

亚铁氰化钾镍/钾基蒙脱石吸附材料的制备及其对 Cs⁺ 的吸附性能

武玉增¹, 王贺远¹, 张子健², 李春晖², 郭锐¹, 矫彩山^{2,*}

1. 中国船舶及海洋工程设计研究院, 上海 200011; 2. 哈尔滨工程大学核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要: 放射性废液中 Cs⁺ 的有效去除对核电厂安全运行及生态环境保护具有重要意义。本研究以亚铁氰化钾镍 (KNiCF) 为功能材料, 钾基蒙脱石 (K-MMT) 为载体, 制备了新型 KNiCF/K-MMT 吸附材料。通过静态和动态吸附实验测定 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的吸附性能。结果表明: KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的吸附符合 Sips 吸附等温模型和准二级动力学模型, Cs⁺ 吸附容量达到 138.5 mg/g, 吸附速率常数 $k_2=3.23\times 10^{-4}$ g/(mg·min), 对大多数干扰阳离子的选择性系数 $\alpha_{CsM}>50$; 动态吸附过程符合 Thomas 动态吸附模型, 表明吸附过程是均匀表面的单分子层吸附, 内部扩散和外部扩散均不是吸附过程的控制步骤。KNiCF/K-MMT 具有多孔结构、丰富的吸附位点以及吸附柱内低传质阻力等优势, 对 Cs⁺ 具有良好的吸附性能, 在含 Cs⁺ 废水的处理方面具有应用潜力。

关键词: 亚铁氰化钾镍; 钾基蒙脱石; 吸附; 模拟放射性废液

中图分类号: TL941.19

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)01-0025-11

doi: 10.7538/hhx.2025.YX.2024088

Preparation of Potassium Nickel Ferricyanide/Potassium Montmorillonite Complex Ion Exchanger and Adsorption Properties for Cs⁺

WU Yuzeng¹, WANG Heyuan¹, ZHANG Zijian², LI Chunhui², GUO Rui¹, JIAO Caishan^{2,*}

1. Marine Design and Research Institute of China, Shanghai 200011, China;

2. College of Nuclear Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Abstract: Cs⁺ in liquid radioactive waste of nuclear power plant has the characteristics of long half-life, strong radioactivity and high ionization in water, which seriously endangers ecological environment and human health. Therefore, the effective removal of Cs⁺ is of great significance for the safe operation of nuclear power plant and the protection of ecological environment. At present, Cs⁺ is mainly removed by ion exchange method in nuclear power plants, but the nuclear grade resin used has the problem of poor selectivity for Cs⁺. Ferrocyanide(KMCF) has excellent adsorption capacity and selectivity for Cs⁺, and is a promising adsorption material for Cs⁺ removal. However, due to its fine particles, poor mechanical strength and high flow resistance, it is not suitable for column operation. In this paper, a novel composite adsorption material was prepared by using potassium nickel ferrocyanide(KNiCF) as the functional material and potassium montmorillonite(K-MMT) as the carrier. The materials microstructure and composition were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and scanning electron microscopy(SEM).

The results indicate that KNiCF/K-MMT adsorption materials have pore structure, with successfully loaded of KNiCF. Furthermore, thermogravimetric differential thermal analysis(TGA) supported the high thermal stability of KNiCF/K-MMT. The adsorption performance of KNiCF/K-MMT on Cs⁺ was determined by static and dynamic adsorption experiments. On the hand, the static adsorption experiment investigated the effect of initial concentration of Cs⁺, adsorption time, temperature, pH and interference ions on the adsorption process. The result of static adsorption experiment indicates that the adsorption of Cs⁺ by KNiCF/K-MMT reaches equilibrium after 8 h. The adsorption isothermal process and adsorption kinetics process are in line with the Sips adsorption isothermal model and pseudo-second-order kinetic model, respectively. The result indicates that the maximum adsorption capacity of Cs⁺ is 138.5 mg/g and the adsorption rate constant k_2 is 3.23×10^{-4} g/(mg·min). It demonstrates that KNiCF/K-MMT shows magnificent adsorption capacity and kinetics of Cs⁺. The adsorption capacity of KNiCF/K-MMT for Cs⁺ is positively correlated with reaction temperature. The adsorption process of Cs⁺ by KNiCF/K-MMT is spontaneous endothermic reaction with adsorption enthalpy equal to 43.03 kJ/mol. Under the condition of pH=5-8, the adsorption capacity of KNiCF/K-MMT for Cs⁺ increases first and then decreases with the increase of pH value. KNiCF/K-MMT shows the max adsorption capacity for Cs⁺ under neutral conditions. In addition, KNiCF/K-MMT shows magnificent selectivity for Cs⁺. Except for Sr²⁺, the selectivity coefficients of KNiCF/K-MMT for other interfering ions(Na⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Cr³⁺, and Mn²⁺) $\alpha_{Cs/M}$ are more than 50. On the other hand, the dynamic adsorption experiments investigated the effect of feed flow rate, bed height, and Cs⁺ initial concentration. The experimental results are fitted by different dynamic adsorption model, namely Thomas and Yoon-Nelson dynamic adsorption model. Both models have a preferable fitting degree($r^2 > 0.95$) for the dynamic adsorption process. The result of fitting demonstrates that the adsorption process is a single molecular layer adsorption on a uniform surface, and neither internal diffusion nor external diffusion is the control step of the adsorption process. Based on the advantages of pore structure, abundant adsorption sites and low mass transfer resistance in adsorption column. KNiCF/K-MMT has well adsorption and selection performance for Cs⁺, which has application potential in the treatment of wastewater containing Cs⁺.

Key words: potassium nickel ferrocyanide; calcium montmorillonite; adsorption; simulated liquid radioactive waste

随着我国核电的发展,放射性废液处理也愈加受到重视^[1]。在核电厂运行、维修和退役等过程中会不断产生放射性废液^[2],其中通常含有长半衰期放射性核素,主要包括裂变产物(如¹³⁷Cs、⁹⁰Sr)以及腐蚀活化产物(如⁶⁰Co、⁵⁵Fe和⁵⁴Mn)^[3-4]。其中,¹³⁷Cs的半衰期长($T_{1/2}=30.17$ a),放射性强,在水中的溶解度高,严重危害人类健康和生态环境^[5]。目前,核电厂放射性废液处理系统中普遍采用离子交换树脂去除废液中的放射性核素,但对Cs⁺的去除效果不理想。因此,制备对Cs⁺具有高吸附容量、高选择性的吸附剂,作为补充净化单元,进一步有效去除放射性废液中的放射性Cs同位素,有利于实现核电厂放射性废液的“近零排放”。亚铁氰化物(KMCF)对Cs⁺具有优异

的吸附能力和选择性,但其颗粒细小、机械强度差且流动阻力高,不适用于柱床操作^[6-7]。根据柱床系统操作工艺对于吸附材料功能的需求,将亚铁氰化物功能化负载到载体材料已成为该领域的热点研究方向。目前,已针对亚铁氰化物的无机和有机载体材料开展了一定研究工作^[8-9]。其中,无机载体材料(如介孔二氧化硅、沸石和黏土等^[8,10-11])具有抗辐照性能好、成本低等优点^[12-14];而钾基蒙脱石(K-MMT)是由天然钙基蒙脱石钾改性制备^[15],其内部具有丰富的孔道结构,是负载亚铁氰化物潜在的无机载体材料。但钾改性蒙脱石作为载体存在机械强度低、成型困难等缺点,因此,需要加入粘结剂,提高吸附材料的机械强度,以满足其作为固定相填充到吸附柱内的

需求。

本研究拟采用亚铁氰化钾镍(KNiCF)作为功能材料, K-MMT作为载体, 海藻酸钠作为交联剂, 采用冷冻干燥工艺, 制备KNiCF/K-MMT新型吸附材料, 并探究其对Cs⁺的吸附行为和机理, 为KNiCF/K-MMT处理核电厂放射性废液中的Cs⁺提供数据参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

K₄Fe(CN)₆、CaCl₂和KCl, 福晨天津化学试剂有限公司; Ni(NO₃)₂, 天津市北联精细化学品开发有限公司; 钙基蒙脱石、CsCl, 上海麦克林生化科技有限公司; 海藻酸钠, 天津市祥瑞鑫化工科技有限公司。以上实验试剂均为分析纯。

VERTEX80 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国布鲁克公司; Ultra 55 型扫描电子显微镜(SEM), 德国蔡司仪器公司; TG-209-F3-Tarsus®热重-差热分析仪, 德国耐驰公司; IRIS Intrepid II XSP 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 赛默飞世尔公司; MS-M-S-10 磁力搅拌器, 大龙兴创实验仪器(北京)有限公司; GZX-9070MBE 鼓风干燥箱, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; BPH-7100 pH 计, 贝尔分析仪器(大连)有限公司。

1.2 表征及检测方法

采用压片法测定样品红外光谱; 采用SEM观察吸附材料微观形貌; 样品热稳定性采用热重-差热分析; 溶液中Cs⁺的浓度采用ICP-MS测定。

1.3 制备流程

KNiCF采用沉淀法制备。其中, Ni:Fe质量比为1.25, 将K₄Fe(CN)₆加入至0.8 mol/L Ni(NO₃)₂溶液中, 磁力搅拌2 h, 过滤后60 °C下烘干24 h, 研磨过100目筛。

采用冷冻干燥法^[16]合成KNiCF/K-MMT吸附材料, 具体制备流程如下: (1) 将钙基蒙脱石与1 mol/L KCl溶液混合, 搅拌12 h后离心分离, 沉淀物用去离子水洗涤3次后70 °C烘干, 研磨过200目筛, 得到K-MMT; (2) 向w=1.5%的海藻酸钠溶液中加入等量KNiCF和K-MMT, 磁力搅拌6 h; (3) 将KNiCF/K-MMT悬浊液滴入0.5 mol/L CaCl₂溶液中, 之后室温陈化24 h; (4) 过滤后转移至0.5 mol/L KCl溶液中, 缓慢搅拌24 h, 过滤后冷冻干燥48 h, 制得KNiCF/K-MMT吸附材料。

1.4 静态吸附实验

静态吸附实验在恒温摇床中开展, 摇床转速为200 r/min。探究了Cs⁺初始质量浓度ρ₀、吸附时间 t 、温度 T 和pH值等因素对KNiCF/K-MMT吸附Cs⁺的影响。Cs⁺平衡吸附容量 q_e 计算式如下^[17]:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为Cs⁺平衡吸附容量, mg/g; ρ₀、ρ_e为初始和吸附平衡时料液中Cs⁺质量浓度, mg/L; m 为吸附材料KNiCF/K-MMT质量, g; V 为Cs⁺料液体积, L。

静态吸附实验中同时探究了Na⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Sr²⁺和Mn²⁺等离子对Cs⁺吸附的影响, 各个干扰离子的质量浓度均为1 g/L, 以选择性系数 α 反映不同金属离子对KNiCF/K-MMT复合离子交换剂对Cs⁺的选择性吸附效果, 如式(2)所示^[18]:

$$\alpha_{Cs/M} = \frac{K_{d,Cs}}{K_{d,M}} \quad (2)$$

式中: $K_{d,Cs}$ 和 $K_{d,M}$ 分别为吸附平衡时Cs⁺和竞争阳离子在固液两相的吸附分配系数, L/g。

吸附分配系数的计算公式如式(3)所示^[17]:

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (3)$$

1.5 动态吸附实验

本实验以ρ₁/ρ₀=0.35为穿透点, ρ₁/ρ₀=0.95为饱和点, 动态吸附采用的固定床装置由料液罐、蠕动泵、固定床反应器所组成, 动态柱料液流向为下进上出(图1)。按预定时间间隔, 取样并测定流出液中Cs⁺浓度, 绘制动态吸附曲线。实验中考察了进料流速 u 、床层高度 h 、ρ₀等因素的影响。

动态吸附实验中, 当吸附剂对吸附质的吸附达到饱和时, 此时吸附剂对吸附质的吸附量称为饱和吸附容量。KNiCF/K-MMT对Cs⁺的饱和吸附容量 q_m 计算公式如式(4)所示^[19]:



图1 Cs⁺动态吸附实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of dynamic adsorption experiment of Cs⁺

$$q_m = \frac{q_T}{m} \quad (4)$$

$$q_T = \frac{u}{1000} \rho_0 \int_{t=0}^{t=t_T} \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_0}\right) dt \quad (5)$$

式中: q_m 表示 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的饱和吸附容量, mg/g; m 表示 KNiCF/K-MMT 的质量, g; q_T 表示 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 总的吸附量, mg; ρ_t 表示任意时刻 t 的出料液中 Cs^+ 的质量浓度, g/L; u 为料液流速, mL/min; t_T 为达到饱和点的时间, min;

2 结果与讨论

2.1 吸附材料的表征

2.1.1 SEM 表征 KNiCF/K-MMT 实物图和微观形貌示于图 2(a—c)。所制备的 KNiCF/K-MMT 呈球状(图 2(a)), 直径约 2~3 mm, 表面存在孔洞凹陷(图 2(b)), 有利于传质过程的进行。继续放大孔洞部分得到图 2(c), 发现块状堆积的粗糙表面, 与图 2(d)中功能吸附材料 KNiCF 的微观形貌相似, 这表明 KNiCF/K-MMT 表面存在片状微米级的功能吸附材料 KNiCF, 即 KNiCF 在海藻酸钠交联作用下有效负载于 K-MMT 表面^[20]。

2.1.2 FTIR 表征 图 3 为 KNiCF/K-MMT 吸附材料的 FTIR 图谱。由图 3 可以看出, 在 1626 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 处的吸收峰分别是仲酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和 $-\text{COO}-$ 的对称伸缩振动吸收峰, 这表明 KNiCF/K-MMT 吸附材料中存在羧

基官能团, 与海藻酸钠化学结构中存在大量的羧基相对应; 在 1086 、 1031 、 793 、 520 cm^{-1} 处的吸收峰分别由 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{R}-\text{O}-\text{Si}$ (R 为 Fe 或 Mg)、 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动产生^[21]。此外, 在 2096 、 595 、 470 cm^{-1} 处的吸收峰, 分别由 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{C}$ 伸缩振动产生^[22]。FTIR 表征结果表明, 在交联剂海藻酸钠的作用下, KNiCF 成功负载到载体 K-MMT 上。

2.1.3 热重分析 图 4 为 KNiCF/K-MMT 吸附材料的 TGA 图谱。如图 4 所示, KNiCF/K-MMT 在 TGA 和 DGA 中质量变化分四个阶段。阶段 I: 温度在 $30\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$ 有 4.2% (质量分数, 下同) 的失重, 主要原因是 KNiCF/K-MMT 材料表面自由水的蒸发; 阶段 II: $230\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ 有 4.8% 的失重, 主要原因是复合材料中 K-MMT 部分结晶水蒸发, 导致 K-MMT 晶体结构被破坏, 此外, 复合材料中海藻酸钠裂解产生中间产物, 导致海藻酸钠骨架的断裂, 相邻的羟基以水分子形式脱去, 从而造成 KNiCF/K-MMT 材料质量的减少^[23]; 阶段 III: $330\sim 470\text{ }^\circ\text{C}$ 有 9.6% 的失重, 造成该现象的原因是由于复合材料中 KNiCF 的结晶水蒸发、K-MMT 的结晶水完全蒸发、K-MMT 的结构被破坏以及海藻酸钠羧基脱除产生二氧化碳; 阶段 IV: $470\text{ }^\circ\text{C}$ 以上质量分数继续下滑, 主要原因可能是 KNiCF/K-MMT 复合材料中 C、N 以及其他存在的元素以

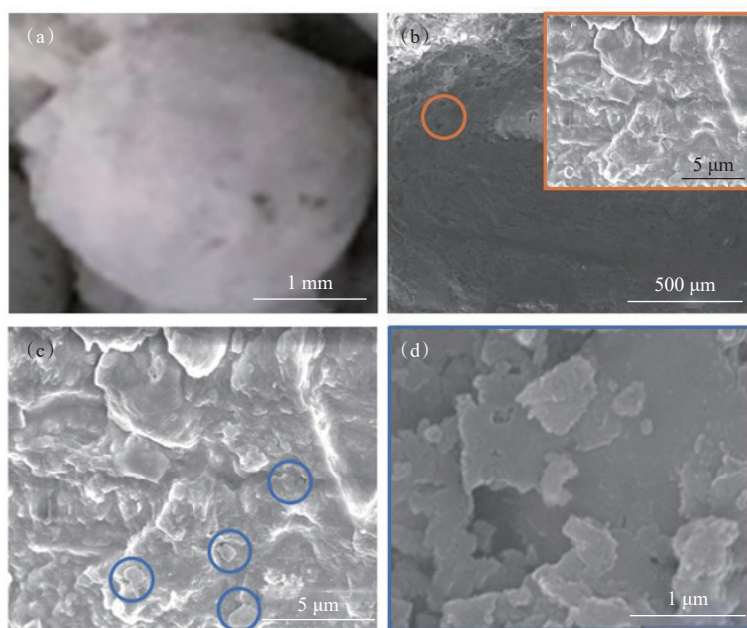


图 2 KNiCF/K-MMT 吸附材料实物图(a)、SEM 图(b—c)及 KNiCF 吸附材料 SEM 图(d)

Fig. 2 Physical image(a) and SEM images(b-c) of KNiCF/K-MMT adsorbent, and SEM images(d) of KNiCF adsorbent

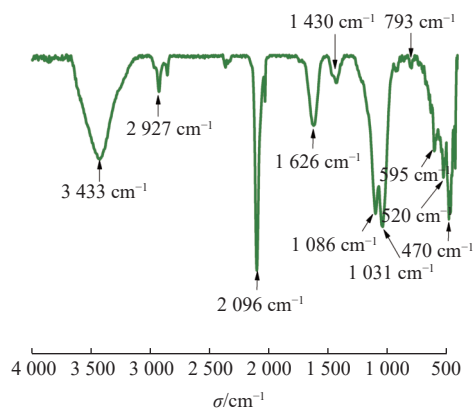


图3 KNiCF/K-MMT 吸附材料的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectrum of KNiCF/K-MMT adsorber

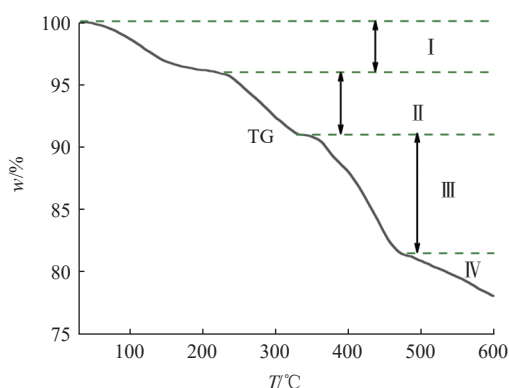


图4 KNiCF/K-MMT 吸附材料的 TGA 图谱
Fig. 4 TGA spectrum of KNiCF/K-MMT adsorber

氧化物的形式开始逸散^[21,24]。

综上所述,在海藻酸钠交联作用下,KNiCF 成功负载于 K-MMT 表面,且形成具有球形形貌、多孔结构以及良好热稳定性的复合材料,有望用于柱床操作,实现放射性废水中 Cs⁺ 的有效去除。

2.2 静态吸附性能研究

1) 吸附等温模型

采用 Langmiur、Freundlich 和 Sips 吸附等温模型对该吸附等温过程进行拟合,Langmiur、Freundlich 和 Sips 吸附等温模型表达式分别如式(6—8)所示^[25-26]:

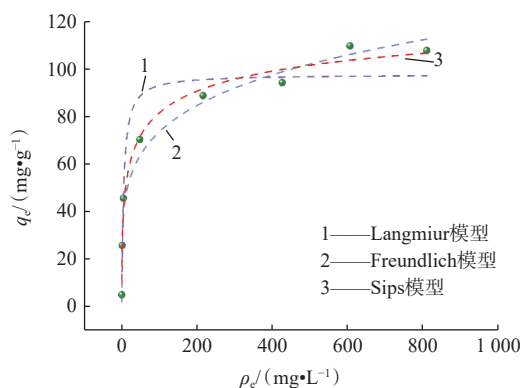
$$q_e = \frac{Q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{Q_m K_S \rho_e^\gamma}{1 + (K_S \rho_e)^\gamma} \quad (8)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量, mg/g; K_L 和 K_S 分别为 Langmiur 和 Sips 吸附平衡常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, (mg/g)•(L/mg)^{1/n}; 1/n 表示吸附常数,其值反映吸附过程难易程度; γ 反映吸附剂的不均匀性,其值越接近于 1,表示吸附剂表面越均匀。

吸附等温拟合曲线结果示于图 5,拟合参数列于表 1。由表 1 可知, Sips 模型拟合度较高 ($r^2=0.985$),表明该吸附过程更符合 Sips 模型,即在低 Cs⁺ 浓度符合 Freundlich 模型,在高 Cs⁺ 浓度时符合 Langmiur 模型,吸附过程较为复杂,是物理和化学吸附耦合的结果。Sips 模型拟合得到 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的最大吸附容量 Q_m 为 138.5 mg/g,吸附平衡常数 K_S 为 0.22 L/mg,表明 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 具有较高的吸附能力。



298.15 K, t=36 h, pH=6.8。

图5 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的吸附等温拟合曲线
Fig. 5 Adsorption isothermal fitting curves of Cs⁺ by KNiCF/K-MMT

2) 吸附动力学

研究测定 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的吸附容量与时间关系,并采用准一级动力学模型和准二级动

表 1 吸附等温模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of three adsorption isothermal models

| Langmiur模型 | | | Freundlich模型 | | | Sips模型 | | |
|------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--|------|--------|-------------------------|-------------------------|
| r^2 | $K_L/(L \cdot mg^{-1})$ | $Q_m/(mg \cdot g^{-1})$ | r^2 | $K_F/(mg \cdot g^{-1} \cdot (L/mg)^{1/n})$ | 1/n | r^2 | $K_S/(L \cdot mg^{-1})$ | $Q_m/(mg \cdot g^{-1})$ |
| 0.932 | 0.20 | 97.2 | 0.968 | 28.5 | 0.20 | 0.985 | 0.22 | 138.5 |

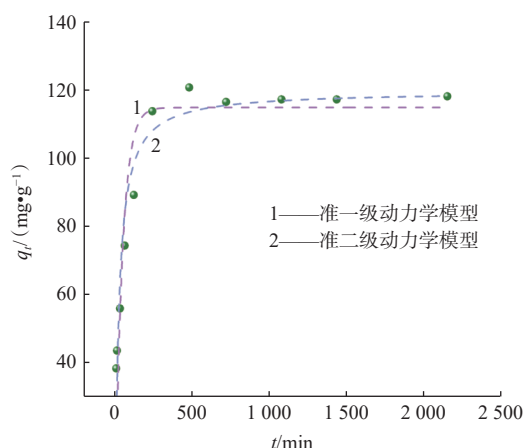
力学模型进行拟合,其数学表达式分别如式(9—10)所示^[27]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

式中: q_t 表示 t 时刻 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附量, mg/g ; k_1 和 k_2 分别表示准一级和准二级吸附速率常数,其单位分别为 min^{-1} 和 $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

图 6 为 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附动力学拟合曲线。如图 6 所示,KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附量 q_t 随着吸附时间 t 的增加,呈现出先急剧增加后开始变缓的趋势,最后当吸附时间 t 为 8 h 时,KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附量 q_t 达到最大 (120.61 mg/g),此时,KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附过程达到平衡。拟合结果列于表 2。如表 2 所示,KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附动力学过程更加符合准二级吸附动力学模型 ($r^2=0.927$),表明该吸附过程以化学吸附为主,吸附速率常数 $k_2=3.23\times$



298.15 K, $\rho_0=1 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6.8$, 摇床转速 200 r/min。

图 6 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics fitting curves of Cs^+ by KNiCF/K-MMT

$10^{-4} \text{ g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$, 平衡吸附容量 $q_e=119.6 \text{ mg/g}$, 与上述实验测定的 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的最大吸附量 q_t (120.61 mg/g) 基本吻合。

表 2 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附动力学模型参数

Table 2 Kinetic model parameters of adsorption of Cs^+ by KNiCF/K-MMT

| 准一级动力学模型 | | | 准二级动力学模型 | | |
|----------|-----------------------|-------------------------------------|----------|---|-------------------------------------|
| r^2 | k_1/min^{-1} | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | r^2 | $k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ |
| 0.853 | 2.2×10^{-2} | 114.8 | 0.927 | 3.23×10^{-4} | 119.6 |

3) 吸附热力学

热力学参数根据式(11—13)计算^[17]:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (12)$$

$$\ln \frac{q_e}{\rho_e} = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (13)$$

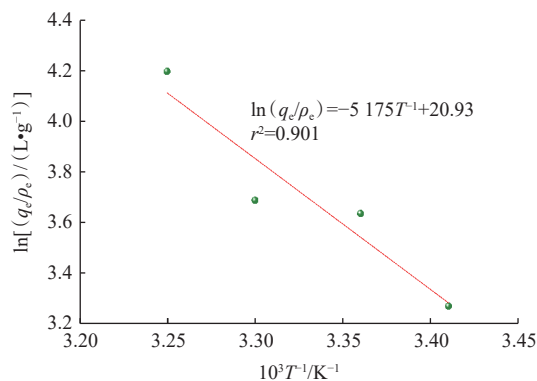
式中: ΔG^\ominus 为标准吉布斯自由能, kJ/mol ; ΔH^\ominus 为标准吸附焓, kJ/mol ; ΔS^\ominus 为标准熵变, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; R 为普适气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为吸附温度, K ; K_d 为吸附分配系数, L/mol 。

在 293.15~308.15 K 范围内,KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附热力学拟合曲线示于图 7, 吸附热力学参数列于表 3。图 7 和表 3 结果表明,KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附过程是自发吸热反应 ($\Delta H^\ominus=43.03 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\ominus=-10.74\sim-7.97 \text{ kJ/mol}$),KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附容量随着温度的增加而增加。此外,该吸附反应的 $\Delta S^\ominus=0.17 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,表

明吸附反应是熵增反应,并且该吸附过程中固液界面处的混乱度随着吸附的进行在不断增加^[28]。

4) pH 影响

实验测定了 pH 在 5.0~8.0 范围内 KNiCF/K-MMT



$\rho_0=1 \text{ g/L}$, $t=36 \text{ h}$, $\text{pH}=6.8$, 摇床转速 200 r/min。

图 7 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附热力学拟合曲线

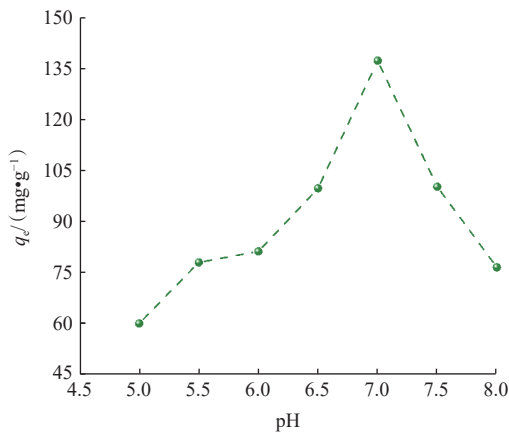
Fig. 7 Thermodynamic fitting curve of adsorption of Cs^+ by KNiCF/K-MMT

表3 KNiCF/K-MMT对Cs⁺的吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption of Cs⁺ by KNiCF/K-MMT

| 温度/K | $K_d/(L \cdot mol^{-1})$ | $\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$ | $\Delta S^0/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | $\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$ |
|--------|--------------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 293.15 | 26.31 | -7.97 | 0.17 | 43.03 |
| 298.15 | 37.89 | -9.01 | | |
| 303.15 | 39.94 | -9.29 | | |
| 308.15 | 66.36 | -10.74 | | |

对Cs⁺的平衡吸附容量,结果示于图8。如图8所示,平衡吸附容量随pH增加呈先增后减的趋势。在近中性条件下,KNiCF/K-MMT对Cs⁺的吸附效果最佳,平衡吸附容量接近140 mg/g;当溶液呈弱酸或弱碱性时,KNiCF/K-MMT对Cs⁺的吸附能力下降,平衡吸附容量降低至105 mg/g以下。其主要原因为溶液的酸碱性不仅影响溶质的形态,还对吸附剂表面状况和离子化程度有强烈影响^[21]。弱酸条件时,溶液中会存在少量的H⁺,与Cs⁺竞争KNiCF/K-MMT表面上的K⁺交换位点,抑制了对Cs⁺的吸附;而当溶液为弱碱条件时,由于调节pH的过程中引入Na⁺,导致Na⁺会与Cs⁺竞争KNiCF/K-MMT中的吸附位点,阻碍KNiCF/K-MMT复合吸附材料吸附Cs⁺,从而降低KNiCF/K-MMT对Cs⁺的吸附能力。



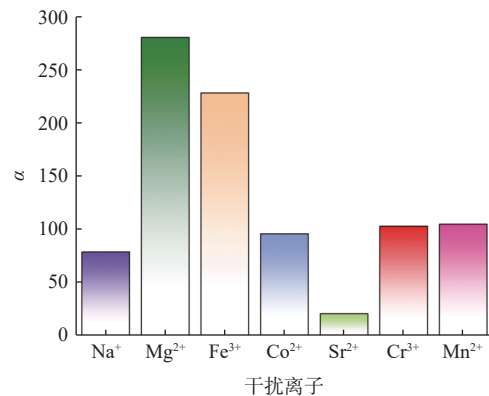
298.15 K, $\rho_0=1$ g/L, $t=36$ h, 摇床转速 200 r/min.

图8 pH=5.0~8.0下KNiCF/K-MMT对Cs⁺的平衡吸附容量
Fig. 8 Adsorption capacity of KNiCF/K-MMT for Cs⁺ at pH=5.0-8.0

5) 共存离子影响

探究了共存离子Na⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Sr²⁺、Cr³⁺和Mn²⁺对于KNiCF/K-MMT吸附Cs⁺的影响,结果示于图9。如图9所示,Cs⁺对不同干扰离子的选择性系数 $\alpha_{Cs/M}$ =21~178。其中,Mg²⁺对该吸

附过程的干扰最小, $\alpha_{Cs/Mg}$ 为178;Sr²⁺对吸附过程的干扰最大, $\alpha_{Cs/Sr}$ 约为21。主要原因是由于KNiCF/K-MMT对Cs⁺的选择性吸附能力主要源于KNiCF中K⁺与Cs⁺间的离子交换实现。该过程中,各个离子的竞争吸附可能与离子半径、离子水化半径、离子势、水化能等因素有关^[29]。Sr²⁺与Cs⁺的离子水化半径相近,因此选择性较差;相反,Na⁺、Mg²⁺等干扰离子与Cs⁺在离子半径、离子水化半径、离子势、水化能等性质方面相差较大,不易于进入KNiCF骨架结构中,因此KNiCF/K-MMT表现出对Cs⁺较高的选择性。



298.15 K, $\rho_0=1$ g/L, $t=36$ h, pH=6.8, 摇床转速 200 r/min.

图9 Cs⁺对竞争阳离子的选择性系数

Fig. 9 Selectivity coefficients of Cs⁺ to competing cations

2.3 动态吸附性能研究

1) 进料流速(u)、床层高度(h)以及Cs⁺初始浓度的影响

进料流速(u)影响吸附柱内KNiCF/K-MMT与Cs⁺间接接触效果^[30],进而影响吸附效率。图10为模拟含Cs废水中进料流速、床层高度和Cs⁺初始浓度对KNiCF/K-MMT固定床吸附Cs⁺行为的影响。表4为不同影响因素下KNiCF/K-MMT对Cs⁺动态吸附过程计算参数。由图10(a)和表4可见:随着进料流速增加,穿透时间和饱和时间均减少;Cs⁺的平衡吸附容量和去除率均呈现先增加

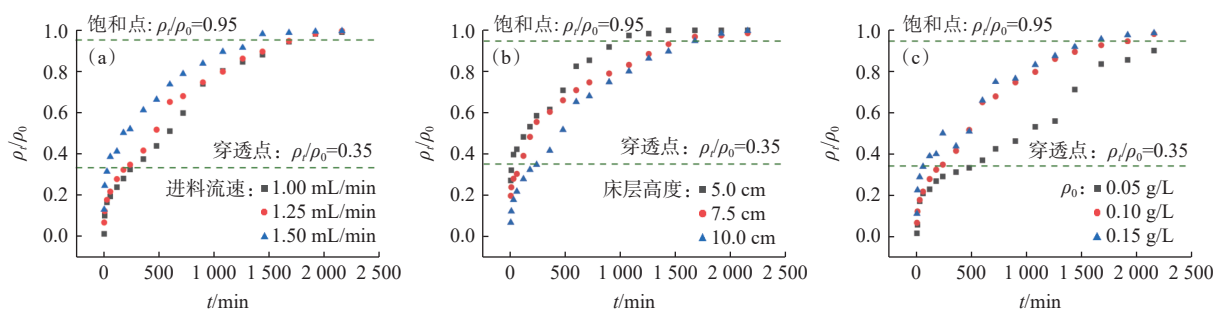


图 10 模拟含 Cs 废水中进料流速(a)、床层高度(b)和 Cs⁺的初始浓度(c)对 KNiCF/K-MMT 固定床吸附 Cs⁺行为的影响
Fig. 10 Effects of feed flow rate(a), bed height(b), and initial Cs⁺ concentration(c) on Cs⁺ adsorption behavior of KNiCF/K-MMT fixed bed in cesium-contaminated wastewater

表 4 不同影响因素下 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺动态吸附过程计算参数

Table 4 Calculation parameters of dynamic adsorption process of Cs⁺ by KNiCF/K-MMT under different influencing factors

| $u/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$ | h/cm | $\rho_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 穿透时间/min | 饱和时间/min | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | 去除率/% |
|-------------------------------------|---------------|---------------------------------------|----------|----------|-------------------------------------|-------|
| 1.00 | 10.0 | 0.10 | 300 | 1 750 | 100.8 | 36.4 |
| 1.25 | 10.0 | 0.10 | 240 | 1 680 | 105.6 | 51.8 |
| 1.50 | 10.0 | 0.10 | 45 | 1 350 | 96.1 | 25.9 |
| 1.25 | 5.0 | 0.10 | 20 | 990 | 59.9 | 29.1 |
| 1.25 | 7.5 | 0.10 | 60 | 1 500 | 72.9 | 43.5 |
| 1.25 | 10.0 | 0.05 | 570 | 2 550 | 89.1 | 45.5 |
| 1.25 | 10.0 | 0.15 | 90 | 1 520 | 154.4 | 64.8 |

后减少的趋势。主要原因是单位时间内流入吸附柱内 Cs⁺的量以及 KNiCF/K-MMT 与 Cs⁺接触时间相互竞争的结果。随着流速增加,单位时间流入吸附柱内 Cs⁺增加,但与 KNiCF/K-MMT 接触时间降低,部分 Cs⁺料液没能与 KNiCF/K-MMT 的吸附位点充分接触,造成吸附容量和去除率呈现出上述的变化规律。

床层高度(h)影响吸附剂的用量和传质效率^[19]。如图 10(b)和表 4 所示:随着床层高度增加,穿透时间和饱和时间均逐渐增加;当床层高度从 5.0 cm 增加至 10.0 cm 时,Cs⁺的平衡吸附容量 q_e 和去除率均呈现逐渐增加的趋势。其中,当进料流速为 1.25 mL/min、Cs⁺初始质量浓度为 0.10 g/L、床层高度从 5.0 cm 增加至 10.0 cm 时, q_e 从 59.9 mg/g 增加至 105.6 mg/g,去除率从 29.1% 增加至 51.8%。床层高度的增加提供了更多的吸附位点和更大的比表面积,料液流经吸附柱的时间变长,使得 Cs⁺与 KNiCF/K-MMT 充分接触,传质区所占比率增加,造成饱和时间、平衡吸附容量和去除率增加的现象,虽然增加床层高度能够提高 Cs⁺的去除率和吸附容量,但随着床层高度的增加,会导致传质阻力增大,容易造成吸附柱堵塞,增加运行

成本。因此,在实际应用中床层高度不宜过高。

Cs⁺初始浓度影响吸附过程中传质驱动力的强弱,进而影响吸附速率和吸附容量^[19]。由图 10(c)和表 4 可见:随着 Cs⁺初始浓度的增加,动态时吸附进程加快,穿透时间和饱和时间均相应减少;同时,当 Cs⁺的初始质量浓度从 0.05 g/L 增加至 0.15 g/L 时,KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺的平衡吸附容量和去除率在不断增加。主要原因是高 Cs⁺初始浓度会提供更大的传质驱动力,颗粒内扩散效应显著,使得 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺的吸附容量和去除率在不断增加;但由于 KNiCF/K-MMT 的吸附位点有限,因此,KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺动态吸附的穿透时间和饱和时间随着 Cs⁺初始浓度的增加而缩短。

综上所述,进料流速、床层高度以及 Cs⁺初始浓度会影响 KNiCF/K-MMT 在吸附柱内的水力学性能,进而影响其对 Cs⁺的吸附性能。

2) 动态吸附模型拟合

为直观描述 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺的动态吸附过程和吸附机理,分别采用 Thomas 和 Yoon-Nelson 动态吸附模型对各个影响因素下的穿透曲线进行拟合,Thomas 和 Yoon-Nelson 动态吸附模型的表达式分别如式(14—15)所示^[19]。

$$\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_{Th}m}{u} - K_{Th}\rho_0 t \quad (14)$$

$$\ln\left(\frac{\rho_t}{\rho_0 - \rho_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (15)$$

式中: ρ_0 表示初始进料液中 Cs⁺ 的质量浓度, g/L; ρ_t 表示任意时刻 t 出料口的 Cs⁺ 的质量浓度, g/L; K_{Th} 表示 Thomas 模型速率常数, mL/(mg·min); q_{Th} 表示吸附剂的吸附容量, mg/g; m 表示固定床中填充的吸附剂的质量, g; u 表示料液的流速, mL/min; K_{YN} 表示 Yoon-Nelson 模型速率常数, mL/(mg·min); τ 表示吸附剂吸附 50% 吸附质的时间, min。

Thomas 动态吸附模型适用于描述内部扩散和外部扩散在吸附过程中可以忽略的吸附情况, 可用于描述动态吸附中 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的吸附性能。表 5 为 Thomas 和 Yoon-Nelson 动态吸附模型拟合参数。如表 5 所示, K_{Th} 与进料流速呈正相关, 与 Cs⁺ 初始浓度呈负相关, 而 q_{Th} 和 K_{Th} 表现

出相反的变化规律。当床层高度从 5.0 cm 增加到 7.5 cm 时, K_{Th} 呈明显下降趋势; 随着床层高度继续增加, K_{Th} 变化趋于平缓; 而 q_{Th} 随床层高度增加而增加。其主要原因为当进料流速加快时, Cs⁺ 料液在吸附柱内与 KNiCF/K-MMT 的接触时间缩短, Cs⁺ 料液与 KNiCF/K-MMT 的吸附位点没有充分接触就流出; 其次, 当床层高度增加时, 传质阻力增加, 但 Cs⁺ 料液与 KNiCF/K-MMT 的吸附位点的接触时间增加, 导致 KNiCF/K-MMT 吸附 Cs⁺ 的概率也随之提高; 最后, 当 Cs⁺ 的初始浓度增加时, 吸附的驱动力增强, 单位时间内通过的 Cs⁺ 分子数量在不断增加, 导致料液中的 Cs⁺ 与 KNiCF/K-MMT 的吸附位点结合的概率大大增加。此外, 该动态模型的拟合度 $r^2=0.958\sim 0.984$, 并且实际吸附容量与 q_{Th} 相差不大, 这表明, 该模型可以较好模拟 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的动态吸附过程, 且该吸附属于单层吸附, 内部扩散和外部扩散均不是该吸附过程的控制步骤^[31]。

表 5 Thomas 和 Yoon-Nelson 动态吸附模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of Thomas and Yoon-Nelson dynamic adsorption model

| 实验条件参数 | | | Thomas 模型 | | | Yoon-Nelson 模型 | | |
|------------------------|--------|--------------------------|---------------------------|--|-------|----------------|-------------------|-------|
| $u/(mL\cdot min^{-1})$ | h/cm | $\rho_0/(g\cdot L^{-1})$ | $q_{Th}/(mg\cdot g^{-1})$ | $K_{Th}/(mL\cdot min^{-1}\cdot mg^{-1})$ | r^2 | τ/min | K_{YN}/min^{-1} | r^2 |
| 1.00 | 10.0 | 0.10 | 105.1 | 0.029 | 0.980 | 577.66 | 0.002 9 | 0.980 |
| 1.25 | 10.0 | 0.10 | 100.9 | 0.030 | 0.976 | 490.40 | 0.003 0 | 0.976 |
| 1.50 | 10.0 | 0.10 | 96.8 | 0.032 | 0.961 | 270.54 | 0.003 2 | 0.961 |
| 1.25 | 5.0 | 0.10 | 64.6 | 0.035 | 0.984 | 181.20 | 0.003 5 | 0.984 |
| 1.25 | 7.5 | 0.10 | 76.0 | 0.028 | 0.958 | 302.61 | 0.002 8 | 0.958 |
| 1.25 | 10.0 | 0.05 | 88.4 | 0.037 | 0.974 | 935.16 | 0.003 5 | 0.974 |
| 1.25 | 10.0 | 0.15 | 140.6 | 0.029 | 0.960 | 302.61 | 0.003 6 | 0.960 |

Yoon-Nelson 动态吸附模型用来预测吸附柱半饱和时的运行时间 τ ^[32]。如表 5 所示, 随着进料流速和 Cs⁺ 初始浓度的增加, K_{YN} 增加, τ 减小, 主要原因是由于较高流速和 Cs⁺ 初始质量浓度下, 单位时间内流入至吸附柱内的 Cs⁺ 的质量较多, 传质驱动力较大, 因而吸附速率较快, 半饱和运行时间较短。此外, 随着床层高度的增加, K_{YN} 减少之后趋于平缓, 而 τ 则呈相反变化规律, 主要原因是在较高的床层高度下, 料液中的 Cs⁺ 与 KNiCF/K-MMT 的吸附位点充分接触, 结合概率增加, 但同时较高的床层体积导致传质阻力增大, 因而吸附速率较慢, 半饱和运行时间较长。最后, 通过拟合结果发现, Yoon-Nelson 动态吸附模型对该吸附

过程的拟合度 $r^2=0.958\sim 0.984$, 这表明, 该动态吸附模型可以较好地预测 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 动态吸附达到 50% 的运行时间。

综上所述, Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型对该动态吸附过程均有较好的拟合效果, 可以用来描述 KNiCF/K-MMT 对 Cs⁺ 的动态吸附过程。

3 结 论

(1) 研究以亚铁氰化钾镍 (KNiCF) 为功能性材料、钾基蒙脱石 (K-MMT) 为载体, 采用包覆法和冷冻干燥工艺, 实现了吸附材料与硅基支撑材料的复合与成型, 制得了新型吸附材料亚铁氰化钾镍/钾基蒙脱石 (KNiCF/K-MMT)。

(2) 静态吸附实验结果表明, KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 具有较高的吸附容量和吸附速率。吸附过程符合 Sips 吸附等温模型和准二级动力学模型, 最大吸附容量为 138.5 mg/g, 8 h 达到吸附平衡, 且该吸附过程是吸热反应 ($\Delta H^\ominus=43.03$ kJ/mol); 在 pH=5.0~8.0 条件下, KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的平衡吸附容量为 60~140 mg/g; KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的吸附具有较高的选择性, 对除 Sr^{2+} 外干扰离子的选择性系数高于 50。

(3) 动态吸附实验结果表明, 适宜的进料流速、床层高度以及 Cs^+ 初始浓度可提高吸附柱的动态吸附效率。KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的动态吸附过程与 Thomas、Yoon-Nelson 动态吸附模型拟合度均较高 ($r^2 > 0.95$), 表明 Thomas 和 Yoon-Nelson 动态吸附模型能够综合描述 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 的动态吸附过程。

静态吸附实验和动态吸附实验结果表明 KNiCF/K-MMT 对 Cs^+ 具有良好的选择性吸附能力, 能够作为固定相填充至吸附柱内, 有望用于含 ^{137}Cs 废液的处理。

参考文献:

- [1] 梁成强, 贾铭椿, 杜志辉. 交联壳聚糖-亚铁氰化镍钾球形复合吸附剂制备及其对 Cs^+ 吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2017, 51(2): 241-247.
- [2] 杜志辉, 贾铭椿, 王晓伟. 聚丙烯腈-亚铁氰化镍钾对 Cs^+ 的动态吸附性能[J]. *工业水处理*, 2016, 36(6): 28-32.
- [3] Egorin A, Tokar E, Zemskova L, et al. Chitosan-ferrocyanide sorbents for concentrating Cs-137 from seawater[J]. *Sep Sci Technol*, 2017, 52(12): 1983-1991.
- [4] 刘栎锟, 吕洪彬, 谢书宝, 等. 高放废液中 ^{137}Cs 的萃取去除[J]. *核化学与放射化学*, 2023, 45(2): 148-152.
- [5] 李婷婷, 何帆, 蒋丹枫, 等. 多金属普鲁士蓝类化合物亚铁氰化铜镍钴对铯离子的吸附[J]. *材料导报*, 2016, 30(22): 71-76.
- [6] Banerjee D, Sandhya U, Pahan S, et al. Removal of ^{137}Cs and ^{90}Sr from low-level radioactive effluents by hexacyanoferrate loaded synthetic 4A type zeolite[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311(1): 893-902.
- [7] Wang J, Zhuang S, Liu Y. Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal[J]. *Coord Chem Rev*, 2018, 374: 430-438.
- [8] Chen S, Hu J, Han S, et al. A review on emerging composite materials for cesium adsorption and environmental remediation on the latest decade[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 251: 117340.
- [9] Ishihara R, Fujiwara K, Harayama T, et al. Removal of cesium using cobalt-ferrocyanide-impregnated polymer-chain-grafted fibers[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2011, 48(10): 1281-1284.
- [10] Alexander J A, Ahmad Zaini M A, Surajudeen A, et al. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents: a review[J]. *Part Sci Technol*, 2019, 37(5): 538-549.
- [11] Mohammadi S, Faghiehian H. Elimination of Cs^+ from aquatic systems by an adsorbent prepared by immobilization of potassium copper hexacyanoferrate on the SBA-15 surface: kinetic, thermodynamic, and isotherm studies[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(12): 12055-12070.
- [12] Dhar A K, Himu H A, Bhattacharjee M, et al. Insights on applications of bentonite clays for the removal of dyes and heavy metals from wastewater: a review[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(3): 5440-5474.
- [13] Dashtinejad M, Samadfam M, Fasihi J, et al. Synthesis, characterization, and cesium sorption performance of potassium nickel hexacyanoferrate-loaded granular activated carbon[J]. *Part Sci Technol*, 2014, 32(4): 348-354.
- [14] Zemskova L A, Egorin A M, Tokar E A. Synthesis of ferrocyanide sorbents in polysaccharide matrices[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2021, 66(9): 1268-1274.
- [15] 任瑞晨, 张乾伟, 石倩倩, 等. 改性钙基蒙脱石酸性条件下吸附油酸钠[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4273-4280.
- [16] 杜明阳, 邹京, 豆俊峰, 等. 钾改性蒙脱石磁性微球对 Cs^+ 的吸附性能[J]. *环境化学*, 2021, 40(3): 779-789.
- [17] Gao C, Yan W, Han S, et al. Layer-by-layer assembled ferrocyanide composite fibers for highly efficient removal of cesium[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 310: 123162.
- [18] Kim Y, Kim Y K, Kim S, et al. Nanostructured potassium copper hexacyanoferrate-cellulose hydrogel for selective and rapid cesium adsorption[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 1042-1050.
- [19] Jang J, Lee D S. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 218: 294-300.
- [20] Dran'kov A N, Balybina V A, Buravlev I Y, et al. Sorption composites based on K-Ni and K-Zn mixed-metal ferrocyanides for extracting cesium from seawater[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2022, 67(9): 1478-1487.
- [21] Vashnia S, Tavakoli H, Cheraghali R, et al. Zinc hexacyanoferrate loaded mesoporous MCM-41 as a new adsorbent for cesium: equilibrium, kinetic and

- thermodynamic studies[J]. *Desalin Water Treat*, 2015, 55(5): 1220-1228.
- [22] 姚初清,戴耀东,罗威,等.普鲁士蓝/硅藻土复合材料对Cs⁺的吸附[J].*核化学与放射化学*,2020,42(2):121-128.
- [23] Reddy O S, Subha M C S, Jithendra T, et al. Curcumin encapsulated dual cross linked sodium alginate/montmorillonite polymeric composite beads for controlled drug delivery[J]. *J Pharmaceut Anal*, 2021, 11: 191-199.
- [24] Moloney M P, Massoni N, Grandjean A. Tuning the thermal stability of copper(II) hexacyanoferrate(II) nanoparticles[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2021, 145(5): 2353-2362.
- [25] 刁新雅,郝乐存,马锋,等.新型硅基焦磷酸铝离子交换剂的制备及其对Cs⁺的吸附性能研究[J].*原子能科学技术*,2024,58(11):2290-2298.
- [26] Zhuang S, Zhu K, Hu J, et al. Selective and effective adsorption of cesium ions by metal hexacyanoferrates (MHCF, M=Cu, Co, Ni) modified chitosan fibrous biosorbent[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 835: 155575.
- [27] 邓浩,邓智,石翔鹏,等.膨胀珍珠岩/磷钼酸铵复合材料对铯的吸附性能[J].*核化学与放射化学*,2023,45(6):563-572.
- [28] 王维清,崔雅婷,林一明,等.4A沸石基磁性吸附剂对Sr²⁺、Cs⁺的吸附性能[J].*非金属矿*,2018,41(3):90-93.
- [29] 刘伟生.配位化学[M].北京:化学工业出版社,2013:50-55.
- [30] 唐潇逸,张致慧,孙健.硅球/亚铁氰化铜钾复合物固定床选择性去除污染水体中的Cs⁺及其影响因素[J].*核化学与放射化学*,2023,45(3):240-249.
- [31] 刘斌,李孟斌,王红华.水中染料在活性炭上的动态吸附行为研究[J].*工业水处理*,2018,38(5):21-24.
- [32] 袁林,陈滢,刘敏,等.改性纳米纤维素对磷的动态吸附及再生[J].*化工进展*,2020,39(7):2907-2914.