad (2)$$

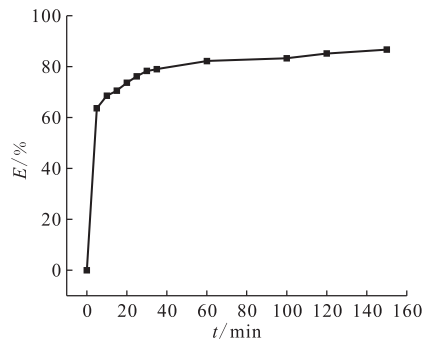
$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V_e}{m} \quad (3)$$

式中:c₀,起始溶液中被吸附离子浓度,mmol/L;c_e,吸附平衡时溶液中被吸附离子浓度,mmol/L;V₀,起始溶液体积,mL;V_e,吸附平衡时溶液体积,mL;c_n,t时刻溶液中被吸附离子浓度;V_n,t时刻溶液的体积,mL;V,每次取样体积,mL;n,取样次数;m,树脂质量,g。

2 结果和讨论

2.1 吸附平衡时间的测定

实验体系硝酸浓度为 0.50 mol/L,恒温(25±1) °C 静态吸附,每隔一定时间取上清液测量其浓度,根据公式(2)计算吸附率 E。SiR₄N 对 Tc(VII)的吸附率随时间变化的吸附平衡曲线示于图 1。图 1 表明,当吸附 35 min 后,SiR₄N 对铈的吸附率趋于不变,认为达到静态吸附平衡。



$\rho(\text{Tc(VII)}) = 3.08 \text{ mg/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$,
 $m(\text{SiR}_4\text{N}) = 20 \text{ mg}$

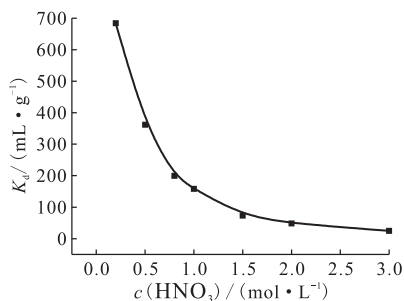
图 1 SiR₄N 对 Tc(VII)的吸附平衡曲线

Fig. 1 Adsorption equilibrium curve for Tc(VII) on SiR₄N

2.2 HNO₃ 浓度对吸附 Tc(VII)的影响

配制一系列 HNO₃ 浓度不同的 NH₄TcO₄ 溶液,在恒温(25±1) °C 下静态吸附平衡后取样分析,然后根据公式(1)计算吸附分配系数 K_d。HNO₃ 浓度对 SiR₄N 吸附 Tc(VII)的影响示于图 2。图 2 曲线表明:Tc(VII)的吸附分配系数受硝酸浓度的影响比较大;随着溶液中硝酸浓度的增加,由于 NO₃⁻ 离子的吸附竞争,SiR₄N 对 Tc(VII)的吸附分配系数下降;在 c(HNO₃)=0.2~1.0 mol/L,随着硝酸浓度的增加,Tc(VII)的吸附分配系数急剧下降;当 c(HNO₃)=

0.50 mol/L 时, SiR₄N 对 Tc(VII) 的吸附分配系数为 370 mL/g, 当 $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 时, SiR₄N 对 Tc(VII) 的吸附分配系数为 160 mL/g, 当 $c(\text{HNO}_3) > 1.0 \text{ mol/L}$ 时, 随着硝酸浓度增加, Tc(VII) 的吸附分配系数缓慢降低, 硝酸浓度增加到 2.0 mol/L 时, SiR₄N 对 Tc(VII) 的吸附分配系数只有 48 mL/g。



$\rho(\text{Tc(VII)}) = 2.98 \text{ mg/L}$, $m(\text{SiR}_4\text{N}) = 20 \text{ mg}$

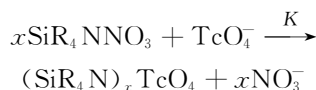
图 2 HNO₃ 浓度对 SiR₄N 吸附 Tc(VII) 的影响

Fig. 2 Effect of the HNO₃ concentration on the adsorption of Tc(VII)

2.3 SiR₄N 吸附 Tc(VII) 的机理

为了探讨 SiR₄N 在硝酸溶液中对 Tc(VII) 的

吸附机理, 在研究过程中, 假设 SiR₄N 在硝酸溶液中对 Tc(VII) 的吸附反应式为:



离子交换表观平衡常数:

$$K = \frac{n((\text{SiR}_4\text{N})_x\text{TcO}_4)}{n(\text{TcO}_4^-) \cdot n^x(\text{SiR}_4\text{N}^+)} \quad (4)$$

根据分配比的定义:

$$D = \frac{n((\text{SiR}_4\text{N})_x\text{TcO}_4)}{n(\text{TcO}_4^-)} \quad (5)$$

$$K = \frac{D}{n^x(\text{SiR}_4\text{N}^+)} \quad (6)$$

$$\lg D = \lg K + x \lg n(\text{SiR}_4\text{N}^+) \quad (7)$$

式中: K 为表观平衡常数; D 为分配比; x 为配位比; $n(\text{SiR}_4\text{N}^+)$ 为树脂功能基含量(以树脂含氮量计量), mmol。

实验方法: 准确称取 20、40、60、80、100 mg 五份 SiR₄N, 吸附体系为 0.50 mol/L 硝酸溶液, 恒温(25±1) °C 下进行静态吸附至平衡, 取样分析, 测定吸附平衡时溶液中锝的质量浓度 ρ_e , 实验及计算结果列于表 1。

表 1 功能基含量与分配比 D 的关系

Table 1 Relationship between the functional group content and the distribution ratio D

$m(\text{SiR}_4\text{N})/\text{mg}$	$\rho_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	D	$\lg D$	$n(\text{SiR}_4\text{N}^+)/\text{mmol}$	$\lg [n(\text{SiR}_4\text{N}^+)/\text{mmol}]$
20	0.58	4.23	0.63	0.008	-2.09
40	0.30	9.21	0.96	0.016	-1.80
60	0.20	14.08	1.15	0.024	-1.62
80	0.15	19.41	1.29	0.032	-1.49
100	0.12	24.40	1.39	0.040	-1.40

以 $\lg D$ 为纵坐标, $\lg n(\text{SiR}_4\text{N}^+)$ 为横坐标作图, 结果示于图 3。由图 3 知二者之间为一直线, 线性拟合得方程式:

$$\lg D = 2.93 + 1.1 \lg n(\text{SiR}_4\text{N}^+) \quad (8)$$

由直线斜率可得 $x = 1.1$, 接近 1, 由此可推测认为锝主要以 TcO_4^- 阴离子的形式被 SiR₄N 吸附, 1 个 TcO_4^- 与 1 个 SiR₄N 的功能团相结合。

2.4 NO₃⁻ 浓度的影响

前面研究表明硝酸浓度会对锝的吸附产生重要影响, 下面考察相同酸度下硝酸根浓度对锝吸附的影响。图 4 为 $c(\text{H}^+) = 0.5 \text{ mol/L}$ 时硝酸根浓度对 SiR₄N 吸附 Tc(VII) 的影响。从图 4 可以看出, H^+ 浓度一定时, 随着硝酸根浓度的增加, SiR₄N 对 Tc(VII) 的吸附分配系数逐渐降低, 当硝酸根浓度为 4 mol/L 时, SiR₄N 几乎不吸附锝, 而

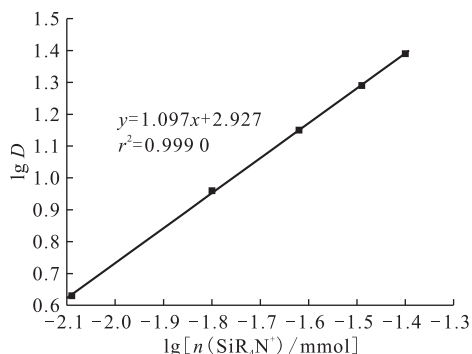
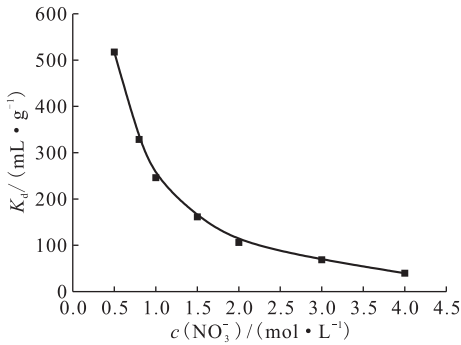


图 3 $\lg D$ 和 $\lg n(\text{SiR}_4\text{N}^+)$ 的关系曲线

Fig. 3 Relationship between $\lg D$ and $\lg n(\text{SiR}_4\text{N}^+)$

硝酸根浓度小于 1 mol/L 时, SiR₄N 对 Tc(VII) 的吸附分配系数大于 245 mL/g。由此说明: 当放射

性废液脱硝至 H^+ 浓度小于 1 mol/L 、硝酸根浓度小于 1 mol/L 时, SiR_4N 可以从中、低放废液中吸附 $Tc(VII)$ 。



$c(H^+) = 0.5 \text{ mol/L}$, $\rho(Tc(VII)) = 4.31 \text{ mg/L}$,
 $m(SiR_4N) = 20 \text{ mg}$

图 4 NO_3^- 浓度对 SiR_4N 吸附 $Tc(VII)$ 的影响
Fig. 4 Effect of NO_3^- concentration on distribution coefficient K_d

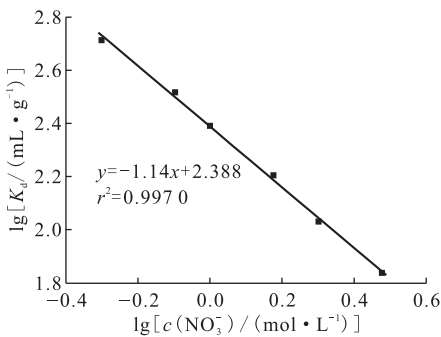
根据式(7),在温度和硅基季铵分离材料质量一定的情况下,则 $M = \lg K + x \lg c(SiR_4NNO_3)$ 为常数,则式(7)可写成:

$$\lg K_d = -x \lg c(NO_3^-) + M \quad (9)$$

以 $\lg c(NO_3^-)$ 为横坐标, $\lg K_d$ 为纵坐标作图,结果示于图 5,其拟合方程式为:

$$\lg K_d = -1.14 \lg c(NO_3^-) + 2.38 \quad (10)$$

由拟合方程得直线斜率 -1.14 , 接近于 -1 , 即 1 个 TcO_4^- 替代硅基季铵材料上的 1 个 NO_3^- 。



$c(H^+) = 0.5 \text{ mol/L}$

图 5 $\lg c(NO_3^-)$ 和 $\lg K_d$ 关系曲线

Fig. 5 Relationship between $\lg c(NO_3^-)$ and $\lg K_d$

由 NO_3^- 浓度对 SiR_4N 吸附 $Tc(VII)$ 的影响得到的实验数据(见图 4)和 HNO_3 浓度对 SiR_4N 吸附 $Tc(VII)$ 的影响的实验数据(见图 2)进行对

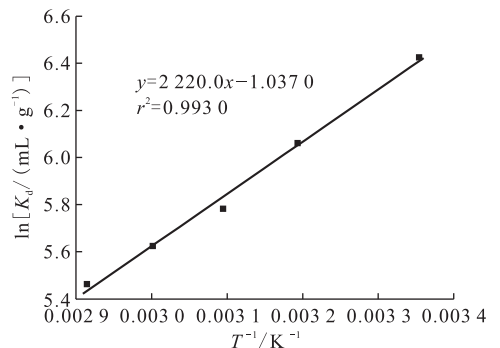
比可知, NO_3^- 浓度相同时, H^+ 浓度越高, 吸附分配系数越低。原因是: 在含有硝酸的高锝酸铵溶液中, 发生离子交换平衡反应的同时, 还存在高锝酸的电离平衡反应, 其反应式: $HTcO_4 \rightleftharpoons TcO_4^- + H^+$ 。当 NO_3^- 浓度一定时, 增加 H^+ 浓度, 平衡向左进行, 造成与硅基季铵基团发生交换的 TcO_4^- 减少, 即吸附在硅基季铵材料上的 TcO_4^- 减少, 吸附分配系数降低。

2.5 $Tc(VII)$ 在 SiR_4N 上吸附热的测定

根据 Gibbs-Helmholtz 方程^[7] 做图可以确定 $Tc(VII)$ 在 SiR_4N 上的吸附热, 其积分形式如下:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (11)$$

式中 B 为常数。根据实验在相同酸度、不同温度下得到的分配系数值, 以 $\ln K_d$ 为纵坐标、 T^{-1} 为横坐标作图, 结果示于图 6。由图 6 所示直线斜率可求得 $Tc(VII)$ 在 SiR_4N 上的吸附热, 即 $\Delta H = -18.48 \text{ kJ/mol}$, 说明 $Tc(VII)$ 在 SiR_4N 上发生的离子交换反应是放热反应。李辉波等^[6] 研究推测 SiR_4N 对 $Pu(IV)$ 吸附是放热反应的可能原因是由于材料表面溶剂化层比较薄, 交换离子吸附到交换剂的过程中所消耗的能量小于其吸附时放出的能量, 与 $Tc(VII)$ 在 SiR_4N 上发生离子交换反应是放热反应的原因类似。



$c(HNO_3) = 0.5 \text{ mol/L}$, $m(SiR_4N) = 20 \text{ mg}$

图 6 $\ln K_d$ 与 T^{-1} 关系曲线

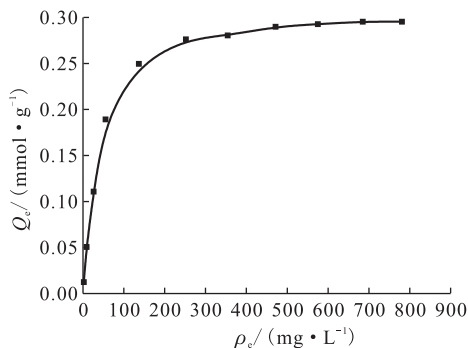
Fig. 6 Dependence of $\ln K_d$ on T^{-1}

温度低有利于反应的进行, 因此除温度影响外所有静态实验选择温度为 $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 。

2.6 SiR_4N 吸附 $Tc(VII)$ 饱和容量及吸附等温线的测定

根据公式(3)计算 Q_c , 平衡吸附量与溶液中 $Tc(VII)$ 浓度的关系示于图 7。由图 7 可知, 在

0.50 mol/L 的硝酸溶液中,当溶液中锝质量浓度小于 300 mg/L 时,随着溶液中锝浓度的增加, SiR₄N 对锝的平衡吸附量急剧增加;当溶液中锝质量浓度大于 300 mg/L 时,随着溶液中锝浓度的增加,平衡吸附量趋于不变。SiR₄N 对锝的饱和吸附量是 0.30 mmol/g(干)。



$c(\text{HNO}_3) = 0.50 \text{ mol/L}$, $m(\text{SiR}_4\text{N}) = 20 \text{ mg}$

图 7 Tc(VII) 在 SiR₄N 上的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of Tc(VII) on SiR₄N

对于液固吸附体系,Langmuir 吸附等温式可写成:

$$Q_e = \frac{Q_m K_a \rho_e}{1 + K_a \rho_e} \quad (12)$$

式中: Q_m 、 K_a 在理想状态下均是常数, Q_m , 饱和吸附量; Q_e , 平衡吸附量。

此方程可写成直线方程形式:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_a \rho_e} \quad (13)$$

根据上式以 Q_e^{-1} 为纵坐标、 ρ_e^{-1} 为横坐标做图,结果示于图 8。由图 8 可知,当 Tc(VII) 的浓度较低时,实验数据经 Langmuir 吸附等温式拟合后,吸附量和吸附浓度成正比,在等温线上得到的是一条直线,拟合系数为 $r = 0.9995$,拟合方程为 $Q_e^{-1} = 2.83 + 163.87\rho_e^{-1}$ 。

当吸附浓度足够大时吸附达饱和状态,吸附量达到最大值,在等温线上表现为水平阶段。以上现象说明当 Tc(VII) 浓度较低时,等温线基本符合 Langmuir 吸附等温线,因此可认为 Tc(VII) 在 SiR₄N 上的吸附是单分子层吸附。

3 结 论

(1) 硝酸浓度为 0.50 mol/L 时, SiR₄N 对 Tc(VII) 吸附分配系数为 370 mL/g, 吸附平衡时间是

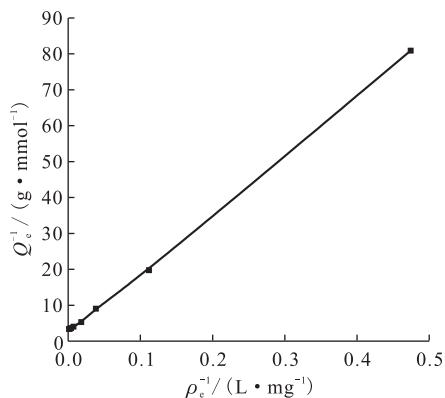


图 8 Langmuir 吸附等温线

Fig. 8 Langmuir fitting line

35 min; 硝酸根浓度影响表明, H^+ 浓度相同时, NO_3^- 浓度越高, SiR₄N 对 Tc(VII) 吸附分配系数越低。

(2) SiR₄N 对 Tc(VII) 的吸附等温线基本符合 Langmuir 吸附等温线, 吸附热为 -18.48 kJ/mol , Tc(VII) 以 TcO_4^- 阴离子的形式被吸附, 与 SiR₄N 的结合比为 1:1; 在 0.50 mol/L 硝酸介质中, SiR₄N 对 Tc(VII) 的饱和吸附量是 0.30 mmol/g(干)。

参考文献:

- [1] Bonnesen P V, Moyer B A, Presley D J, et al. Alkaline-Side Extraction of Technetium From Tank Waste Using Crown Ethers and Other Extractants[J]. Chem Anal Sci Division, 1996: 1-88.
- [2] F. P. 罗伯茨等. 裂片元素[M]. 北京: 原子能出版社, 1987: 235-249.
- [3] 212 科技图书馆编译. 锝及其分析[R]. 绵阳: 212 科技图书馆, 1973: 38-42.
- [4] Moo Y S, Chang H L, Sun H H, et al. Separation and Determination of Technetium-99 in Spent PWR Nuclear Fuels[J]. Bull Korean Chem Soc, 2003, 24 (11): 1 686-1 688.
- [5] Zilberman B Ya, Pokhitonov Yu A, Kirshin M Yu, et al. Prospects for Development of a Process for Recovering Technetium From Spent Fuel of Nuclear Power Plants[J]. Radiochem, 2007, 49(2): 156-161.
- [6] 李辉波, 叶国安, 王孝荣, 等. 硅基季铵化分离材料对 Pu(IV) 的吸附性能及机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(2): 65-69.
- [7] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(下册)[M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 362.