

球形亚铁氰化镍钾聚丙烯腈吸附剂的制备及应用

游新锋^{1,2}, 李 腾¹, 牟 凌², 张振涛¹, 刘开明², 李连顺²,
华小辉¹, 曹学斌², 李 童², 李雪玉²

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中核四〇四有限公司, 甘肃 嘉峪关 735103

摘要:制备了以聚丙烯腈(PAN)为骨架、亚铁氰化镍钾(KNiFC)为核心的球形复合吸附剂(KNiFC/PAN), 并通过 X 射线衍射仪、金相显微镜和电感耦合等离子体质谱仪等手段对该吸附剂进行了分析表征。采用批次实验, 研究了硝酸浓度、 Na^+ 、 NH_4^+ 、接触时间等对 KNiFC/PAN 吸附 Cs^+ 的影响, 研究了吸附过程的反应动力学和吸附等温线。结果表明, 该吸附剂对 Cs^+ 的典型吸附分配系数(K_d)为 $10^4 \sim 10^5$ mL/g, 平衡时间小于 5 min; 硝酸浓度小于 1.0 mol/L 时, K_d 值基本不变, 之后随酸度增加, K_d 值逐步减小; 随着 Na^+ 浓度增加 K_d 值逐步减小; NH_4^+ 对 Cs^+ 的吸附有明显的竞争。KNiFC/PAN 对 Cs^+ 的等温吸附较符合 Langmuir 模型, 饱和吸附容量可达 127 mg/g; 吸附动力学符合准二级动力学模型; KNiFC/PAN 对 Cs^+ 的吸附为化学吸附。柱实验表明, 该吸附剂可用于柱实验, 操作方便, 可将低放废液净化至 ^{137}Cs 活度浓度小于 10 Bq/L, 处理能力大于 17 500 倍床容积, 可为低放废液的深度净化提供技术支持。

关键词:亚铁氰化镍钾; 吸附; ^{137}Cs ; 深度净化; 低放废液

中图分类号: O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)01-0091-08

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019074

Preparation and Application of Spherical Ferrocyanide Nickel Potassium Polyacrylonitrile Composite Adsorbent

YOU Xin-feng^{1,2}, LI Teng¹, MOU Ling², ZHANG Zhen-tao¹, LIU Kai-ming²,
LI Lian-shun², HUA Xiao-hui¹, CAO Xue-bin², LI Tong², LI Xue-yu²

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

2. The 404 company Ltd., China National Nuclear Corporation, Jiayuguan 735103, China

Abstract: A spherical composite adsorbent of ferrocyanide nickel potassium binding with polyacrylonitrile(KNiFC/PAN) was prepared. The KNiFC/PAN was characterized and analyzed by XRD, metalloscope, ICP-MS, etc. Cs^+ adsorption on KNiFC/PAN as a function of the concentrations of nitric acid, Na^+ , NH_4^+ , and contact time was studied through batch experiments. Furthermore, the adsorption kinetics and isotherms were analyzed. The results show that the typical adsorption distribution coefficient(K_d) for Cs^+ is 10^4 - 10^5 mL/g, and

the adsorption equilibrium time is within 5 min. When the concentration of nitric acid is less than 1.0 mol/L, the K_d value is almost unaffected, and the K_d value decreases with acid concentration increasing while the concentration of nitric acid is greater than 1.0 mol/L. And Na^+ has a little effect on adsorption of Cs^+ , however, NH_4^+ has significantly competition with Cs^+ . The adsorption isotherm of Cs^+ on the adsorbent is better described with the Langmuir equation model, and its saturated adsorption capacity is 127 mg/g, the pseudo-second-order kinetics equation fits well with the experimental data. Finally, it is proved by column experiments that the adsorbent can remove ^{137}Cs to less than 10 Bq/L, and with more than 17 500 volume reduction factors. The adsorbent is easy to using for column operation and hopeful for deep purification of radioactive low level water in nuclear field.

Key words: ferrocyanide nickel potassium; adsorption; ^{137}Cs ; deep purification; low level radioactive liquid

随着核能的大发展,对放射性废物的处理越来越受到关注。中国监管部门对放射性废液的要求比国际原子能机构(IAEA)的标准更严格。如对于内陆厂址,要求液体放射性流出物中总放射性浓度不应超过 100 Bq/L^[1];对某些核设施要求其液体流出物中总 β 放射性浓度小于 44 Bq/L,总 α 放射性浓度小于 0.4 Bq/L;城市生活用水标准中要求总 α 放射性浓度小于 1 Bq/L,总 β 放射性浓度小于 10 Bq/L。因此,为满足严格的环保要求,实现放射性废物最小化,国际上提出许多低放废液的深度净化和放射性“零排放”技术研究^[2]。 ^{137}Cs 是溶液中放射性的重要贡献者,比如在后处理厂低放废液中 ^{137}Cs 约占总 β 放射性的 40%~50%。同时,由于 Cs 在溶液中以一价金属离子形式存在,其去除受盐度、酸度等影响难以净化。因此,如何有效去除和净化 ^{137}Cs 非常重要。

目前,国内外对含 Cs 低放废液的处理开展了大量研究,过渡金属亚铁氰化物因其高选择性和吸附容量成为研究重点,前人^[3-6]对该类材料曾进行了大量系统地研究,包括各类亚铁氰化物的制备方法、吸附性能、化学组成、吸附机理等。但这些吸附剂大多为细小的粉末,机械强度差、固相流失严重,无法直接用于柱操作。为此,以 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、聚丙烯腈(PAN)、离子交换树脂、活性炭等为载体,采用浸渍法、溶胶-凝胶法、固相沉积法等合成了如 NaCoCF/KCoCF 复合吸附剂、亚铁氰化钛钾、亚铁氰化镍钾(KNiFC)- ZrO_2 等复合吸附剂^[7-12]。其中,PAN 以其优异的物理-化学性质如耐酸稳定性、耐辐照性、易成型等逐步受到关注。Inan 等^[13]以 Zr-Mn 氧化物为吸附核

心、以 PAN 为载体给出了 Zr/MnO_2 -PAN 小球的制备方法等。芬兰赫尔辛基大学^[14]合成了亚铁氰化物颗粒吸附剂,并成功用于核电站废液处理。我国在该领域先后合成了 KCoCF-SiO_2 吸附剂、亚铁氰化钛钾吸附剂、磁性亚铁氰化镍钾吸附剂等,并开展了大量基础研究^[15-18]。2013 年,中国辐射防护研究院^[19]报道了 10 kg/批规模的亚铁氰化物生产装置。2014—2016 年,贾铭椿等^[20-21]报道了钛硅酸/PAN、亚铁氰化钴钾/PAN 球形复合吸附剂及其对 Cs 的吸附性能研究。但国内还未见有 KNiFC/PAN 球形复合吸附剂的研究报道。本工作拟以 PAN 为基体、以 KNiFC 为吸附核心,制备 KNiFC/PAN 球形复合吸附剂,系统研究该 KNiFC/PAN 球形复合吸附剂的结构、吸附性能,对其吸附机理进行初探,并用真实料液进行处理验证,希望为我国含 Cs 放射性废液的净化处理提供技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂如无特殊说明均为市售分析纯;实验用水为去离子水; ^{137}Cs 为放化纯 CsCl 水溶液。

XRD-6000X 射线衍射仪(XRD),日本 Shimadzu 公司;X-SeriesII 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),美国 ThermoFisher Scientific 公司;LV100D 金相显微镜,日本尼康显像公司;GEM40P4 型 HPGe γ 探测器及其多道谱仪分析系统,ORTEC 公司;QUANTULUS 1220 型液闪谱仪,用于测量总 α/β 活度,芬兰 Wallac 公司;A $\times$ 204 型电子天平,感量 10^{-4} g,瑞士梅特勒公司。

1.2 KNiFC/PAN 的制备

将 0.5 mol/L Ni(NO₃)₂ 水溶液缓慢滴加入 0.3 mol/L K₄Fe(CN)₆-1.8×10⁻³ mol/L CH₃COOH 中,边滴加边搅拌,反应在冰水浴中进行,最终 Ni(NO₃)₂溶液与 KNiFC 体积比约为 1:1。溶液滴加完成后,继续反应 15~30 min。接着,静止陈化一段时间。过滤沉淀、并用去离子水洗涤 3~4 次。然后,将沉淀于 80 ℃下干燥脱水。最后,将沉淀物粉碎至 48 μm 以下得到 KNiFC 粉体。用 Inan 等^[13]的方法制备成 KNiFC/PAN 小球。具体方法为:(1) 将 KNiFC 粉末加入到 40% (质量分数,下同)的 N,N-二甲基酰胺(DMF)-PAN 溶液中,KNiFC 和 PAN 质量比为 4:1,搅拌混合均匀;(2) 用蠕动泵将该混合溶液通过一个带有微震器的小喷嘴形成小液滴;(3) 该液滴缓慢滴入超纯水/异戊醇溶液中,凝聚陈化 24 h;(4) 将形成的凝胶小球用去离子水反复冲洗 3~4 次后,70 ℃空气干燥 2 d 去除残余的溶剂,冷却至室温,得到灰绿色吸附剂小球。

1.3 吸附分配系数 K_d 的测定

用电子天平准确称取约 0.1 g 干的 KNiFC/PAN 吸附剂小球于 15 mL 的聚乙烯离心管内,加入配制好的 ¹³⁷Cs 溶液(活度浓度约为 2.0×10⁷ Bq/L)10 mL,拧紧盖子,振荡 1~2 min。室温下,静置吸附 4 h 后在 4 000 r/min 下离心 15 min,取上清液 1 mL 于 HPGe γ 探测器上测量 ¹³⁷Cs 的活度浓度,根据公式(1)求出 K_d 值。

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times \frac{V}{m} \tag{1}$$

式中:C₀, ¹³⁷Cs 的初始活度浓度,Bq/L;C_t,吸附时间 t 后 ¹³⁷Cs 的活度浓度,Bq/L;V,吸附溶液的体积,mL;m,KNiFC/PAN 吸附剂的质量,g。

1.4 吸附动力学实验

向装有约 0.2 g KNiFC/PAN 小球的离心管中,加入 ρ₀=2.0 g/L 的 CsNO₃ 溶液(HNO₃ 浓度为 0.44 mol/L),20 ℃静置吸附,每隔一定时间取 3 个平行样,用 ICP-MS 分析测量上清液中 Cs⁺ 的质量浓度(ρ_t,g/L),根据公式(2)计算出不同时间下吸附剂对 Cs 的吸附量(q,mg/g),并制作 q_t-t 曲线。

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \tag{2}$$

1.5 吸附等温线测定

配制 15 个不同浓度的 CsNO₃ 溶液,Cs⁺ 的

质量浓度(ρ₀,g/L)分别为 1~60 g/L。用电子天平准确称取约 0.5 g 干的 KNiFC/PAN 小球分别置于 15 个 10 mL 的离心管中,用定量移液枪向每个离心管依次移取 5 mL 不同质量浓度的 CsNO₃ 水溶液,置振动床上振动 10 min,在 25 ℃恒温条件下静置 4 h,取上清液,用 ICP-MS 分析上层水相中的 Cs⁺ 质量浓度。根据公式(2)计算不同 CsNO₃ 浓度下 KNiFC/PAN 对 Cs 的吸附量,并做出该温度下的吸附等温曲线 q_e-ρ_e。

1.6 柱实验

室温 15 ℃下,在下端用玻璃棉支撑的内径为 ϕ8 mm 玻璃柱中湿法装入 KNiFC/PAN 吸附剂小球约 4 mL。然后,将放射性溶液(源项列于表 1)以约 40 mL/h 的流速通过吸附柱,收集流出液,测定 ¹³⁷Cs 和总 β 放射性活度浓度,作 ¹³⁷Cs 的流出曲线。

表 1 某核设施运行产生的低放废液主要组成

Table 1 Content of low level radioactive liquid from a Chinese nuclear facility

组分	ρ _{测量值} / (mg · L ⁻¹)	组分	C _{测量值} / (Bq · L ⁻¹)
Li	0.01	¹³⁷ Cs	2.0×10 ² ~1.0×10 ³
Na	24.60	²⁴¹ Am	约 1.0×10 ²
K	1.01	⁹⁰ Sr	<12.45
Mg	5.45	∑α	约 1.0×10 ²
Ca	6.96	∑β	2.0×10 ³ ~3.0×10 ³
Ba	0.04		
Pb	0.02		
Fe	0.74		
Al	0.11		
Si	1.22		

注:c(H⁺)=0.03 mol/L

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

为了确定 KNiFC 粉末的化学组成和晶体结构,对制备的 KNiFC 粉末进行了 XRD 测定,其图谱示于图 1。从图 1 可知,其衍射峰与 K₂NiFe(CN)₆ 标准衍射峰一致,这说明该粉末为 K₂NiFe(CN)₆,晶型结构较好。用浓酸加热溶解 KNiFC 粉末后,用 ICP-MS 分析其溶液,得到该 KNiFC 粉末的化学

组成,其化学式可表示为: $K_{1.33}Ni_{1.34}Fe(CN)_6$ 。实验中发现,随着 PAN 质量分数的增加,KNiFC/PAN 吸附剂的机械强度逐步增强。当 PAN 的质量分数大于 15% 时,KNiFC/PAN 吸附剂具有较好的机械强度和成球率。图 2 为 PAN 质量分数为 20% 的 KNiFC/PAN 小球电镜照片。从图 2(a)可知,该吸附剂为表面光滑的球形颗粒,其粒度大小为 0.2~0.6 mm。由图 2(b)发现,吸附剂内部为以 PAN 为骨架的多孔网状结构,孔径为 3~25 μm 。该种多孔结构有利于增加吸附面积,提高吸附速率。

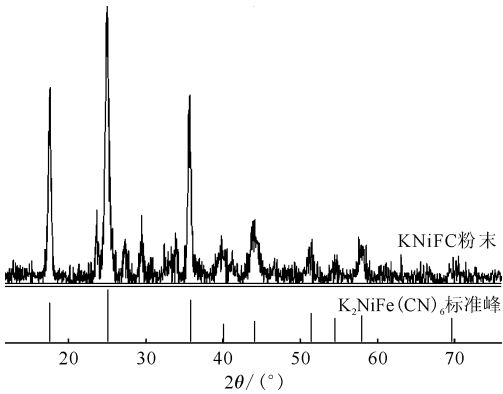
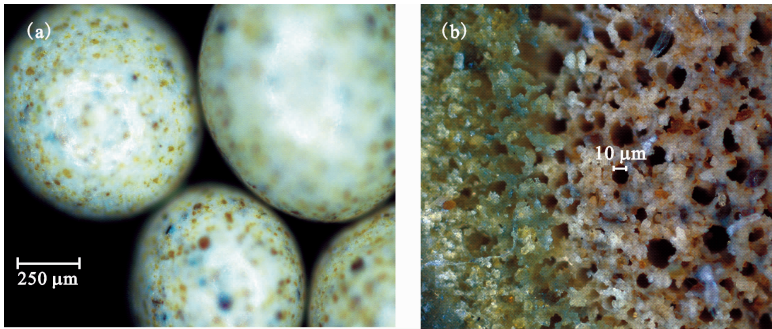


图 1 KNiFC 粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum of prepared KNiFC powder



$w(PAN)=20\%$
(a)——外观,(b)——横切面
图 2 KNiFC/PAN 电子显微照片

Fig. 2 Microscope photos of KNiFC/PAN composite

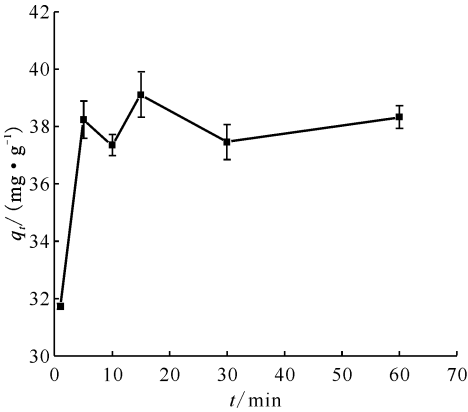
2.2 吸附动力学

实验发现,所制备的 KNiFC/PAN 吸附剂的吸附速率非常快,在 5 min 之内吸附即可达到平衡,对 Cs^+ 的 K_d 值为 2.0×10^4 mL/g,这主要得益于其多孔网状结构。

在 0.44 mol/L HNO_3 介质中,获得了 20 $^{\circ}C$ 下不同吸附时间时 KNiFC/PAN 对 Cs^+ 的吸附的影响,结果示于图 3。从图 3 可知,吸附量随吸附时间的增加而迅速增大,5 min 内吸附量基本趋于稳定,吸附达到平衡。用准二级吸附动力学方程(公式(3))对吸附数据进行拟合:

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

式中: t 为吸附时间,min; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为该条件下的平衡吸附量,mg/g; k 为吸附速率常数,g/(mg · min)。动力学模型拟合结果示于图 4。如图 4 所示,该拟合直线的线性相关系数 $r^2=0.9998$,计算得 $q_e=38.31$ mg/g, $k=0.195$ g/(mg · min);由准二级动力学方程



20 $^{\circ}C$, $m=0.2004$ g, $V=5$ mL,
 $\rho_0(Cs^+)=2.0$ g/L, $c_0(HNO_3)=0.44$ mol/L
图 3 吸附时间对 Cs^+ 的吸附量的影响

Fig. 3 Effect of contact time on Cs^+ adsorption amount

拟合得到的平衡吸附量与实验结果基本一致。因此,该 KNiFC/PAN 吸附剂对 Cs^+ 的吸附符合准二级吸附动力学模型,吸附过程为化学吸附。结合文献[14]推断,该吸附机理是 Cs^+ 与

KNiFC 中的 K^+ 发生了离子交换,离子交换过程为控制步骤。

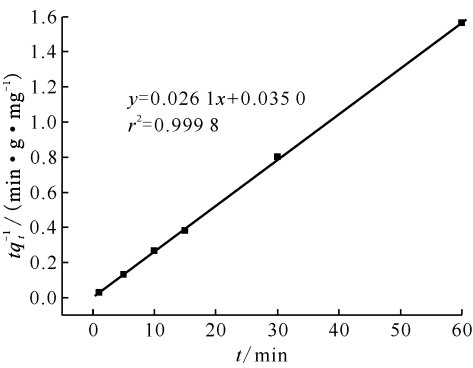
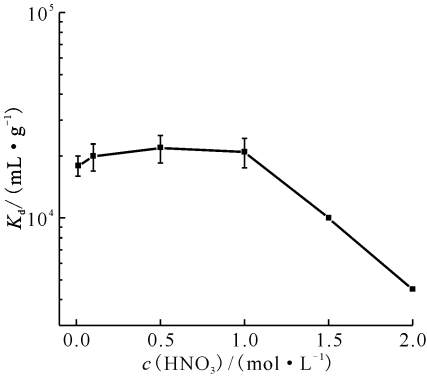


图4 准二级吸附动力学拟合曲线

Fig. 4 Fitting of adsorption data to pseudo-second-order kinetic equation

2.3 K_d 值的影响因素分析

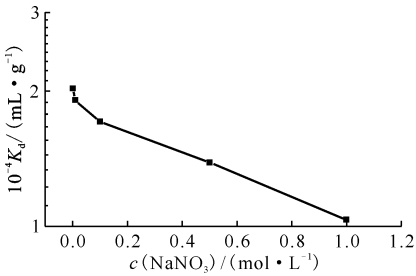
为了研究溶液性质对 KNiFC/PAN 吸附 Cs^+ 的性能影响,分别做了酸度和金属离子浓度对 Cs^+ 吸附的 K_d 值的影响实验。图 5 为不同 HNO_3 浓度对 KNiFC/PAN 吸附 Cs^+ 的影响。从图 5 可知,在 0~1.0 mol/L HNO_3 浓度范围内, Cs^+ 的 K_d 值在误差范围内基本不变,这表明该吸附剂受酸度影响较小。但随着 HNO_3 浓度进一步提高, K_d 值快速减小。同时还发现,吸附剂的颜色从绿色逐渐转变为褐色或棕色,在 2.0 mol/L HNO_3 中吸附溶液也呈现出一定的褐色。这说明,KNiFC/PAN 已被 HNO_3 氧化,其结构中的 $Fe(II)$ 转变为了 $Fe(III)$,吸附剂原有



25 °C, $m=0.1\text{ g}$, $V=10\text{ mL}$,
 $C_0(^{137}\text{Cs})=2\times10^7\text{ Bq/L}$, $t=4\text{ h}$

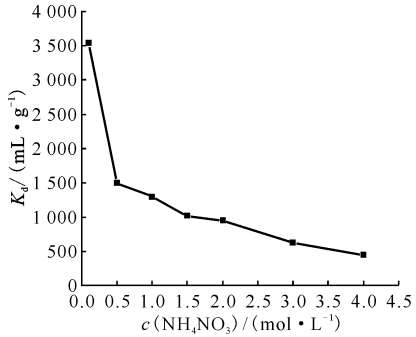
图5 Cs^+ 的 K_d 值随硝酸浓度变化曲线
Fig. 5 Effect of HNO_3 concentration on K_d of adsorption for Cs^+

的晶格结构发生变化,使得 Cs^+ 的 K_d 值快速降低,该结果与文献[7]报道一致。因此,建议在使用该吸附剂时应尽量控制 HNO_3 浓度小于 1.0 mol/L。图 6 和图 7 分别为溶液中 Na^+ 和 NH_4^+ 浓度对 Cs^+ 的 K_d 值的影响。从图 6 可知, Na^+ 浓度增大 K_d 值逐渐减小,但即使在 Na^+ 浓度为 1.0 mol/L 时, K_d 值仍大于 $1.0\times10^4\text{ mL/g}$; 这说明, Na^+ 浓度对 Cs^+ 的吸附有一定影响但影响较小。但从图 7 可知: NH_4^+ 浓度对 Cs^+ 的吸附效果影响非常大,随着 NH_4^+ 浓度增加 K_d 值快速降低;当 NH_4^+ 浓度为 0.5 mol/L 时, Cs^+ 的 K_d 值下降了 1 个量级,小于 1 500 mL/g。这是由于 NH_4^+ 半径与 Cs^+ 的离子半径非常接近,而 KNiFC 吸附剂对 Cs^+ 的吸附为离子交换机理。因此, NH_4^+ 的存在对 Cs^+ 有强烈的竞争。



25 °C, $m=0.1\text{ g}$, $V=10\text{ mL}$,
 $C_0(^{137}\text{Cs})=2\times10^7\text{ Bq/L}$, $t=4\text{ h}$

图6 Na^+ 浓度变化对 KNiFC/PAN 吸附 Cs^+ 的 K_d 值的影响
Fig. 6 Effect of Na^+ concentration on K_d of adsorption for Cs^+

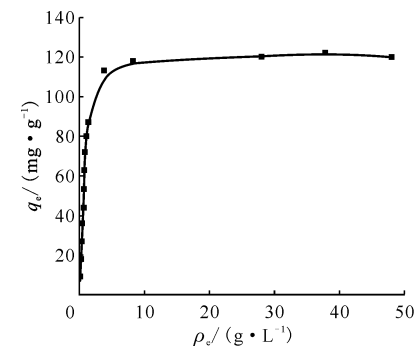


25 °C, $m=0.1\text{ g}$, $V=10\text{ mL}$,
 $C_0(^{137}\text{Cs})=2\times10^7\text{ Bq/L}$, $t=4\text{ h}$

图7 NH_4^+ 浓度变化对 KNiFC/PAN 吸附 Cs^+ 的 K_d 值的影响
Fig. 7 Effect of NH_4^+ concentration on K_d of adsorption for Cs^+

2.4 吸附等温线

为了测定该吸附剂的吸附容量,在 25 ℃下用 KNiFC/PAN 作了不同浓度 Cs⁺ 溶液的吸附平衡实验,得到了其吸附等温线示于图 8。从图 8 可知,随着 Cs⁺ 浓度的增加,Cs⁺ 的平衡吸附量逐步达到 123 mg/g 接近吸附饱和。一般地,水溶液的等温吸附数据符合 Langmuir 或 Freundlich 方程。利用这两个方程对实验数据进行拟合。



25 ℃, *m*=0.5 g, *V*=5 mL, pH=7.0, *t*=4 h
图 8 KNiFC/PAN 对 Cs⁺ 的吸附等温线
Fig. 8 Adsorption isotherms of Cs⁺ on KNiFC/PAN composites

Langmuir 吸附:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Kq_{\max}} \times \frac{1}{\rho_e} + \frac{1}{q_{\max}} \tag{4}$$

式中:*q_e* 为吸附平衡时吸附质在固相吸附剂上的吸附量,mg/g;*q_{max}* 为吸附剂的饱和吸附容量,mg/g;*K* 为该温度下的吸附常数,L/g;*ρ_e* 为吸附平衡时液相吸附质的质量浓度,g/L。

Freundlich 吸附模型是一个多分子层吸附的经验公式,其表达式见式(5)。

$$q_e = K_f \rho_e^{1/n} \tag{5}$$

将公式(5)进行变换得到:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg \rho_e \tag{6}$$

式中:*K_f*、*n* 为经验常数。

两个方程的拟合曲线分别示于图 9 和图 10,拟合结果列于表 2。从表 2 比较可知,KNiFC/PAN 吸附剂对 Cs⁺ 的吸附更加符合 Langmuir 模型,其线性拟合相关系数 *r*²=0.981,拟合得到的饱和吸附容量为 127 mg/g,较实测值 123 mg/g 略大。

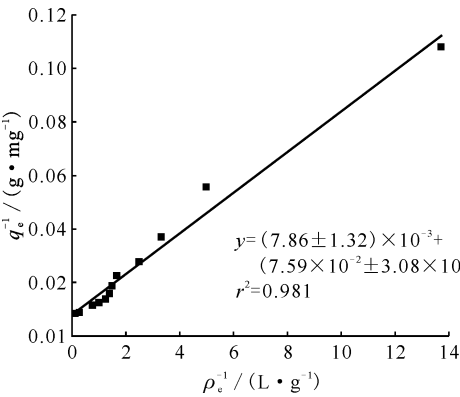


图 9 Langmuir 线性拟合曲线
Fig. 9 Fitting curve of adsorption data to Langmuir equation

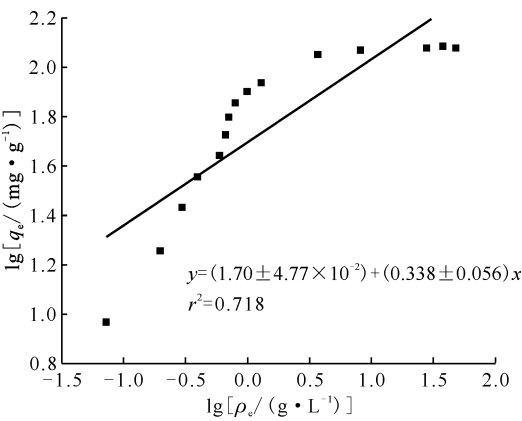


图 10 Freundlich 线性拟合曲线
Fig. 10 Fitting curve of adsorption data to Freundlich equation

表 2 Langmuir 和 Freundlich 模型与实验数据拟合结果

Table 2 Langmuir and Freundlich model fitting results for Cs adsorption on KNiFC/PAN composites

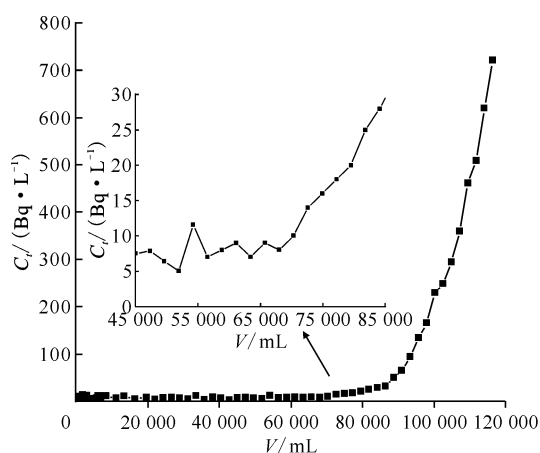
Langmuir 模型			Freundlich 模型		
<i>q_{max}</i> /(mg·g ⁻¹)	<i>K</i> /(L·g ⁻¹)	<i>r</i> ²	<i>K_f</i> /(mg·g ⁻¹ ·(L·g ⁻¹) ^{1/<i>n</i>})	<i>n</i>	<i>r</i> ²
127	1.04	0.981	49.9	2.96	0.718

2.5 柱实验

为了测试该吸附剂对¹³⁷Cs 的实际柱操作,采用 4 mL 装柱体积的 KNiFC/PAN 吸附柱对某核

设施运行含 Cs 废液进行处理,实验结果示于图 11。从图 11 可知,经过该吸附柱后,处理量小于 70 000 mL 前流出液中¹³⁷Cs 的活度浓度基本维

持在 3~13 Bq/L 之间,即 70 000 mL 时柱子发生穿透。这表明,在一定实验条件下该柱子的处理能力可达 17 500 倍床容积,该吸附剂对 ^{137}Cs 具有很好的净化效果。整个实验中,吸附剂颗粒保持完整,流速稳定,无阻塞柱子现象。对流出液中的总 β 测量比较发现,该柱子除了 ^{137}Cs 外基本不吸附其他放射性核素。若与其他处理方法结合,将废液中的 ^{90}Sr 、 ^{241}Am 、铀酰离子等放射性去除完全,便可实现低放废液达标排放。



室温 15 ℃,KNiFC/PAN 装柱体积:4 mL,

柱径 8 mm,溶液流速 40 mL/h

图 11 柱实验对 ^{137}Cs 的净化曲线

Fig. 11 ^{137}Cs effluent curve

of KNiFC/PAN adsorption column test

为了验证该思想,用装有 20 L KNiFC/PAN 颗粒的吸附柱与 50 L 的磺酸基阳离子交换树脂柱串联处理了约 300 m³ 的某设施运行产生的含 ^{137}Cs 的放射性废液。结果发现,在 200 L/h 流速下,总 β 放射性浓度可小于 10 Bq/L,总 α 放射性浓度小于 0.5 Bq/L,满足放射性排放标准,可实现放射性的“零排放”。这表明,采用阳离子吸附柱与本 KNiFC/PAN 吸附串联可实现放射性废液净化排放处理,且处理工艺简单,二次废物量少。

3 结 论

制备了对 Cs 吸附能力强、机械强度良好的球形亚铁氰化镍钾/聚丙烯腈(KNiFC/PAN)复合吸附剂,并用 X 射线衍射仪、金相显微镜和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等手段对该吸附剂进行了表征和分析。采用静态实验,对其吸附性能进行了测试。研究结果发现,在室温下,该

吸附剂对 Cs^+ 的典型吸附分配系数 K_d 为 $10^4 \sim 10^5$ mL/g,吸附平衡时间小于 5 min,离子半径较小的 Na^+ 对吸附影响较小,溶液中存在 NH_4^+ 时严重影响 Cs^+ 的吸附; HNO_3 浓度小于 1.0 mol/L 时, Cs^+ 的 K_d 值基本不变,之后随酸度增加 Cs^+ 的 K_d 值逐步减小;吸附等温线较为符合 Langmuir 模型,对 Cs^+ 的饱和吸附容量可达 127 mg/g;吸附动力学符合准二级吸附动力学方程,KNiFC/PAN 对 Cs^+ 的吸附为化学吸附。柱实验发现,该吸附剂柱操作方便,对 ^{137}Cs 的净化效果良好,处理能力可达 17 500 倍床容积,流出液满足放射性排放标准,可为低放废液的深度净化提供技术支持。

致谢:中核四〇四有限公司保健物理中心第三站在放射性样品分析方面做了大量的工作,在此表示真挚的感谢。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. GB6429-2011 核动力厂环境辐射防护规定[S]. 北京:中国环境科学出版社,2011:1-20.
- [2] 陈少伟,乔培鹏. 内陆核电站放射性液态流出物“近零排放”探讨[J]. 核科学与工程,2015,35(2):373-378.
- [3] 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.
- [4] Perkárek V, Vesely V. Synthetic inorganic ion-exchanger II: salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers[J]. Talanta, 1972, 19: 1245-1283.
- [5] 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.
- [6] Hass P A. A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions[J]. Sep Sci Tech, 1993, 28(17-18): 2479-2506.
- [7] Collins J L, Davidson D J, Chase C W. Development and testing of ion exchangers for treatment liquid waste; ORNL/TM-12315[R]. US: Tennessee Technological University, 1993.
- [8] Lilga M A, Orth R J, Sukamto J P H, et al. Metal ion separations using electrically switched ion exchange[J]. Sep Purif Technol, 1997, 11: 147-

- 158.
- [9] Szöke S, Pátay G, Weiser L. Development of selective cobalt and cesium removal from the evaporator concentrates of the PWR Paks[J]. *Radiochim Acta*, 2003, 91: 229-232.
- [10] Sharygin L, Muromskiy A, Kalyagina M. A granular inorganic cation-exchanger selective to cesium[J]. *J Nucl Sci Tech*, 2007, 44(5): 767-773.
- [11] Avramenko V A, Bratskaya S Y, Egorin A M, et al. Colloid-stable nanosized selective sorbents for decontamination of bulk materials[J]. *Doklady Chemistry*, 2008, 422(5): 251-254.
- [12] Nilchi A, Khanchi A, Atshi A, et al. The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix[J]. *J Hazard Mater A*, 2006, 137: 1271-1276.
- [13] Inan S, Altas Y. Preparation of zirconium-manganese oxide/polyacrylonitrile (Zr-Mn oxide/PAN) composite spheres and the investigation of Sr(II) sorption by experimental design[J]. *Chem Eng J*, 2011, 168: 1263-1271.
- [14] 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), Feb. 2003. Tucson: WM Symposia, Inc., 2003.
- [15] Yin X B, Wu Y, Mimura H, et al. Selective adsorption and stable solidification of radioactive cesium ions by porous silica gels loaded with insoluble ferrocyanides[J]. *Sci China Chem*, 2014, 57(11): 1470-1476.
- [16] 徐世平,姜长印,宋崇立. 亚铁氰化钛钾离子交换反应动力学[J]. *核化学与放射化学*, 2001, 23(2): 108-113.
- [17] Feng X G, Jing S, Wu Q L, et al. Thermal decomposition of potassium titanium hexacyanoferrate(II) loaded with cesium in a fixed bed calciner[J]. *Chin J Chem Eng*, 2007, 15(2): 184-189.
- [18] 游新锋,张振涛. 新型铯选择性吸附剂的合成及性能[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(3): 140-148.
- [19] 张涛革,刘志辉,武明亮,等. 除 Sr、Cs 无机交换剂的制备及性能[J]. *辐射防护通讯*, 2013, 33(3): 21-24.
- [20] 杜志辉,贾铭椿,门金凤,等. 聚丙烯腈-亚铁氰化钾钴/钛球形复合吸附剂制备及其对 Cs⁺ 的吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(1): 14-22.
- [21] 贾铭椿,杜志辉,王晓伟,等. 聚丙烯腈-钛硅酸钠球形复合吸附剂对 Cs⁺ 的吸附剂性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(1): 31-38.