

磷钼酸铵/聚丙烯酸复合凝胶吸附剂的 合成及对铯的分离

胡佩卓, 刘 莲, 王海静, 肖智文, 南 裔, 钱丽娟*

兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

摘要:以丙烯酸为基底合成了磷钼酸铵/聚丙烯酸复合吸附剂(AMP-PA)。采用红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)等方法对 AMP-PA 进行表征。研究了振荡时间、酸度、 Cs^+ 浓度对铯吸附的影响,及多种离子存在下吸附剂对铯离子的选择性吸附。静态实验结果表明:AMP-PA 吸附铯大约 5 h 达到平衡; HNO_3 浓度在 0~3.0 mol/L 范围内对铯的吸附量影响不大,吸附过程符合 Langmuir 方程,计算得到的最大吸附量达到 4.7 mg/g;采用 3.0 mol/L NH_4Cl +1.0 mol/L HNO_3 解吸,解吸率大约为 70%;多种离子存在下对铯离子具有选择性吸附。动态柱实验发现,AMP-PA 对铯的吸附量为 4.32 mg/g,解吸率约为 50.4%。在高浓度杂质离子 Na^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 存在下,AMP-PA 柱可以选择性分离铯,在铯的淋洗液中 Co^{2+} 低于检测限,含量最高的 Fe^{3+} 分离因子为 3,浓度比起始浓度降低四个数量级。

关键词:铯;磷钼酸铵;聚丙烯酸;吸附

中图分类号:TL283;TL941.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)04-0361-09

doi:10.7538/hhx.2019.YX.2019016

Synthesis of Ammonium Phosphomolybdate/Polyacrylic Acid Composite Gel Adsorbent and Separation of Cesium

HU Pei-zhuo, LIU Lian, WANG Hai-jing, XIAO Zhi-wen, NAN Yu, QIAN Li-juan*

School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Ammonium phosphomolybdate/polyacrylic acid composite adsorbent(AMP-PA) was synthesized. The AMP-PA was characterized by FTIR and XRD. The effect of contact time, nitrate acid concentration, Cs^+ concentration and co-existing cations was studied by batch experiments. The static experiment results show that the equilibrium of cesium adsorption at AMP-PA is about 5 hours. The concentration of HNO_3 has little effect on the adsorption amount of cesium in the range of 0-3.0 mol/L. The adsorption process can be described by Langmuir equation, and the calculated adsorption capacity reaches 4.7 mg/g. The desorption rate is about 70% using 3.0 mol/L NH_4Cl +1.0 mol/L HNO_3 . Cesium ions can be selectively adsorbed in the presence of foreign cations. The column operations show

收稿日期:2019-01-29;**修订日期:**2019-04-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21571088)

作者简介:胡佩卓(1972—),女,甘肃天水人,副教授,放射化学专业,E-mail: hupzh@lzu.edu.cn

* **通信联系人:**钱丽娟(1967—),女,江苏张家港人,副教授,放射化学专业,E-mail: qianlj@lzu.edu.cn

that cesium adsorption capacity on AMP-PA is 4.32 mg/g, and the desorption rate is about 50.4%. Cesium can be selectively extracted in the presence of Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , and Ca^{2+} . In the leaching solution of cesium, the concentration of Co^{2+} is lower than detection concentration. The concentration of Fe^{3+} is the highest among the foreign cations, which separation factor is about 3, and is four orders of magnitude lower than the initial concentration.

Key words: cesium; ammonium phosphomolybdate; polyacrylic acid; sorption

近年来,随着全球人口的持续增长和世界经济的快速发展,人类面临着能源紧缺、气候变暖和环境污染三大全球性挑战。核能作为高效、清洁、经济的能源,进入了快速发展的黄金时期,随之产生的大量核废物处置问题也亟待解决。为了提高核燃料的利用率和减小放射性废物对环境的影响,必须对乏燃料进行处理处置。乏燃料后处理产生的高放废液中, ^{137}Cs 是1 000年内的高释热核素,对高放废液的安全处置危害极大。大量研究致力于从高放废液中提取 ^{137}Cs ,将其变废为宝,得到合理应用。

离子交换和萃取色谱技术在铯的提取分离中得到了广泛的研究和发展。无机离子交换剂对铯具有很高的吸附性能而受到关注。常用的无机吸附剂主要有沸石、云母、多价金属磷酸盐、杂多酸盐、亚铁氰化物、钛硅化合物等^[1]。杂多酸盐主要有磷钼酸铵、磷钨酸铵、磷钨酸锆和磷钼酸锆等,杂多酸盐通式为 $\text{M}_m\text{XY}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m=3,4,5$), M 代表碱金属, X 可以是磷、砷、硅、锆和硼, Y 是不同于 X 的元素钼、钨和钽。目前研究较多的是磷钼酸铵(AMP),其分子式为 $[(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。AMP溶于 $\text{pH}>4$ 的溶液中,只适用于酸性溶液。在高酸及盐溶液中对铯具有很好的选择性吸附,且吸附速率很快,吸附饱和容量较大^[2-3]。但一般方法合成出来的AMP呈微晶结构,造粒困难,机械强度也差强人意,难以直接利用到离子交换柱子中。为了增大AMP的颗粒度,各国学者均为此做出了大量研究^[4-9]。聚丙烯腈、硅胶、藻酸钙等均被尝试与AMP混合后制备成大体颗粒状吸附剂。Deng等^[4]将正硅烷乙酯加入到聚乙烯醇中,正硅烷乙酯分散连接到聚乙烯醇长链上,将AMP与正硅烷偶联,生成硅胶基底的AMP复合离子交换剂;其中含有AMP 20%(质量分数)的复合物吸附量为 (36.09 ± 3.74) mg/g。Sun等^[5]采用有序六方介孔铝硅酸盐基体(Al-MCM-41)与磷钼酸铵混合用一锅法成功合成了

AMP复合吸附剂。Park^[6]和Schneider等^[7]将AMP固定在了另一种大孔硅基材料SBA-15上。Mimura等^[8]合成了AMP-海藻酸复合材料,可以在 $10^{-2} \sim 5$ mol/L的硝酸浓度下吸附铯,吸附分配系数 K_d 可以达到 10^4 cm³/g。Ye等^[9]将AMP和乳化剂藻酸钙混合后滴入 CaCl_2 盐溶液中,形成球状凝胶,用球状凝胶吸附铯和铯,吸附量可以达到0.58 mmol/g和0.69 mmol/g。Banerjee等^[10]采用在PMMA微球上涂覆AMP粉末制备了一种新型吸附剂,可有效地从酸性溶液中分离Cs。Yoshida等^[11]将AMP与硅酸钠混合后,采用冷冻干燥法制备了蜂窝状大孔材料,用于Cs的吸附。

大量研究集中在采用聚丙烯腈作为支撑体、合成有一定颗粒度的磷钼酸铵-聚丙烯腈(AMP-PAN)复合吸附剂上^[12-15]。研究人员通过静态和动态柱实验已经证明,AMP-PAN是一种有效的吸附剂,可以提取酸性和高盐放射性废物中的 ^{137}Cs 。Park等^[14]采用AMP-PAN复合材料用于从放射性废水中提取钴、铈和铯。该文献将聚丙烯腈(PAN)溶解在AMP/二甲基亚砷(DMSO)溶液中,混合溶液喷入水中得到球形颗粒物,用于吸附金属离子,对铯的最大吸附容量为0.61 mmol/g。Tabatabaefar等^[16]采用静电纺丝技术制备AMP/PAN纳米纤维吸附剂。以上研究均通过加入其它物质生成带有AMP的复合材料,增加AMP的颗粒度,改善其柱分离性能。

文献[17-18]采用在黏土表面接枝聚合的办法合成了聚合物包裹的黏土复合材料,并研究了复合物对 Cu^{2+} 的吸附行为。Anirudhan等^[19]在纳米蒙脱石表面引发衣糖酸和甲基丙烯酸聚合,合成复合材料,用来研究对U(VI)的吸附行为。这些复合材料与原基材相比,具有质地坚硬、颗粒度大、吸附性能好等特点。

聚丙烯酸(PA)是一种适度交联高吸水性树脂,带有许多亲水性基团(羧基),可以与羟基、羧基、氨基等基团反应,能够吸收自身质量的几百倍

AMP-PA 吸附剂后摇匀,在恒温振荡箱(25 ℃)中振荡吸附。一定时间后取出样品,离心分离,取出上层清液在原子吸收光谱仪上测定离子浓度。

吸附实验完毕后离心分离,取出 7.0 mL 上层清液,留 1.0 mL 悬浊液,加入 7.0 mL 解吸液,保证每次实验混合溶液体积为 8.0 mL。在恒温振荡箱(25 ℃)中振荡解吸。一定时间后取出样品,离心分离,取出上层清液在原子吸收光谱仪上测定。

配制一定浓度的金属离子硝酸溶液(NaNO_3 、 KNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 CsNO_3),取一定量吸附剂,一起加入离心试管中,总体积为 8.0 mL,振荡,离心分离,取出上层清液在原子吸收光谱仪上测定各金属离子浓度。

$$\text{固相吸附率} \quad R = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{固相平衡吸附量} \quad q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m/V} \quad (2)$$

式中: ρ_0 ,溶液吸附质的初始质量浓度,mg/L; ρ_e ,吸附平衡时吸附质剩余质量浓度,mg/L; q_e ,平衡时固相吸附量,mg/g; V ,吸附溶液体积,mL; m ,吸附剂质量,g。

1.4 动态柱实验

实验用柱子尺寸为 $\phi 0.5 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$,柱中装入一定量 AMP-PA,装柱量在实验结束后干燥称量获得。配制 $c(\text{Cs}^+) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 的溶液 100 mL,采用蠕动泵将液体由柱子上端加入,流经柱体后从下端流出,使用自动馏分收集器收集液体,接液管接收液体体积为 2.85 mL。采用原子吸收光谱仪测定试管中金属离子浓度。绘制穿透曲线和淋洗曲线。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

AMP 和接枝了 PA 后的 AMP-PA 样品经 KBr 压片后用美国 Nicolet 670 型 FTIR 仪测试获得红外光谱图,结果示于图 2。由图 2 可知,AMP 的吸收峰中 1063.1 cm^{-1} 和 594.6 cm^{-1} 为 P—O 吸收峰, 963 cm^{-1} 和 866.5 cm^{-1} 分别为 Mo—O 和 Mo—O—Mo 吸收峰,这四个强吸收峰为 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ Keggin 结构的特征峰^[21]。 1406.8 cm^{-1} 处尖且强的峰为 N—H 的弯曲振动吸收峰,表明 NH_4^+ 的存在;AMP 谱线高频带

$3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 和 1610 cm^{-1} 附近为 AMP 上—OH 吸收峰和表面配位的少量水的 H—O—H 弱吸收峰^[22]。图 2 中 AMP-PA 的谱线中, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ Keggin 结构中的特征峰以及 1402.3 cm^{-1} 处 N—H 吸收峰均存在。 1723.1 cm^{-1} 为酯基 C=O 伸缩振动吸收峰,比纯的 PA 上—COOH 中 C=O 吸收峰 1718 cm^{-1} 向高频端移动了 5 cm^{-1} ^[20],说明 PA 的—COOH 与 AMP 上—OH 发生缩合反应,形成氢键,使得 PA 的羧基转变为酯基^[23]。且 1171.4 cm^{-1} 处为 C—O 反对称和对称伸缩振动特征峰,从而推断出 PA 的 C=O 与 AMP 八面体顶角上的 O 原子相连,形成了大的接枝网状结构。

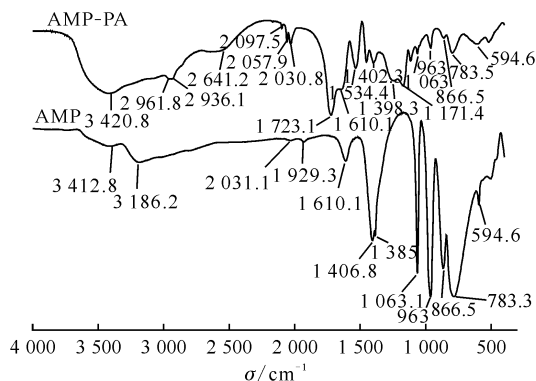


图 2 AMP 和 AMP-PA 红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of AMP and AMP-PA

2.2 比表面积

比表面积采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 分析仪测量。经测量纯 AMP 比表面积为 $33.100 \text{ m}^2/\text{g}$,而 AMP-PA 比表面积为 $4.8193 \text{ m}^2/\text{g}$,接枝后的比表面积大大减小。从 AMP-PA 合成过程来看, $m(\text{AMP}) : m(\text{PA}) = 1 : 5$,AMP 在 AMP-PA 中含量只占 1/6,PA 将 AMP 包裹起来,经过冻干后形成大的凝胶体,与粉末的 AMP 相比,比表面积减小。

2.3 XRD

将粉末状样品在荷兰 PANalytical X 射线衍射仪上进行检测,XRD 结果示于图 3。测试条件:Cu 靶,K α 射线,管电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。从图 3 可以看出,AMP 峰形窄、高,属于晶体结构。加入 PA 后,包埋量 $1 : 5(m(\text{AMP}) : m(\text{PA}))$,由于 PA 的量远大于 AMP,且 PA 为凝胶结构,AMP 与 PA 接枝后,被

凝胶所包裹,未能显示出结晶结构,因而 XRD 图只显示几个矮小的峰,近似于非晶体结构。

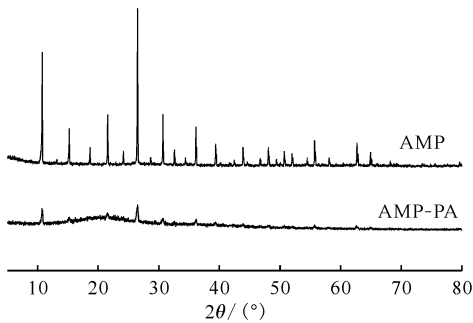
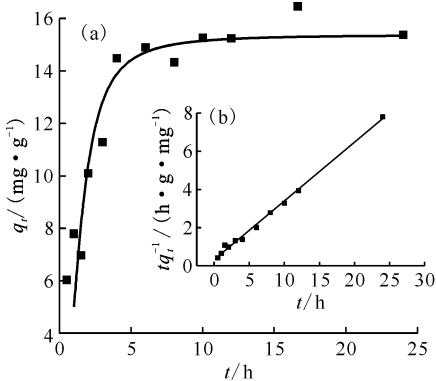


图3 AMP和AMP-PA的XRD谱图
Fig.3 XRD results for AMP and AMP-PA

2.4 AMP-PA对Cs⁺的静态吸附研究

2.4.1 振荡时间对Cs⁺在AMP-PA上吸附的影响 图4表示Cs⁺在AMP-PA上的吸附随振荡时间的变化关系和假二级动力学方程拟合曲线。从图4(a)可知,在1.0 mol/L HNO₃体系中,开始的5 h内,Cs⁺在AMP-PA上的吸附量随时间的增加而增加,吸附5 h后,吸附量随时间改变基本不变,此时可以认为吸附达到平衡。选择12 h作为后续实验的振荡时间。采用假二级动力学方程(方程(3))拟合^[24],取 t/q_t 对 t 作图,如图4(b),得到拟合的直线方程, $r^2=0.996\ 0$,获得斜率和截矩,求得平衡时固相吸附量为3.25 mg/g。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$



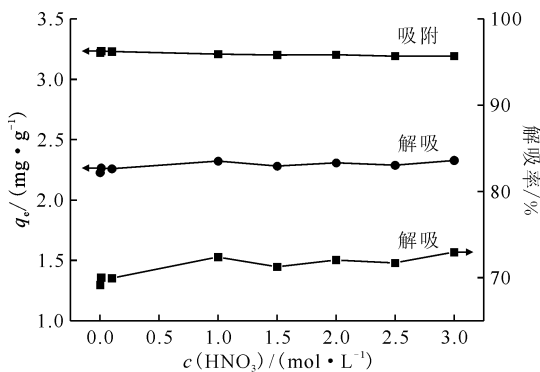
$\rho(\text{Cs}^+) = 16.6\text{ mg/L}, c(\text{HNO}_3) = 1.0\text{ mol/L},$
 $c(\text{NaNO}_3) = 0.1\text{ mol/L}, m/V = 5\text{ g/L}, \theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$

图4 振荡时间对Cs⁺在AMP-PA上吸附的影响(a)和假二级动力学方程拟合曲线(b)

Fig.4 Effect of contact time on Cs⁺ adsorption to AMP-PA(a) and simulated results using pseudo second-order kinetic equation(b)

式中: t ,振荡时间,h; q_t ,某一时刻固相吸附量,mg/g; k ,反应速率常数,g/(mg·h); q_e ,平衡时固相吸附量,mg/g。

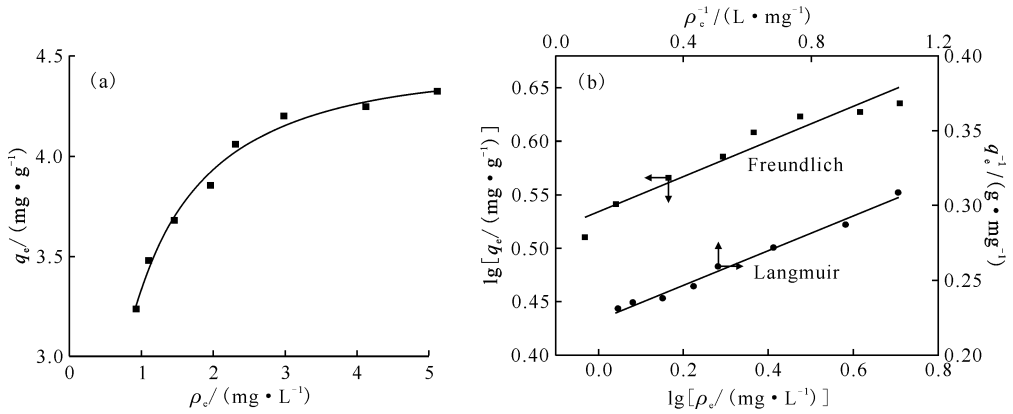
2.4.2 酸度对Cs⁺在AMP-PA上吸附解吸的影响 图5为酸度在0.01~3.0 mol/L范围时Cs⁺在AMP-PA上的吸附量、解吸量及解吸率。从图5可以看出,随着酸度增大,吸附量由3.22 mg/g降为3.19 mg/g,可以认为随酸度改变吸附量基本不变,该复合材料耐酸性能优异。采用3.0 mol/L NH₄Cl + 1.0 mol/L HNO₃溶液解吸Cs⁺,解吸量在2.22~2.32 mg/g之间,解吸率为69.2%~73.0%。解吸率与文献^[25]中的差别不大。解吸率低是因为Cs⁺与AMP反应生成难溶化合物Cs₂NH₄PMo₁₂O₄₀,导致部分Cs不能从AMP中解吸下来^[26]。



$\rho(\text{Cs}^+) = 16.6\text{ mg/L}, c(\text{NaNO}_3) = 0.1\text{ mol/L},$
 $m/V = 5\text{ g/L}, t = 12\text{ h}, \theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$

图5 硝酸浓度对Cs⁺在AMP-PA上吸附的影响
Fig.5 Effect of nitrate acid concentration on Cs⁺ adsorption to AMP-PA

2.4.3 Cs⁺浓度对吸附量的影响 选择Cs⁺起始质量浓度为17.125~26.715 mg/L,研究Cs⁺起始浓度对吸附的影响,结果示于图6。从图6(a)可知,随着Cs⁺起始浓度增加,Cs⁺在固相中的吸附量逐渐增加。采用Langmuir和Freundlich模型(公式(4)和(5))拟合固相吸附量与液相浓度关系,如图6(b)所示。Langmuir和Freundlich模型拟合得到 r^2 值分别为0.984 2和0.930 4,因此吸附行为更符合Langmuir模型,说明Cs⁺在AMP-PA上的吸附为单分子吸附。从Langmuir模型可以计算出最大吸附量为4.7 mg/g。本工作制备的AMP-PA复合材料根据Langmuir模型计算出的吸附容量低于文献^[26-27]中的



$c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}, c(\text{NaNO}_3)=0.1\text{ mol/L}, m/V=5\text{ g/L}, t=12\text{ h}, \theta=25\text{ }^\circ\text{C}$

图 6 Cs⁺起始浓度对吸附的影响(a)和 Langmuir、Freundlich 拟合曲线(b)

Fig. 6 Effect of initial Cs⁺ concentration on Cs⁺ adsorption(a) and simulated results using Langmuir and Freundlich isotherms(b)

20~40 mg/g,这可能与所合成的复合吸附剂中 AMP 含量有关,仅占总质量的 16.7%。

Freundlich 模型: $\lg q_e=n\lg \rho_e+\lg k$ (4)

Langmuir 模型: $1/q_e=b/\rho_e+1/Q_{\max}$ (5)

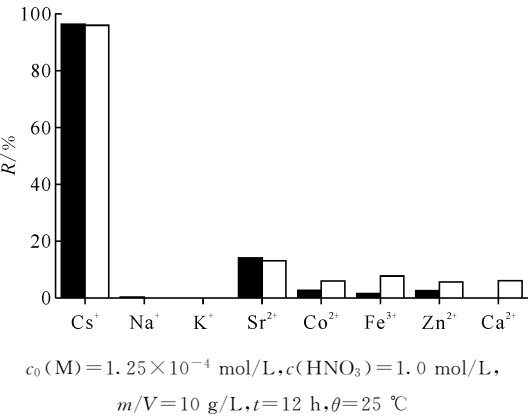
式中: n , Freundlich 模型常数; $Q_{\max}$,以 Langmuir 模型分析时固相最大吸附容量,mg/g。

2.4.4 多种离子共同存在下 AMP-PA 对 Cs⁺ 的吸附 选取 Cs⁺、Na⁺、K⁺、Sr²⁺、Co²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Ca²⁺ 八种离子共存下,离子浓度均为 $1.25 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$,固液比为 10 g/L,总体积 30 mL,振荡时间为 12 h,平行两组吸附材料对各离子吸附率示于图 7。图 7 结果表明,在实验中 AMP-PA 复合材料对 Na⁺、K⁺ 基本不吸附,对 Co²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Ca²⁺ 均有少量吸

附,对 Sr²⁺ 有较为明显的吸附。AMP-PA 复合材料对 Cs⁺ 的吸附率达到 96%以上,说明杂质离子对 AMP-PA 吸附 Cs⁺ 没有显著影响,验证了 AMP-PA 对 Cs⁺ 的选择性很好。根据 AMP-PA 合成机理可知,AMP 表面含有羟基,易与 PA 的羧基形成酯基,酯基对金属离子的配位能力要弱于羧基,因此复合材料 AMP-PA 对杂质离子的吸附性能降低^[27];同时 AMP-PA 复合材料为大分子网状结构,体积大,空间位阻大。AMP 与 PA 的部分羧基相连,会对相邻未反应的羧基产生空间位阻效应,因此该部分羧基无法与杂质离子配位或者配位的数量很少,所以 AMP-PA 对杂质离子的吸附很弱^[21]。

2.5 AMP-PA 对铯的柱吸附研究

2.5.1 动态吸附脱附实验 图 8 为 Cs⁺ 在 AMP-PA 柱动态吸附脱附曲线,横坐标表示接收流出液的接液管数量,每个接液管接液体积为 2.85 mL,吸附剂质量为 0.211 8 g。图 8(a)中吸附曲线呈典型的 S 型,第 8 个试管中即有铯流出,第 17 个管中即为完全流出,扣除连接管中液体体积,可以计算出共流过 37.9 mL 铯溶液,柱中吸附剂共吸附 0.915 mg Cs⁺,吸附量为 4.32 mg/g。图 8(b)为柱上铯的脱附曲线,从图 8(b)可以看出,开始洗脱比较容易,第 3 个试管中即达到了最大脱附浓度,第 6 个试管中浓度已开始下降,第 11 个试管之后就下降到第 3 个试管浓度的 10%,洗脱变得较为困难,拖尾现象比较明显。总脱附量为 0.461 mg,洗脱率约为 50.38%。Cs⁺ 与 AMP 反应生成难溶化合物 Cs₂NH₄PMO₁₂O₄₀,导致

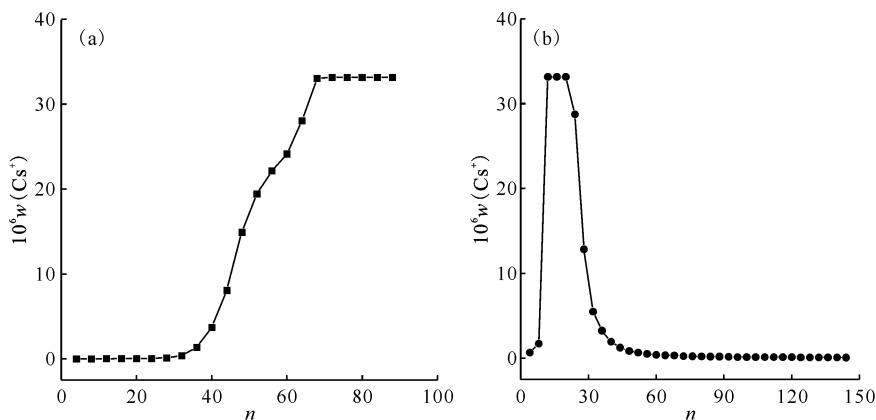


$c_0(\text{M})=1.25 \times 10^{-4}\text{ mol/L}, c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L},$
 $m/V=10\text{ g/L}, t=12\text{ h}, \theta=25\text{ }^\circ\text{C}$

■——AMP-PA 复合材料 1, □——AMP-PA 复合材料 2

图 7 共存离子对 Cs⁺ 吸附的影响

Fig. 7 Effect of co-exist cation to Cs⁺ adsorption on AMP-PA



(a) 吸附过程: $c(\text{Cs}^+)=2.5\times10^{-4}\text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$; (b) 脱附过程: $c(\text{NH}_4\text{Cl})=3.0\text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$

图 8 Cs^+ 吸附(a)与脱附(b)柱实验

Fig. 8 Column experiment results for Cs^+ adsorption(a) and desorption(b)

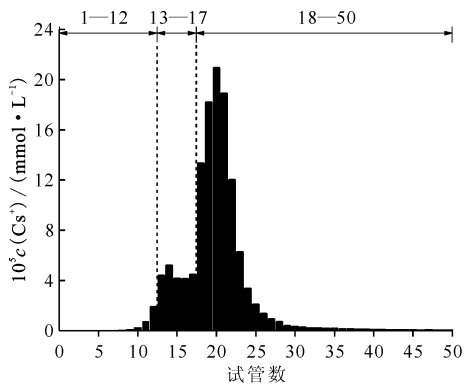
AMP 解吸率不高(50%~70%) [28]。采用离子交换法提取铯一直存在解吸率低及解吸液柱体积偏大的问题,然而目前只有杂多酸盐类对 Cs^+ 的选择性好而且交换容量大,但解吸困难[26]。

2.5.2 多种离子存在下 AMP-PA 柱对铯的选择性提取 选择 Cs^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 八种离子共存下,八种离子浓度均为 $2.5\times10^{-4}\text{ mol/L}$, HNO_3 浓度为 1.0 mol/L , 总体积为 25 mL 作为上柱溶液,取 $10\text{ mL } 1.0\text{ mol/L HNO}_3$ 作为淋洗液,取 $150\text{ mL } 3.0\text{ mol/L NH}_4\text{Cl}+1.0\text{ mol/L HNO}_3$ 为洗脱液,吸附与脱附过程每根接液管中铯的浓度示于图 9。上柱溶液共接收 12 个试管,淋洗溶液接收 5 个试管,而剩余皆为洗脱接液。从图 9 可以看出,在上柱的 12 个试管中,前 9 个试管中铯含量基本为零,而在 10—12 个试管中铯的浓度逐渐升高,可以认为吸附饱和和后有穿透。淋洗阶段为 13—17 个试管,吸附在固相上的铯离子被淋洗溶液载带下来,随淋洗液流出;洗脱阶段为 18—50 个试管,流经固相的洗脱液 NH_4Cl 中的 NH_4^+ 取代吸附在 AMP 上 Cs^+ , Cs^+ 随液体流出,柱中吸附剂共吸附 0.812 mg Cs^+ , 吸附量为 2.57 mg/g 。与 2.5.1 节中吸附量相比降低了 40%,这可能是其他离子也部分吸附到 AMP-PA 上,导致对铯的吸附量降低。将 18—50 号试管溶液集中至烧杯中,于原子吸收光谱仪上测量其中杂质离子的浓度,结果列于表 1。分离因子的计算如式(6):

$$\beta_{\text{M/Cs}} = \frac{c_0(\text{M})}{c_e(\text{M})} \times \frac{c_e(\text{Cs})}{c_0(\text{Cs})} \tag{6}$$

式中: $c_0(\text{M})$ 、 $c_0(\text{Cs})$,溶液中起始的金属离子和

Cs^+ 浓度, mol/L ; $c_e(\text{M})$ 、 $c_e(\text{Cs})$, 溶液中平衡时的金属离子和 Cs^+ 浓度, mol/L 。



上柱溶液 $c_0(\text{M})=2.5\times10^{-4}\text{ mol/L}$,
 $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$, 25 mL ;
淋洗溶液 $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$, 10 mL ;
洗脱溶液 $c(\text{NH}_4\text{Cl})=3.0\text{ mol/L}$,
 $c(\text{HNO}_3)=1.0\text{ mol/L}$, 150 mL

图 9 Cs^+ 的柱分离淋洗曲线

Fig. 9 Cs^+ elution curve by column separation

从表 1 看出,溶液中金属离子浓度为 $\text{Co}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Fe}^{3+}$, 溶液中没有测到 Co^{2+} , 其分离因子最大, Na^+ 的分离因子为 2 135, Fe^{3+} 的分离因子最小, 为 3。从图 9 静态实验发现 AMP-PA 对 Fe^{3+} 吸附量小于 Sr^{2+} , 而动态实验中 Sr^{2+} 的浓度小于 Fe^{3+} 浓度, 可能是 Sr^{2+} 在 AMP-PA 上吸附达到平衡时间较长, 因此在 AMP-PA 上吸附量较低; 而 Fe^{3+} 吸附平衡时间与 Sr^{2+} 相比较短, 导致吸附量增大, 解吸溶液中含量高于 Sr^{2+} 。 Sr^{2+} 和 K^+ 从表 1 可以看出,

采用柱分离方法可以将杂质离子浓度最少降低四个数量级,最大可以全部除去。

表1 AMP-PA 柱洗脱液中
共存离子的浓度和分离因子

Table 1 Concentration and separation factor
of co-exist cations in elution solution

金属 离子	$c(\text{M})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\beta_{\text{M/Cs}}$	金属 离子	$c(\text{M})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\beta_{\text{M/Cs}}$
Na^+	8.7×10^{-11}	2 135	Fe^{3+}	2.8×10^{-8}	3
K^+	1.9×10^{-8}	6	Zn^{2+}	1.7×10^{-10}	388
Sr^{2+}	5.7×10^{-9}	8	Ca^{2+}	5.7×10^{-10}	186
Co^{2+}	-	-			

注: $c_0(\text{M}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Cs}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$

3 结 论

(1) 采用丙烯酸与 AMP 溶液混合,在溶液中引发丙烯酸聚合,生成聚丙烯酸接枝 AMP 凝胶复合吸附剂。AMP-PA 复合材料在 1.0 mol/L HNO_3 介质中 10 h 内达到吸附平衡,酸度从 0.01~3.0 mol/L 范围内铯在 AMP-PA 上的吸附量约为 3.2 mg/g,采用 3.0 mol/L $\text{NH}_4\text{Cl} + 1.0 \text{ mol/L}$ HNO_3 溶液解吸 Cs^+ ,解吸率约为 70%,解吸率变化很小。

(2) 1.0 mol/L HNO_3 介质中,随着 Cs^+ 浓度的增大,固相吸附量增大,吸附行为可以采用 Langmuir 模型拟合,最大吸附量为 4.7 mg/g。

(3) 静态吸附实验发现, Na^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 与 Cs^+ 同时存在下,复合材料对 Na^+ 、 K^+ 基本不吸附,对 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 均有少量吸附,其中对 Sr^{2+} 吸附较为明显。AMP-PA 复合材料对 Cs^+ 的吸附率达到 96% 以上,杂质离子对 AMP-PA 吸附 Cs^+ 没有显著影响,说明 AMP-PA 对 Cs^+ 的吸附具有高选择性。

(4) 动态柱实验发现,AMP-PA 对铯的吸附量为 4.32 mg/g,解吸率约为 50.4%。在高浓度杂质离子 Na^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 存在下,AMP-PA 柱可以选择性分离铯,在铯的淋洗液中 Co^{2+} 低于检测限,含量最高的 Fe^{3+} 分离因子为 3,浓度比起始浓度降低四个数量级。

参考文献:

[1] Todd T A, Law J D, Herbst R S. Cesium and strontium separation technologies literature review[J]. 2004, <https://www.researchgate.net/publication/241729975>.

[2] Faubel W, Ali S A. Separation of cesium from acid ILW-Purex solutions by sorption on inorganic ion exchangers[J]. Radiochim Acta, 1986, 40(1): 49-56.

[3] Lento J, Harjula R. Separation of cesium from nuclear waste solutions with hexacyano-ferrate(II)s and ammonium phosphomolybdate[J]. Solvent Extr Ion Exc, 1987, 5(2): 343-352.

[4] Deng H, Li Y, Huang Y, et al. An efficient composite ion exchanger of silica matrix impregnated with ammonium molybdophosphate for cesium uptake from aqueous solution[J]. Chem Eng J, 2016, 286: 25-35.

[5] Sun C, Zhang F, Wang X, et al. Facile preparation of ammonium molybdophosphate/Al-MCM-41 composite material from natural clay and its use in cesium ion adsorption[J]. Eur J Inorg Chem, 2015, 2015(12): 2125-2131.

[6] Park Y, Shin W S, Choi S J, Ammonium salt of heteropoly acid immobilized on mesoporous silica (SBA-15): an efficient ion exchanger for cesium ion[J]. Chem Eng J, 2013, 220: 204-213.

[7] Schneider S, Garcez A C, Tremblay M, et al. Nanoporous ammonium molybdophosphate-silica hybrids as regenerable ultra-selective extraction agents for radiocesium monitoring[J]. New J Chem, 2013, 37(12): 3877-3880.

[8] Mimura H, Saito M, Akiba K, et al. Selective uptake of cesium by ammonium molybdophosphate (AMP)-calcium alginate composites[J]. J Nucl Sci Technol, 2001, 38(10): 872-878.

[9] Ye X, Wu Z, Li W, et al. Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate-calcium alginate composite adsorbent[J]. Colloid Surface A, 2009, 342(1-3): 76-83.

[10] Banerjee D, Rao M A, Gabriel J, et al. Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin[J]. Desalination, 2008, 232(1): 172-180.

[11] Yoshida S, Kimura Y, Ogino I, et al. Synthesis of a microhoneycomb-type silica-supported ammonium molybdophosphate for cesium separation[J]. J Chem Eng Jpn, 2013, 46(9): 616-619.

- [12] Sebesta F, Stefura V. Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1990, 140: 15-21.
- [13] Todd T A, Mann N R, Tranter T J, et al. Cesium sorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 254(1): 47-52.
- [14] Park Y, Lee Y C, Shin W S, et al. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)[J]. Chem Eng J, 2010, 162(2): 685-695.
- [15] Tranter T J, Herbst R S, Todd T A, et al. Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile(AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions[J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 107-121.
- [16] Tabatabaefar A, Keshtkar A R, Moosavian M A. Preparation and characterization of a novel electro-spun ammonium molybdophosphate/polyacrylonitrile nanofiber adsorbent for cesium removal[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 305(2): 1-12.
- [17] Li A, Wang A. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite[J]. Eur Polym J, 2005, 41(7): 1630-1637.
- [18] Wang X, Zheng Y, Wang A. Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite composites[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2-3): 970-977.
- [19] Anirudhan T S, Deepa J R, Binusreejayan. Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions: kinetic and equilibrium profiles[J]. Chem Eng J, 2015, 273: 390-400.
- [20] Liu T, Duan G, Duan X, et al. Adsorptive features of polyacrylic acid hydrogel for UO_2^{2+} [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 297(1): 119-125.
- [21] Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates[J]. Chem Rev, 1988, 98: 359-387.
- [22] 黄召亚, 张东, 谭昭怡. 沉淀法制备磷钼酸铵及其对 Cs^+ 的吸附特性研究[J]. 核技术, 2013, 36(2): 42-45.
- [23] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [24] Qian L, Hu P, Jiang Z, et al. Effect of pH, fulvic acid and temperature on the sorption of uranyl on ZrP_2O_7 [J]. Sci China Chem, 2010, 53: 1429-1437.
- [25] 刘珊. 粗粒磷钼酸铵及其复合物对铷/铯离子的选择性吸附研究[M]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [26] 邓启民, 李茂良, 程作用. 磷酸锆-磷钼酸铵复合离子交换剂提取铯[J]. 核动力工程, 2007, 27(1): 94-96.
- [27] 刘伟生. 配位化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [28] 程建英. 盐湖卤水中铯吸附剂的制备及其应用研究[M]. 西宁: 青海大学, 2013.