

新型铯选择性吸附剂的合成及性能

游新锋, 张振涛

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:在金属镍粉表面原位合成了与金属基体紧密结合的亚铁氰化镍钾(KNiFC/Ni)吸附剂。经分析,其表面为面心立方晶系的亚铁氰化镍钾(KNiFC),厚度约为 40~80 nm,晶格参数为 0.996 0 nm,化学组成可表示为 $K_{1.4}Ni_{1.3}Fe(CN)_6$ 。结果表明:该吸附剂不水解,对 ^{137}Cs 具有较高的吸附容量,非常快的吸附速率,很高的选择性, Cs 的吸附分配系数(K_d)可达 10^5 mL/g,即使在 1.0 mol/L $NaNO_3$ 溶液中, K_d 值也大于 10^3 mL/g;该吸附剂吸附 ^{137}Cs 为典型的离子交换机制, NH_4^+ 由于具有和 Cs^+ 相近的离子半径所以竞争最为强烈。本吸附剂有望用于含铯废液的处理及 ^{137}Cs 的分离或提取。

关键词:亚铁氰化镍钾; ^{137}Cs ;离子交换;选择性吸附

中图分类号:TL941 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2014)03-0140-09

doi:10.7538/hhx.2014.36.03.0140

Fabrication of a Novel Selective Adsorbent for Cesium and Its Performance Research

YOU Xin-feng, ZHANG Zhen-tao

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: A novel inorganic selective adsorbent for cesium, potassium nickel hexacyanoferrate (KNiFC/Ni) based on the surface of nickel matrix, was synthesized in site by a simple water chemical method. Its surface chemical composition is $K_{1.4}Ni_{1.3}Fe(CN)_6$ determined by X-ray photoelectron spectrometry (XPS), and the crystalline structure of KNiFC is face-centered lattice with $a=0.996$ 0 nm determined by the X-ray diffractometry (XRD), and its thick is about 40-80 nm. The adsorbent is stable in aqueous media. It has high adsorption capacity, rapid adsorption kinetics and high selectivity for Cs^+ . The distribution coefficient (K_d) for ^{137}Cs is up to 10^5 mL/g, and even in the 1.0 mol/L $NaNO_3$ solution, it is still over 10^3 mL/g. It is found that the adsorbent for ^{137}Cs is typical ion-exchange mechanism. Because NH_4^+ ion radius is close to Cs^+ , NH_4^+ has the strongest competition as compared to Na^+ , Sr^{2+} , and H^+ . The adsorbent is promising for ^{137}Cs separation and treatment of ^{137}Cs liquid waste.

Key words: potassium nickel hexacyanoferrate; ^{137}Cs ; ion-exchange; selective adsorption

^{137}Cs 裂变产额高,半衰期长(30.17 a), γ 射线能量适中,广泛存在于各种放射性废液中,具有中等放射性毒性、易进入环境等特点。因此,必须对其进行妥善的处理。由于离子交换树脂具有较高的交换容量,目前 ^{137}Cs 废液主要采用离子交换树脂处理。但离子交换树脂耐辐照性差、选择性差,废树脂固化困难等。相对而言,无机离子交换剂具有耐辐照、固化包容量高等优点,所以用无机吸附剂处理放射性废液成了近年来研究的热点。目前铯的无机离子交换剂可大致分为:过渡金属亚铁氰化物、杂多酸盐、锆的磷酸盐、硅钛化合物、铝硅酸盐及其复合材料等^[1-10],其中亚铁氰化物类吸附剂对铯的选择性最好,适用于较高的酸度和盐度的含铯放射性废液的处理^[2-7]。前人曾对几乎所有的过渡金属亚铁氰化物进行了研究,结果发现,Cu、Co、Fe、Ni及Zn的亚铁氰化物对Cs具有很高的选择性,并且给出了这些过渡金属氰化物对金属离子的亲和顺序及亲和能力: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ \geq \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ^[2-6]。但这些合成吸附剂大多易水解、固相流失严重,应用困难。为此研究人员相继开发了溶胶-凝胶技术、多孔支撑体技术和有机物粘接技术等造粒,并取得了一定的成绩。如美国专利 WO2008002282 提供的 $\text{SiO}_2\text{-KCoFC}$ 吸附剂是将 CoCl_2 溶液浸泡于多孔二氧化硅中,然后再逐渐加入亚铁氰化钾在二氧化硅孔道和表面形成 KCoFC ^[7],该技术是典型的多孔支撑体技术,类似的还可以采用沸石活性炭等支撑体进行表面反应制备。1993年,美国橡树岭实验室为处理高放废液用溶胶-凝胶法^[9]开发了以二氧化钛水合物为基体的 NaCoCF/KCoCF 复合离子交换剂及相应的磷酸盐形式的复合微球交换剂,该吸附剂可在 $\text{pH}=1\sim 10$ 的范围内使用,但是Cs吸附交换过程非常缓慢。芬兰开发了一种Cs-Treat无机离子交换剂^[11],以聚丙烯腈为粘结剂,活性成分为 KCoFeCN ,其操作 $\text{pH}=1\sim 13$,最高分配系数可达 10^6 mL/g,典型的分配系数为 $10^4\sim 10^5$ mL/g,并用该吸附剂处理核电废水蒸发浓缩液,对 ^{137}Cs 的去污因子约为2000,处理后的 ^{137}Cs 比活度约为150 Bq/L。虽然上述造粒技术解决了亚铁氰化物颗粒太细的问题,但仍存在水溶液中亚铁氰化物水解的问题。本工作拟合成一种不易水解、选择性高的无机吸附材料,希望为含铯废液的处理提供一种新的选择。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

采用日本电子公司 (TEOL company) JSM6360LV 型高分辨冷场发射扫描电镜对样品进行表面形貌和断层扫描。用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB 250 型电子能谱仪对样品进行表面组分分析 (XPS)。用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 分析其晶体结构。

JJ-1BA 型恒速搅拌器,转速精度大于1%,江苏荣华仪器有限公司;NaI(Tl) γ 谱仪,探头表面对 ^{137}Cs 667.6 keV γ 的探测效率为5.2%,北京核仪器厂;X-Series II 型电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS),美国 ThermoFisher Scientific 公司。

实验所用化学试剂均为市售分析纯; ^{137}Cs 为放化纯 CsCl 水溶液,中国同位素公司生产。

1.2 KNiFC/Ni 的合成

准确称取一定量 Ni 粉和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 去离子水将 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解完全。然后,在 $(95\pm 5)^\circ\text{C}$ 水浴下缓慢滴加 2 mL 2.4 mol/L 的 HCl,搅拌反应 30 min,之后室温静置约 30 min。然后,用去离子水洗涤沉淀,直到洗涤液澄清透明,且 pH 基本不变为止。最后将沉淀置于 110°C 烘箱中恒温干燥 24 h,得到固体粉末用磁分离的方法将具有磁性的颗粒收集便得到目标产物 KNiFC/Ni。

为了合成对铯具有高分配系数的 KNiFC/Ni,研究了搅拌速度、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度、反应时间、KCl 浓度、Ni 粉及其粒度的影响,并根据 K_d 值的大小,确定出了最佳合成条件,并对在最佳合成条件下制备的吸附剂进行了表征和性能测试。

1.3 吸附容量的测定

准确称取 0.05 g 吸附剂于 15 mL 的离心管内,然后,向其中加入 5 mL 不同浓度的铯溶液,振荡约 2 min,静置 4 h;接着在 4 000 r/min 下离心 15 min;取上清液用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定溶液中铯的浓度,根据公式(1)计算出吸附量 q ,作吸附量 q 对平衡浓度 c 的等温吸附曲线。根据 Langmuir 公式(2)拟合,求出吸附剂的饱和容量 Q 。

Cs 在固相吸附剂上的平衡吸附量 q (mmol/g) 通过下式计算:

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad (1)$$

其中: c_0 , 溶液中 Cs 的初始浓度, mmol/L; c , 溶液中 Cs 的平衡浓度, mmol/L; V , 吸附液的体积, L; m , 吸附剂的质量, g。

Langmuier 吸附公式:

$$q = \frac{QKc}{1 + Kc} \quad (2)$$

其中: Q , 吸附剂的理论饱和吸附容量, mmol/g; K , 该温度下的吸附常数。

1.4 静态法

吸附分配系数 (K_d) 表示吸附平衡时吸附质在两相间的平衡浓度之比, 其表达式如式 (3) 所示。为了评价 KNiFC/Ni 吸附剂对 Cs 的吸附性能, 采用静态法测定其 K_d 值: 准确称取 0.05 g 吸附剂于 15 mL 的聚乙烯离心管内, 加入不同 pH、含不同阳离子的 ^{137}Cs 溶液 5 mL, 振荡 1~2 min, 静置吸附 4 h。然后在 4 000 r/min 下离心 15 min, 取上清液 1 mL 在 NaI(Tl) γ 谱仪上测量, 求出 K_d 值。实验中所用 ^{137}Cs 溶液的活度浓度约为 2.0×10^4 Bq/L, 使用前用 NaI(Tl) γ 谱仪准确测定其活度浓度 (或计数率)。

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

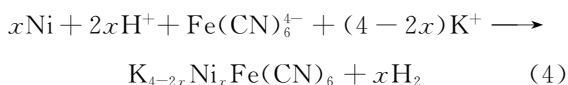
其中: C_0 , ^{137}Cs 的初始活度浓度, Bq/L; C_t , 吸附平衡后 ^{137}Cs 的活度浓度, Bq/L; V , 吸附溶液的体积, mL; m , 吸附剂的质量, g。

2 结果和讨论

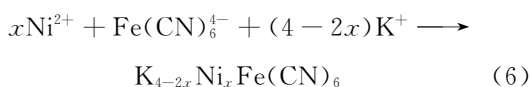
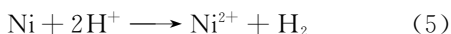
2.1 KNiFC/Ni 的合成

该合成过程涉及的离子反应式有:

主反应



副反应



该合成过程涉及一个表面反应, 整个反应历程为氧化-扩散-络合。首先, 盐酸与 Ni 粉表面接触, 在 Ni 粉本体表面反应破坏镍金属键, 形成镍离子 (非自由离子)。溶液中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 K^+ 从溶液本体穿过扩散层到达 Ni 粉表面, 与还未完全脱离的镍离子快速络合, 在 Ni 粉表面形成亚铁氰化镍钾 $\text{K}_{4-2x}\text{Ni}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($x = 1 \sim 2$) 吸附核

心, 图 1 为反应过程示意图。同时溶液中还会发生反应 (5) 和 (6), 镍粉会被氧化形成自由 Ni^{2+} 进入溶液, 而在溶液本体形成亚铁氰化物沉淀。为了尽量在镍粉表面原位合成亚铁氰化镍钾, 而不是在溶液本体中形成沉淀, 要合理控制反应条件, 使得 H^+ 和镍粉的反应不能太快。否则, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 K^+ 还未扩散至其表面, 镍已经完全脱离了基体形成自由的 Ni^{2+} , 那么, 便会在溶液中形成大量的沉淀, 而不形成与 Ni 结合紧密的吸附剂。由于 KNiFC/Ni 具有磁性, 而亚铁氰化镍钾沉淀没有磁性, 因此, 可将最后干燥后的产品采用磁分离的方法得到目标产物 KNiFC/Ni。

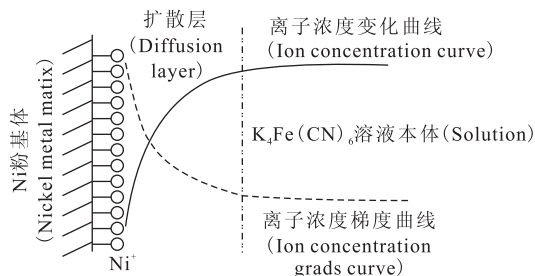
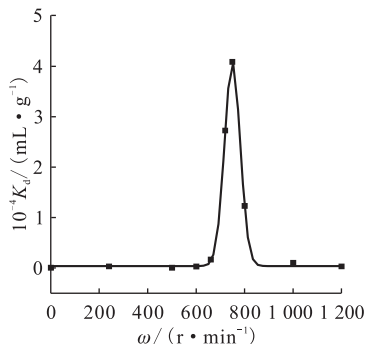


图 1 KNiFC/Ni 吸附剂合成示意图

Fig. 1 Synthesis schematic diagram of KNiFC/Ni adsorbent

图 2—7 分别为搅拌速度 (ω)、亚铁氰化钾浓度、反应时间 (t)、氯化钾浓度、不同镍粉和镍粉粒度 (D) 等条件对合成的吸附剂吸附 Cs 的吸附分配系数的影响曲线。从图 2 和 3 可知, 搅拌速度和亚铁氰化钾的浓度对 K_d 有很大的影响。这是因为该合成反应为表面反应, 搅拌改变了溶液中



$m(\text{KNiFC}/\text{Ni}) = 0.1 \text{ g}$,

10 mL $C(^{137}\text{Cs}) = 2.0 \times 10^4 \text{ Bq/L}$

水溶液 (Water solution) (下同 (The same below))

图 2 搅拌速度对 K_d 值的影响

Fig. 2 Influence of stirring rate on the K_d value

离子扩散的路径和进程。搅拌速度增大,扩散层厚度减小,成核离子的扩散速度增大,因此,表面形成 KNiFC/Ni 增多 K_d 增大。另一方面,搅拌对材料表面有一定的冲洗作用,当扩散层厚度达到极限值后,冲洗作用显著;随着搅拌速度的增大,表面结晶成核几率和速度降低;同时,由于 H_3O^+ 、 K^+ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的离子本身电性、电荷和离子大小的差异,搅拌对扩散影响的程度不同,因此对反应进程有很大的影响, K_d 值变化会很大。 K^+ 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 为成核离子,其浓度大小直接影响产物组成,化学组成不同的产物其 K_d 值有很大的差异,当搅拌速度为 750 r/min,亚铁氰化钾浓度为 0.09 mol/L 时形成了高 K_d 值 (4.0×10^4 mL/g) 的产物。由图 4 可知,反应时间主要影响反应程度,随着反应时间增加,得到的 KNiFC/Ni 越多, K_d 值越大。但该反应为扩散控制,化学反应速度非常快,因此,反应一旦开始,很快接近平衡, K_d 值缓慢增大。反应到一定程度, Ni 粉表面的反应核心越来越少,但搅拌对表面不断冲洗,KNiFC 开始减少。因此,随着反应时间的增加, K_d 值先增大后减小。在 20、40 min 时 K_d 值分别为 7.5×10^4 、 1.0×10^5 mL/g,因此,反应时间为 20~40 min 较为合适。从图 5 可知, K^+ 浓度的变化对 K_d 值的影响不大。在没有添加 KCl 时,该溶液中的 K^+ 与 $Fe(CN)_6^{4-}$ 的物质的量的比为 4 : 1。亚铁氰化钾本身提供的 K^+ 浓度已经满足形成 KNiFC/Ni 吸附剂所需的配比,所以,增加 K^+ 的浓度也不会影响 K_d 值。从图 6 可知,用不同生产工艺的镍粉合成的吸附剂 K_d 值

有一定的差异,这主要与其表面存在不同的薄层结构有关,一旦外层薄膜结构破坏掉,差异基本上消除,因此差异不大。由图 7 可知,随着镍粉直径的减小, K_d 值却不断增大,且在 60 μ m 时突然增大,之后基本成线性缓慢增大。

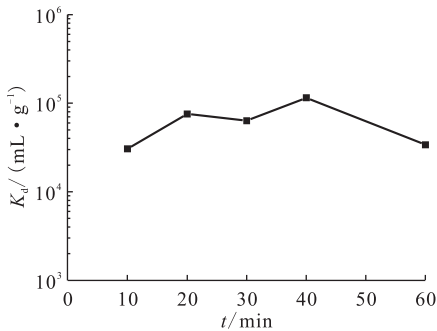


图 4 反应时间对 K_d 值的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on the K_d value

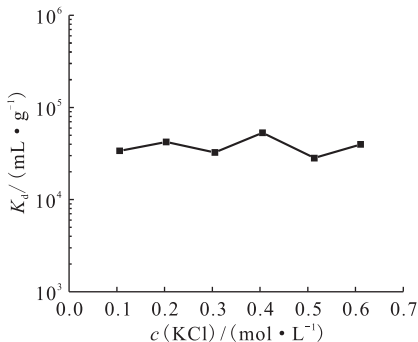
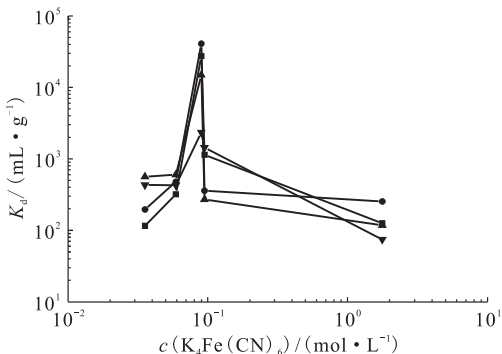


图 5 KCl 浓度对 K_d 值的影响

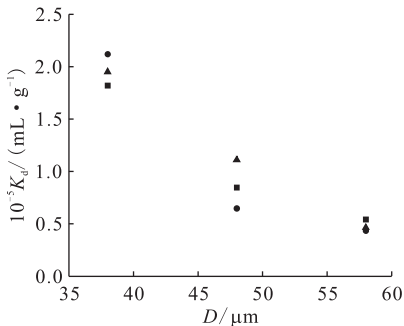
Fig. 5 Influence of KCl concentration on the K_d value



转速 (Stirring rate), r/min: ■——700, ●——750, ▲——800, ▼——850

图 3 $K_4Fe(CN)_6$ 的浓度对 K_d 值的影响

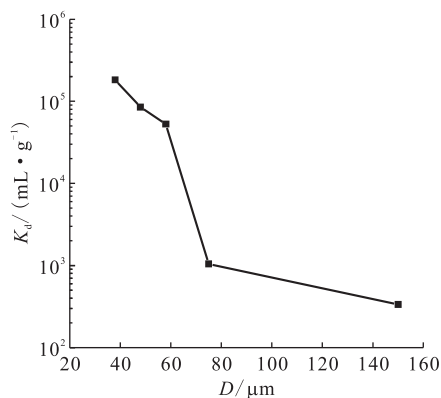
Fig. 3 Influence of $K_4Fe(CN)_6$ concentration on the K_d value



■——雾化镍粉 (Froge nickel powder), ●——还原镍粉 (Reductive nickel powder), ▲——电解镍粉 (Electrolytic nickel powder)

图 6 不同镍粉对 K_d 值的影响

Fig. 6 Influence of nickel powder on the K_d value

图 7 镍粉粒度对 K_d 值的影响Fig. 7 Influence of nickel powder mesh on the K_d value

综上所述,最佳合成条件和流程为:0.09 mol/L 的亚铁氰化钾 20 mL 和约 60 μm 的镍粉置于 50 mL 的烧杯中。然后,在 $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$ 水浴下缓慢滴加 2 mL 2.4 mol/L 的 HCl,在 750 r/min 下搅拌反应 30 min,之后室温静置约 30 min。然后,用去离子水洗涤沉淀,直到洗涤液澄清透明,且 pH 基本不变为止。最后将沉淀置于 110°C 烘箱中恒温干燥 24 h,得到固体粉末,再用磁分离的方法便可分离出目标产物 KNiFC/Ni。在该最佳条件下 KNiFC/Ni 的收率约为 62%,合成的 KNiFC/Ni 吸附剂在中性水溶液中 K_d 可达 10^5 mL/g。

2.2 KNiFC/Ni 的表征

为了确定是否在 Ni 基体上原位合成了与其化学结合的 KNiFC,分析了最佳条件下合成的样品,样品表面形貌和断面形貌电镜图示于图 8 和 9。由图 8 和 9 可知,在 Ni 粉表面确实包覆了一层物质,且两相之间结合紧密,并非简单的物理连接,而是一个平滑的过渡相,因此,可以确定其

为化学结合。但是该结合层仅 40~80 nm,因此无法用能谱分析(EDS)确定其化学组成,需要 XPS 来确定其包覆层的化学组成是否为 KNiFC。KNiFC/Ni 和基体 Ni 的 XPS 谱图示于图 10。从图 10 可知,KNiFC/Ni 的 XPS 图谱比 Ni 粉的图谱明显增加了 KNiFC/Ni 的特征峰 K 2p、N 1s、Fe 2p_{3/2}等。根据相对峰强,给出其相对原子含量,确定出该表面化学组成为 $\text{K}_{1.4}\text{Ni}_{1.3}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。从图 10 还发现,该镍粉基体表面有较高含量的 O 和 C 元素,这可能是镍粉表面吸附了有机碳和部分氧化造成,这与图 8 观察到在 Ni 表面不规则地存在一些小颗粒的结果相符。

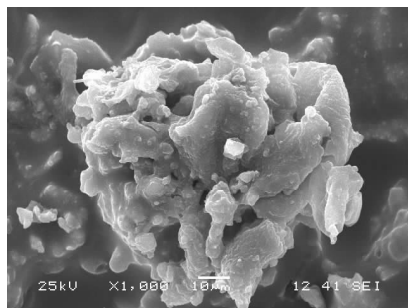


图 8 KNiFC/Ni 表面扫描电镜

Fig. 8 Surface SEM image of KNiFC/Ni

KNiFC/Ni 在 $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ 的 XRD 扫描图示于图 11。该图与面心立方晶系亚铁氰化镍钾的标准图谱的峰位、相对峰强等完全一致,这说明该吸附剂为立方晶系亚铁氰化镍钾,并计算得出其晶格参数(a)为 0.996 0 nm。因此可以确定,合成了与 Ni 粉表面通过 Ni—Ni 键紧密结合的 KNiFC 吸附剂——KNiFC/Ni,其结构示于图 12,其中吸附核心为 KNiFC, Ni 本身为 KNiFC 晶体

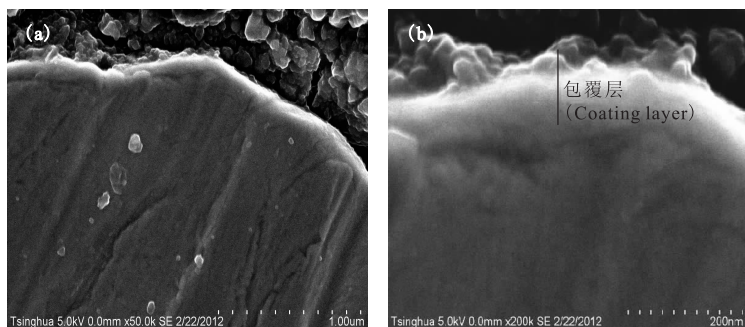
(a)——5 万倍二次电子像(Secondary electron image, $\times 50\,000$), (b)——20 万倍二次电子像(Secondary electron image, $\times 200\,000$)

图 9 KNiFC/Ni 断面扫描电镜

Fig. 9 Cross section SEM image of KNiFC/Ni

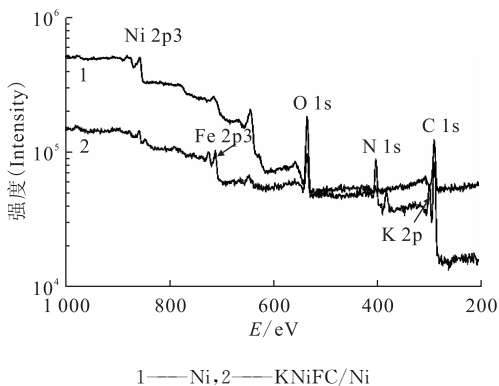


图 10 KNiFC/Ni 和基体 Ni 的 XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectrum of KNiFC/Ni and matrix Ni

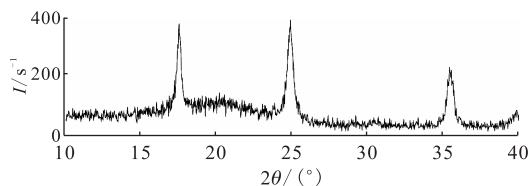


图 11 KNiFC/Ni 吸附剂 10°~40° XRD 谱图

Fig. 11 10°~40° XRD spectrum
of KNiFC/Ni adsorbent

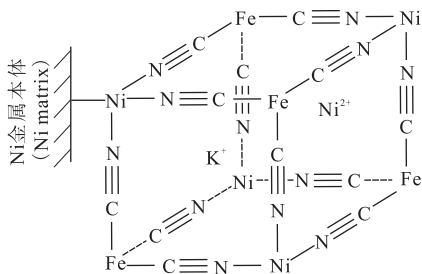


图 12 KNiFC/Ni 的结构示意图

Fig. 12 Structure schematic diagram
of KNiFC/Ni adsorbent

结构的一部分,但是另一端与金属 Ni 本体通过 Ni—Ni 键连结,因此结合紧密,避免了它的水解问题。在该结构中 K^+ 处于 KNiFC 结构的正中心,为可交换离子,根据离子半径大小而选择性地吸附 Cs 离子。 Ni^{2+} 处于 KNiFC 晶体的一个面上,起电荷平衡作用。

2.3 吸附性能测试

2.3.1 吸附平衡时间的确定 吸附平衡时间实验同静态法操作完全相同,做了 7 个吸附时间点,每个时间点等精度做 3 个样品,到吸附时间后,取出上清液,分析¹³⁷Cs 的比活度,求出吸附率(η),然后做 η 随吸附时间 t 的变化曲线,结果示于

图 13。由图 13 可知,5 min 后吸附率大于 90%,经过 1 h 基本达到吸附平衡,这说明吸附速度非常快。

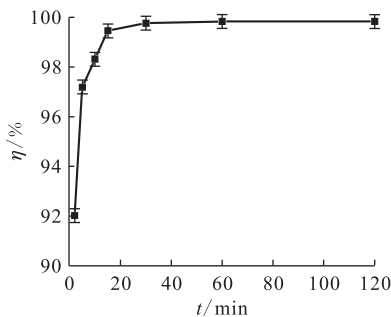


图 13 吸附动力学曲线

Fig. 13 Sorption kinetic curve

2.3.2 背景电解质浓度对 K_d 值的影响 HNO_3 浓度对 K_d 值的影响示于图 14(a)。从图 14(a)可知,随着硝酸浓度的增加, K_d 值逐渐减小,但当 $c(HNO_3)=3\text{ mol/L}$ 时, K_d 仍大于 10^4 mL/g ,说明即使在较高的酸度下该吸附剂仍对 Cs 有很好的吸附。实际废液中硝酸浓度大多小于 3 mol/L 。 $NaNO_3$ 浓度对 K_d 值的影响示于图 14(b)。从图 14(b)可知:随着硝酸钠浓度的增加, K_d 值逐渐减小,当 $c(NaNO_3)=1\text{ mol/L}$ 时,其 K_d 值仍大于 10^3 mL/g ;当 $c(NaNO_3)=0.1\text{ mol/L}$ 时,其 $K_d>10^4\text{ mL/g}$ 。一般中低放废水中 Na^+ 浓度都远小于 1 mol/L 。这说明该吸附剂对 Cs 具有很好的选择性,即使在高盐条件下,仍然具有很高的 K_d 值。一般含铯低放废液中均共存有一定活度的放射性⁹⁰Sr, Sr 的量虽不大但为二价相邻主族元素,在离子交换中具有很强的竞争性。因此,研究了不同 Sr^{2+} 浓度对 K_d 值的影响,结果示于图 15(a)。由图 15(a)可知, K_d 值先快速减小然后稳定,当 $c(Sr^{2+})=0.1\text{ mol/L}$ 时, K_d 值仍大于 10^3 mL/g 。实际废水中一般⁹⁰Sr 的量远小于 0.1 mol/L ,因此,对 KNiFC/Ni 的吸附性能影响不大。 NH_4^+ 浓度对 K_d 值的影响示于图 15(b)。从图 15(b)可知, NH_4^+ 浓度对 K_d 值有很大的影响,随着 $c(NH_4^+)$ 的增大 K_d 值迅速减小,当 $c(NH_4^+)=1.0\text{ mol/L}$ 时, K_d 值小于 300 mL/g 。这是因为 KNiFC/Ni 吸附 Cs 为离子交换机理, NH_4^+ 和 Cs^+ 的离子半径最为接近,竞争也最为激烈。在整个实验过程中,没有出现吸附剂水解现象,这说明该吸附剂具有很好的水解稳定性。

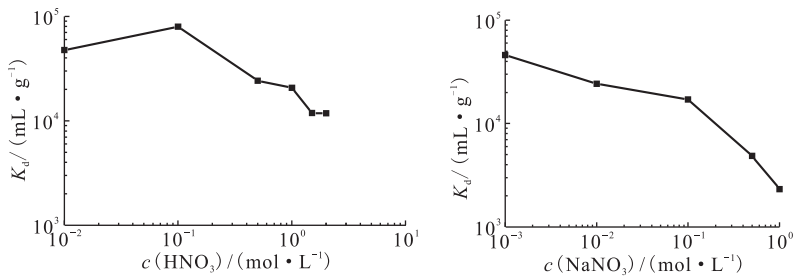


图 14 HNO₃ (a)和 NaNO₃ (b)浓度对 K_d 值的影响

Fig. 14 Influence of HNO₃ (a) and NaNO₃ (b) concentration on the K_d values

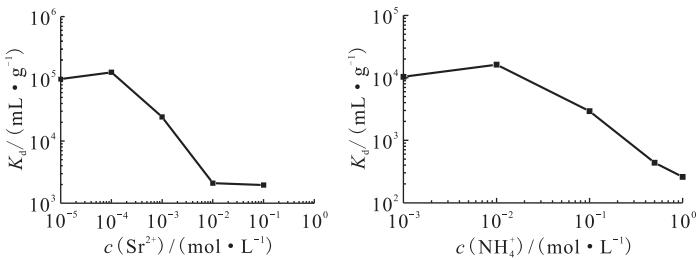


图 15 Sr(NO₃)₂ (a)和 NH₄⁺ (b)浓度对 K_d 值的影响

Fig. 15 Influence of Sr(NO₃)₂ (a) and NH₄⁺ (b) concentration on the K_d values

2.3.3 吸附容量的测定 在室温(15 ℃)下,采用等温吸附法分别测定了该吸附剂在水溶液(pH=7)和 1 mol/L HNO₃ 溶液中对 Cs 的吸附容量,结果示于图 16。从图 16 可知:在水溶液中吸附剂对 Cs 的吸附容量为 0.23 mmol/g;在 1 mol/L HNO₃ 介质下,吸附容量变化不大为 0.21 mmol/g。这说明酸度对吸附容量影响不大,该吸附剂对 Cs 具有较高的选择性。该吸附容量与离子交换树脂相比,容量较小,但选择性非常好,受酸度影响较小,其交换容量基本全部用于 Cs 的吸附交换。

2.4 吸附机理

在室温下,做出该吸附剂对 Cs 的吸附等温线,对该吸附等温线分别采用 Langmuir 和 Freundlich 拟合,得到的结果示于图 17。

将公式(2)转化可得 Langmuir 拟合直线方程:

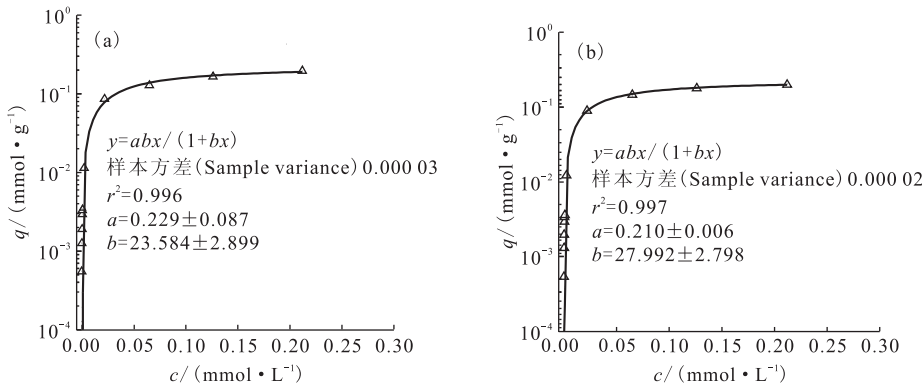
$$c/q = 1/(QK) + c/Q \tag{7}$$

Freundlich 吸附模型实际是一个多分子层吸附的经验公式,其表达式见式(8)。

$$q = K_f c^{1/n} \tag{8}$$

将式(8)进行变换得到:

$$\lg q = \lg K_f + 1/n \lg c \tag{9}$$



(a)——pH=7, (b)——c(HNO₃)=1 mol/L

图 16 Cs 的吸附量随酸度变化曲线

Fig. 16 Cs sorption amount curves on the H⁺ concentration

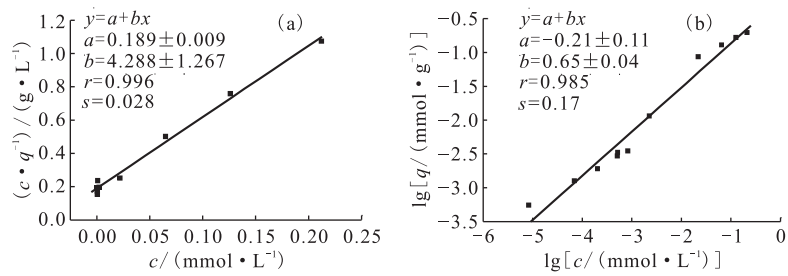


图 17 Langmuir(a)和 Freundlich(b)拟合的吸附等温线
Fig. 17 Langmuir(a) and Freundlich(b) fitting lines of sorption

其中: K_f 、 n ,经验常数; c ,吸附平衡时液相吸附质的浓度,mmol/L。

从图 17(a)和(b)比较可知,用 Langmuir 拟合等温吸附数据的误差为 0.028,相关系数 $r=0.996$,而采用 Freundlich 拟合误差大了一个量级,为 0.17,相关系数 $r=0.985<0.996$ 。因此,该吸附更符合 Langmuir 单分子层吸附模型,可初步认为该吸附为单分子层的化学吸附。

为了确定该吸附是否为化学吸附,对 KNiFC/Ni 吸附剂进行 Cs 吸附后进行光电子

能谱 XPS 分析和溶液分析。吸附 Cs 前后样品的 XPS 能谱分析数据列入表 1。从表 1 可知,吸附 Cs 后 XPS 能谱中发现了 Cs 元素,从而可以确定该吸附剂在含铯溶液中浸泡后,该吸附剂确实吸附了 Cs 离子。从能谱分析的相对含量看,吸附 Cs 后 K 元素的相对含量减少,Cs 的含量增加,且 K 的减少量基本等于 Cs 的增加量。这说明溶液中的 Cs 取代了 K,该吸附剂的吸附机理涉及离子交换过程,是典型的离子交换吸附。

表 1 吸附 Cs 前后 XPS 能谱元素含量分析
Table 1 XPS elements content analysis of the adsorbent after and before sorption Cs

元素 (Elements)	吸附 Cs 前 (Before adsorption Cs)		吸附 Cs 后 (After adsorption Cs)	
	$x/\%$	N/N_0	$x/\%$	N/N_0
C	50.48	12.01	50.97	15.26
O	8.50	2.09	16.49	3.92
N	25.22	6	20.04	6
Ni	5.36	1.27	4.31	1.29
Fe	4.21	1.00	3.35	1.00
K	5.92	1.41	3.53	1.06
Cs	-	0	1.31	0.39
化学式 (Chemical formula)	$K_{1.41}Ni_{1.27}Fe(CN)_6$	$K_{1.06}Cs_{0.39}Ni_{1.29}Fe(CN)_6$		

注 (Note): N_0 , N 原子数的 1/6 (The 1/6 of N atom number); N , 原子数 (Atom number)

KNiFC/Ni 吸附 Cs 前后的溶液数据分析列入表 2。从表 2 可知,吸附 Cs 后 K 元素的减少量基本等于 Cs 的增加量,即为该吸附剂吸附一个 Cs^+ 的同时解脱下一个 K 离子,这可以说明该吸附过程实际上是一个 Cs^+ 取代了一个 K^+ 的离子交换吸附机理。

3 结 论

采用水溶液的方法在金属 Ni 粉表面原位合成

了与基体 Ni 通过化学键紧密结合的 KNiFC/Ni 吸附剂。经分析,该 KNiFC 覆盖层约为 40~80 nm,为面心立方晶系亚铁氰化镍钾,其化学组成为 $K_{1.4}Ni_{1.3}Fe(CN)_6$ 。该 KNiFC/Ni 具有如下特点:

- (1) 该吸附剂不水解,对 Cs 具有很高的选择性,对 Cs 的 K_d 值可达 10^5 mL/g,并且 pH、 Na^+ 浓度和 Sr^{2+} 浓度等对其影响较小,当 $c(Na^+)=0.1$ mol/L 时,其 K_d 值仍大于 10^4 mL/g;
- (2) 该吸附剂的吸附动力学很好,约 5 min 吸

表 2 吸附平衡后 Cs 的吸附量和 K 的释放量
Table 2 Equilibrium sorption amount of Cs and the release amount of K

吸附前 (Before adsorption)		吸附平衡后 (After adsorption)			q/q'
$c(\text{Cs})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Cs})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{K})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$q(\text{Cs})/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$q'(\text{K})/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	
5.79×10^{-3}	8.27×10^{-6}	5.12×10^{-3}	5.54×10^{-4}	4.90×10^{-4}	1.131
1.33×10^{-2}	6.92×10^{-5}	1.20×10^{-2}	1.27×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.104
2.03×10^{-2}	2.03×10^{-4}	1.89×10^{-2}	1.91×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.061
3.14×10^{-2}	5.11×10^{-4}	3.15×10^{-2}	2.95×10^{-3}	3.01×10^{-3}	0.980
3.50×10^{-2}	5.19×10^{-4}	3.45×10^{-2}	3.34×10^{-3}	3.35×10^{-3}	0.997
3.79×10^{-2}	8.27×10^{-4}	3.68×10^{-2}	3.50×10^{-3}	3.47×10^{-3}	1.009
1.21×10^{-1}	2.26×10^{-3}	1.18×10^{-1}	1.15×10^{-2}	1.14×10^{-2}	1.009
9.43×10^{-1}	2.19×10^{-2}	9.22×10^{-1}	8.68×10^{-2}	8.92×10^{-2}	0.973
1.40	6.49×10^{-2}	1.34	1.29×10^{-1}	1.32×10^{-1}	0.977
1.86	1.26×10^{-1}	1.73	1.66×10^{-1}	1.64×10^{-1}	1.012
2.24	2.12×10^{-1}	2.03	1.97×10^{-1}	1.87×10^{-1}	1.053
					(1.028)

注 (Note): 括号内数据为平均值 (The date in parentheses is average value)

附率可达 90%，吸附平衡时间约为 1 h；

(3) NH_4^+ 浓度对其吸附 Cs 的 K_d 值有较大影响,随着 $c(\text{NH}_4^+)$ 的增大, K_d 值迅速减小;当 $c(\text{NH}_4^+) = 1.0 \text{ mol/L}$ 时, K_d 值比最大值低了约 2 个量级;

(4) 该吸附剂对 Cs 的吸附为离子交换吸附机理,由于 NH_4^+ 对 Cs 有很强的竞争,因此 NH_4^+ 的存在会影响铯的吸附效果。

参考文献:

[1] Perkárek V, Veselý V. Synthetic inorganic ion-exchanger II: salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers[J]. Talanta, 1972, 19: 1245-1283.

[2] Schneemeyer L F, Spengler S E, Murphy D W. Ion selectivity in nickel hexacyanoferrate films on electrodes surfaces[J]. Inorg Chem, 1985, 24: 3044-3046.

[3] Hass P A. A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions[J]. Sep Sci Technol, 1993, 28(17-18): 2479-2506.

[4] Kourim V, Rais J, Million B. Exchange properties of complex cyanides I: ion exchange of cesium on ferrocyanides[J]. Inorg Nucl Chem, 1964, 26: 1111-1115.

[5] Szöke S, Pátay G, Weiser L. Development of selec-

tive cobalt and cesium removal from the evaporator concentrates of the PWR paks[J]. Radiochim Acta, 2003, 91: 229-232.

[6] Avramenko V A, Bratskaya S Y, Egorin A M, et al. Colloid-stable nanosized selective sorbents for decontamination of bulk materials[J]. Doklady Akad. Nauk, 2008, 422(5): 251-254.

[7] Internat S A, Kotvitskyy O G, Gachenko M V, et al. Method for decontamination of liquid radioactive waste and Cs-selective sorbent: EP, WO2008002282A1[P]. 2008-01-03.

[8] Sharygin L, Muromskiy A, Kalyagina M. A granular inorganic cation-exchanger selective to cesium[J]. J Nucl Sci Technol, 2007, 44(5): 767-773.

[9] Collins J L, Davidson D J, Chase C W, et al. Development and testing of ion exchangers for treatment liquid waste at Oak Ridge National Laboratory: ORNL/TM-12315[R]. US: Tennessee Technological University, 1993.

[10] Waste Technology Section of IAEA. New development and improvement in processing of “problematic” radioactive waste[G]. Austria: IAEA, 2007: 41-42.

[11] Tusa E, Harjula R, Lehto J. Use of novel highly selective ion exchange media for minimizing the waste arisings from different NPP and other liquids[C]// Department of Energy. Waste Management 2003 Symposium, Tucson, AZ (US), 2003-02-23. Tucson: WM Symposia, Inc., 2003.