

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

唐潇逸^{1,2}, 张致慧³, 孙 健⁴, 王百荣⁴,
李子杰^{2,*}, 王宏青^{1,*}, 石伟群²

1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049;
3. 常州大学 先进催化材料与技术江苏省重点实验室, 先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏 常州 213164;
4. 陆军防化学院, 北京 102205

摘要: 采用柱上淋洗方式, 在硅球(SiO_2) 填料上原位负载亚铁氰化铜钾(Cu-PBA), 制得 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 复合材料固定床吸附柱。采用扫描电镜-能谱(SEM-EDS)、红外光谱(FTIR)、粉末 X 射线衍射(XRD)和 N_2 吸附等温测试等手段对材料进行表征, 证实了 Cu-PBA 的成功负载。通过批式法吸附实验, 明确了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 在模拟地下水中对 Cs^+ 的最大吸附容量约为 4.0 mg/g, 30 min 内达吸附平衡。进而系统研究了该材料在固定床系统中对 Cs^+ 的吸附行为, 包括柱床高、柱内径、进水流速和进水 Cs^+ 浓度的影响。在最优固定床实验条件下, 对比了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 和阳离子交换树脂、在模拟地下水及模拟海水中保留 Cs^+ 及其他共存碱金属及碱土金属离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 性能, 结果表明, $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 拥有优异的 Cs^+ 选择性和吸附性能, 而树脂柱则在高盐分条件下失效。综上所述, $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 复合物在环境污染水体中选择性去除 Cs^+ 方面具有很好的应用前景。

关键词: 亚铁氰化铜钾; Cs^+ ; 动态吸附; 模拟地下水; 模拟海水

中图分类号: TL941.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2023)03-0240-10

doi: 10.7538/hhx.2023.45.03.0240

Selective Removal of Cs^+ From Contaminated Water Using Silicon Bead/Potassium Copper Ferrocyanide Composites in Fixed-Bed Column

TANG Xiao-yi^{1,2}, ZHANG Zhi-hui³, SUN Jian⁴, WANG Bai-rong⁴,
LI Zi-jie^{2,*}, WANG Hong-qing^{1,*}, SHI Wei-qun²

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
4. Institute of NBC Defence, Beijing 102205, China

Abstract: By using a column elution method, potassium copper ferrocyanide(Cu-PBA) was in situ loaded on silicon bead(SiO_2) column packing, thereby yielding a $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ fixed

收稿日期:2022-03-30;修订日期:2022-05-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(11575213)

* 通信联系人:李子杰,王宏青

bed column. The characterizations of SiO₂/Cu-PBA by SEM-EDS, FTIR, XRD and N₂ adsorption-desorption isotherm techniques confirms the successful loading of Cu-PBA on SiO₂. In batch experiments, it is found that the maximum adsorption capacity of SiO₂/Cu-PBA for Cs⁺ is around 4.0 mg/g, and it needs 30 min to reach equilibrium adsorption. Then, the adsorption behavior of Cs⁺ by the SiO₂/Cu-PBA fixed bed was systematically studied, including the impacts of various operating parameters such as bed depth, bed diameter, flow rate, and influent Cs⁺ concentration. In the optimized fixed bed system, the adsorption behaviors of Cs⁺ and coexisting metal ions (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺) by SiO₂/Cu-PBA and cation-exchanged resin were compared in both simulated groundwater and seawater. The efficient and highly selective removal of Cs⁺ by SiO₂/Cu-PBA is addressed as well as the inefficiency of cation-exchanged resin in simulated seawater. Therefore, the SiO₂/Cu-PBA composite will have great application prospects in the continuous removal of Cs⁺ from various Cs⁺-contaminated environmental water media.

Key words: potassium copper ferrocyanide; Cs⁺; dynamic adsorption; simulated groundwater; simulated seawater

环境放射性核素¹³⁷Cs主要来源于核武器试爆、核武器制造过程产生的放射性废液、乏燃料后处理厂及核电站反应堆的放射性废物等。其放射性较强,释放γ射线,半衰期30.17 a,理化属性与钾元素相似。一旦进入环境能长期存在,部分被土壤及沉积物矿物质颗粒吸附固定,部分被植物吸收摄取,进而在生态系统中长期循环。¹³⁷Cs可直接对人体造成外照射或通过吸入、食物链累积摄入等方式造成内照射,危害人类健康^[1]。因此,自环境放射性污染水体中高选择性地去除¹³⁷Cs是亟待解决的一个公众安全问题。

目前普鲁士蓝(PB)及其类似物(PBAs)被广泛应用于Cs⁺的选择性去除^[2-3],尤其是亚铁氰化铜钾(Cu-PBA)化学稳定性高,能在更宽的pH范围内保持对Cs⁺的优异吸附性能^[4]。但Cu-PBA通常为粉末,粒径在几十纳米到几个微米之间,极大地限制了其在实际中的应用。此外,处理环境放射性污染水体,由于水量较大,通常在固定床连续流条件下进行。因此,将Cu-PBA与其他载体材料复合,装填于固定床吸附柱中有望实现放射性污染水体的连续处理。Zong等^[5]在Cu²⁺交联羧甲基纤维素钠生物聚合物中负载Cu-PBA颗粒,并系统探究了该固定床吸附Cs⁺行为,但受限于长达10 h的静态吸附平衡时间。广泛用于柱填料的SiO₂来源广泛、价格低廉,具有高比表面积、优异的热稳定性和抗辐射能力,具备大范围应用潜力^[6-7]。Cabaud等^[8]采用溶胶-凝胶法制备了不规则形状的多孔硅胶块体材料,经不同程度

研磨、原位负载Cu-PBA颗粒后,得到复合材料固定床吸附柱,进行了矿物质水中Cs⁺的连续去除。结果表明,相比于商业硅胶,柱效有所提高,在批式实验中也显示出更快的动力学、更优异的Cs⁺选择性和分配因子,但其合成过程繁琐。Michel等^[9]将Cu-PBA负载在经(3-氨基丙基)-三乙氧基硅烷修饰的商业介孔硅胶中,研究了在该材料固定床中Cs⁺的吸附穿透曲线及传输模型,在高进水流速的条件下其依旧保持优秀的Cs⁺去除率,但是进水中与Cs⁺具有强竞争力的K⁺浓度偏低。此外,目前文献对于固定床吸附柱尺寸、填料用量及操作参数优化报道较少,有必要系统开展相关研究。

本工作拟选用耐水性硅球柱填料为载体,硅羟基(Si-OH)作为Cu²⁺吸附位点,通过简单的硝酸铜和亚铁氰化钾溶液的交替淋洗,实现Cu-PBA的原位负载,制得SiO₂/Cu-PBA固定床吸附柱,用来选择性去除模拟地下水及模拟海水中的Cs⁺,并与传统阳离子交换树脂分离行为进行对比,以期在实际放射性污染环境水体中Cs⁺的高效去除材料选择提供参考。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

实验用耐水硅球(SiO₂),粒径100~300 μm、孔径8~10 nm、比表面积350~500 m²/g、堆积密度400~500 g/L,青岛鑫旭来硅胶有限公司。Amberlite 732型强酸性阳离子交换树脂(化学式

($C_{10}H_{10} \cdot C_8H_8O_3S \cdot Na$)_x, 交换容量 2.967 mmol/g, 呈球形, 粒径 100~400 μm), $CsNO_3$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 等化学试剂(皆为分析纯及以上纯度), 阿拉丁试剂(上海)有限公司。

10.0 mmol/L $CsNO_3$ 储备液的配制: 称取 194.19 mg $CsNO_3$ 溶于 100.0 mL Milli-Q 去离子水 (18.2 MΩ·cm) 中, 并置于冰箱冷藏保存。

静态及固定床吸附实验所用模拟地下水介质组成如下: 0.45 mmol/L Na_2SO_4 、0.29 mmol/L $Ca(NO_3)_2$ 、0.31 mmol/L $CaBr_2$ 、0.53 mmol/L $MgSO_4$ 、0.011 mmol/L Na_2CO_3 、0.60 mmol/L $NaHCO_3$ 和 0.43 mmol/L $KHCO_3$ ^[10]。模拟海水成分: 0.420 mol/L $NaCl$ 、54.6 mmol/L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、28.8 mmol/L Na_2SO_4 、0.840 mmol/L KBr 、9.39 mmol/L KCl 、10.5 mmol/L $CaCl_2$ 和 1.80 mmol/L $NaHCO_3$ ^[11]。

SD-U3 光学显微镜, Nikon 公司; Hitachi S-480 扫描电子显微镜和能量色散 X 射线光谱仪 (SEM-EDS), 日立公司; D8 advance 粉末 X 射线衍射仪 (XRD, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)、Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 布鲁克公司; ASAP 2020 N_2 吸附等温测试仪, 美国 Micromeritics 公司; Horiba JY2000-2 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), Horiba 公

司; Thermo X7 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 美国赛默飞公司; BT100L 蠕动泵, 雷氟公司; MSA2.7S-DM 天平, 精度 10^{-5} g , 德国 Sartorius 公司。

1.2 SiO_2/Cu -PBA 复合材料及其固定床吸附柱的制备

本工作采用柱淋洗方式, 在硅球颗粒表面原位负载 Cu -PBA, 得到 SiO_2/Cu -PBA 复合材料。选用一定规格 (2.5、5.0、10.0 mL) 医用注射器针筒作为分离柱, 首先在柱底部铺设 2 片 100 目尼龙网, 然后装填约 0.4 cm 高度的石英砂层, 起支撑填料作用, 最后在石英砂上端以湿法装填一定量硅球颗粒, 得到纯硅球柱。自柱顶滴加 1.0 mmol/L 的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液, 直至硅球柱由白色变蓝色达到 Cu^{2+} 饱和和吸附, 在去离子水充分淋洗柱内残留的未结合 Cu^{2+} 后, 向柱内滴加经氩气保护的 0.05 mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液, 硅球柱逐渐变为红棕色, 提示吸附在硅球上的 Cu^{2+} 进一步与 $K_4[Fe(CN)_6]$ 反应生成了 Cu -PBA, 用去离子水充分淋洗除去过量的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 后, 即得到 SiO_2/Cu -PBA 复合材料吸附柱, 具体流程示于图 1。该 SiO_2/Cu -PBA 吸附柱可直接用于固定床系统, 而材料表征及批式吸附实验所用复合材料需经 60 °C 真空干燥 24 h。

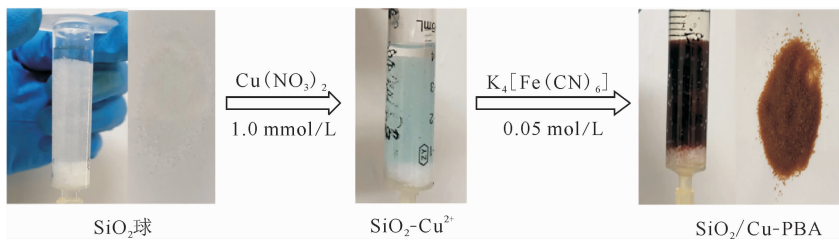


图 1 SiO_2/Cu -PBA 复合物制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of SiO_2/Cu -PBA composite

1.3 批式吸附实验

吸附等温线: 等温线测定于室温进行。具体操作步骤如下: 首先向模拟地下水溶液中, 加入一定量的 $CsNO_3$ 储备液, 配制成 20 mL 吸附液, Cs^+ 初始浓度为 0.05~1 mmol/L, pH 值为 7.80 ± 0.07 , 未进一步调节。再向吸附液中加入 50.0 mg SiO_2/Cu -PBA, 磁力搅拌条件下吸附 6 h, 最后采用 0.22 μm 尼龙材质针式滤器进行固液分离。吸附前后液相中 Cs^+ 浓度通过 ICP-MS 测试, 按照式 (1) 计算得到复合物的平衡吸

附容量 (q_e , mg/g), 用于评估吸附剂的最大吸附容量。

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

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别为初始和平衡 Cs^+ 质量浓度, mg/L; V 为模拟地下水的总体积, L; m 为吸附剂的质量, g。实验进行两个平行实验, 取平均值。

动力学研究: 称取 75.0 mg SiO_2/Cu -PBA 复合材料于烧杯中, 加入 50 mL 含有 0.05 mmol/L $CsNO_3$ 的模拟地下水溶液, 于室温、磁力搅拌下

进行吸附,每隔一定时间取1 mL样品,固液分离后,ICP-MS测定Cs⁺浓度,据此绘制吸附容量随时间变化曲线,研究吸附动力学。

1.4 固定床吸附实验

一定规格的特定填料(SiO₂/Cu-PBA、纯硅球或阳离子交换树脂)吸附柱,以蠕动泵控制一定流速(Q, mL/min),将含Cs⁺模拟地下水或模拟海水料液,自上而下泵入柱内,每隔2 min取一定体积出水样。水样经0.22 μm滤膜过滤后,适当稀释、酸化进行ICP-MS/ICP-OES测试。固定床系统实验装置示意图示于图2。

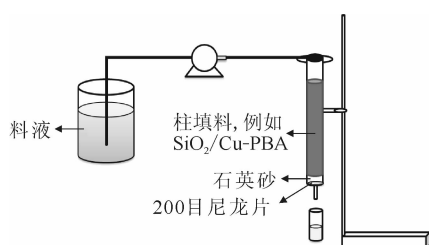


图2 固定床系统吸附Cs⁺流程示意图

Fig. 2 Experimental flow of Cs⁺ adsorption by fixed bed system

以出水体积(V_{eff})为横坐标、出水金属离子浓度(ρ_t)与进水金属离子浓度(ρ_i)比值(ρ_t/ρ_i)为纵坐标绘制穿透曲线。将出水金属离子浓度达到进水金属离子浓度5%的出水体积,即 $\rho_t/\rho_i=0.05$ 时,作为穿透点;出水金属离子浓度达到进水金属离子浓度90%的出水体积,即 $\rho_t/\rho_i=0.9$ 时,作为动态吸附饱和点。按照式(2)计算得到动态饱和和吸附容量(q_{exp} , mg/g),以式(3)确定吸附柱对Cs⁺去除率(E , %)

$$q_{\text{exp}} = \frac{(\rho_i V_{\text{total}} - \int_0^{V_{\text{total}}} \rho_t dV_{\text{total}})}{m'} \quad (2)$$

$$E = \frac{(\rho_i V_{0.9} - \int_0^{V_{0.9}} \rho_t dV_{0.9})}{\rho_i V_{0.9}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m' 是吸附柱内吸附剂质量,g; V_{total} 和 $V_{0.9}$ 分别是出水总体积及吸附饱和点出水体积,mL。

托马斯方程广泛应用于固定床吸附柱吸附过程的预测,应用该方程拟合实验所得穿透曲线,可得到吸附柱拟合饱和吸附容量(q_0 , mg/g)和吸附速率常数(K_{TH} , mL/(min·mg)),进行进一步定量分析。托马斯方程如式(4)所示。

$$\frac{\rho_t}{\rho_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{\text{TH}}}{Q}(q_0 m' - \rho_i Q)\right)} \quad (4)$$

2 结果和讨论

2.1 硅球和SiO₂/Cu-PBA材料的表征

硅球和SiO₂/Cu-PBA复合物的形貌及SEM-EDS图示于图3(a)。由图3(a)所示,在光学显微镜视野中,纯硅球颗粒呈透明、规则球形,偶有碎裂,粒径在100~500 μm。SiO₂/Cu-PBA样品中,未见Cu-PBA单独成相,硅球形貌及尺寸无显著改变,但变为红棕色,颜色较均匀,表明硅球与Cu-PBA的成功复合。SiO₂/Cu-PBA样品进一步的SEM-EDS表征可见硅球表面粗糙,检测到Si、O、Fe、Cu、K、C和N元素同时存在,这与SiO₂/Cu-PBA材料的元素组成一致。

材料XRD表征结果示于图3(b)。如图3(b)所示,硅球样品在 $2\theta \approx 24.0^\circ$ 处存在一个宽衍射峰,与文献[12]报道的SiO₂结果一致。SiO₂/Cu-PBA样品的XRD结果与硅球相似,并未出现Cu-PBA特征衍射峰^[13],可能是一次循环负载、Cu-PBA负载量有限或生长的Cu-PBA晶粒过小所致。

硅球和SiO₂/Cu-PBA的FTIR谱图(图3(c))中,1099 cm⁻¹处出现明显的硅球Si—O—Si骨架对称伸缩振动特征峰^[14],470 cm⁻¹和802 cm⁻¹处出现Si—O不对称伸缩振动特征峰,3428 cm⁻¹吸收峰归属于硅羟基和表面吸附水羟基的伸缩振动峰^[12,14],而二羟基弯曲振动分别对应955 cm⁻¹处肩峰和1638 cm⁻¹吸收峰。SiO₂/Cu-PBA样品在2102 cm⁻¹处较弱吸收峰归属于Cu-PBA氰基(—CN)特征伸缩振动峰,同样表明Cu-PBA成功负载。

如图3(d)所示,硅球和SiO₂/Cu-PBA的N₂-吸附脱附等温曲线是典型的IV型曲线,表明介孔结构存在。测试所得硅球的比表面积为506.7 m²/g, SiO₂/Cu-PBA比表面积降为463.8 m²/g。硅球和SiO₂/Cu-PBA孔径均在11 nm左右,但较之硅球, SiO₂/Cu-PBA孔径稍变小,且分布更宽。SiO₂/Cu-PBA比表面积及孔径变化应是Cu-PBA负载所致^[8]。

2.2 批式吸附实验

在模拟地下水介质中进行Cs⁺吸附批式实验,发现纯硅球对Cs⁺没有显著去除效果, SiO₂/Cu-PBA样品对Cs⁺的吸附等温线示于图4(a)。由

图 4(a) 可知, 随着溶液 Cs^+ 平衡浓度的增加, $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 对 Cs^+ 平衡吸附容量先增加后渐趋缓, 测得最大吸附容量约为 4.0 mg/g 。图 4(b) 给出了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 吸附 Cs^+ 动力学结果。如

图 4(b) 可见, 随着吸附时间的延长, Cs^+ 吸附量快速增加, 5 min 达到吸附最大值的 72.0% , 30 min 左右达吸附平衡。快速的吸附动力学能保证 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床系统的高效运行。

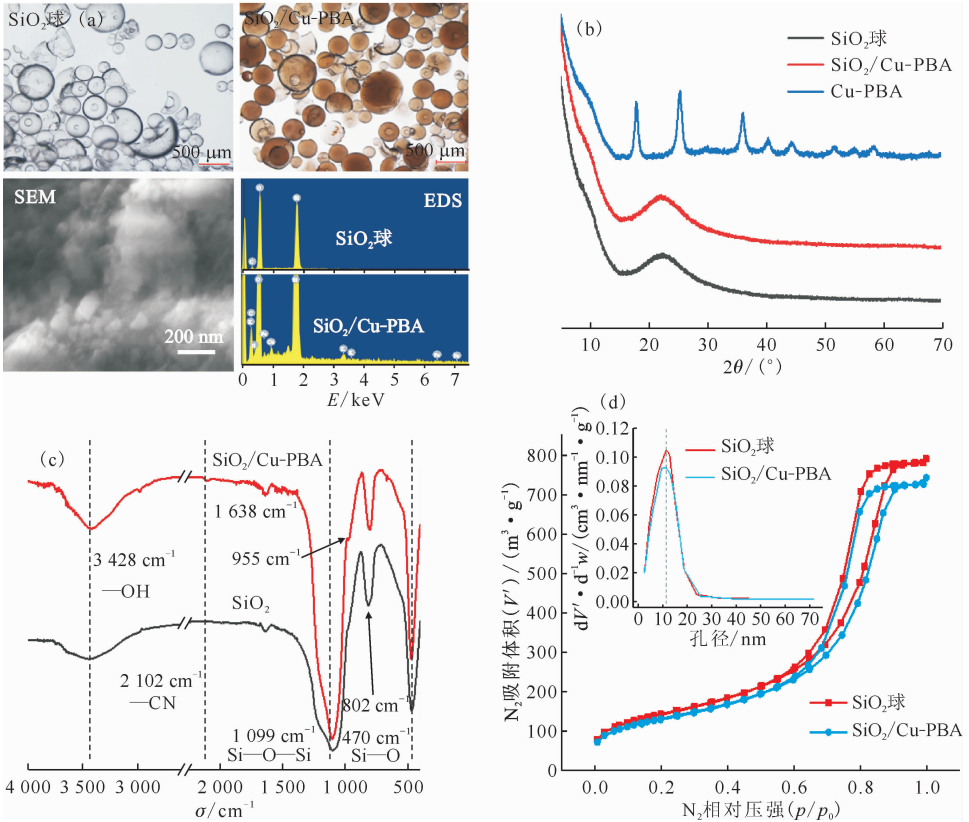
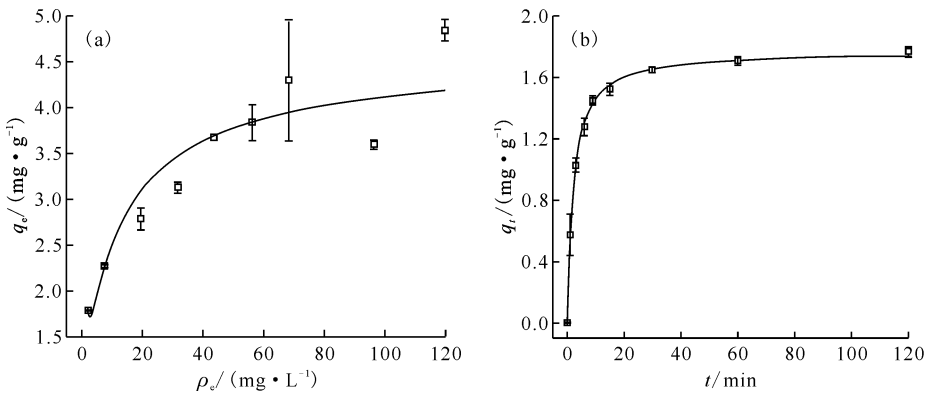


图 3 硅球和 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 复合物的光学显微镜下视图及 SEM-EDS(a)、XRD(b)、FTIR(c) 和 N_2 吸附表征结果(d)

Fig. 3 Optical microscope images and SEM-EDS(a), XRD(b), FTIR(c) and N_2 -adsorption-desorption isotherms(d) of SiO_2 and $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ composite



(a) —— $c_0(\text{Cs}^+) = 0.05 \sim 1 \text{ mmol/L}$, 吸附时间 6 h, $m/V = 2.5 \text{ g/L}$;

(b) —— $c_0(\text{Cs}^+) = 0.05 \text{ mmol/L}$, $m/V = 1.5 \text{ g/L}$

图 4 模拟地下水介质中 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 复合物对 Cs^+ 的吸附等温线(a)及吸附动力学(b)

Fig. 4 Adsorption isotherm(a) and kinetic(b) of Cs^+ by $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ composite in simulated groundwater

2.3 连续流动态吸附实验

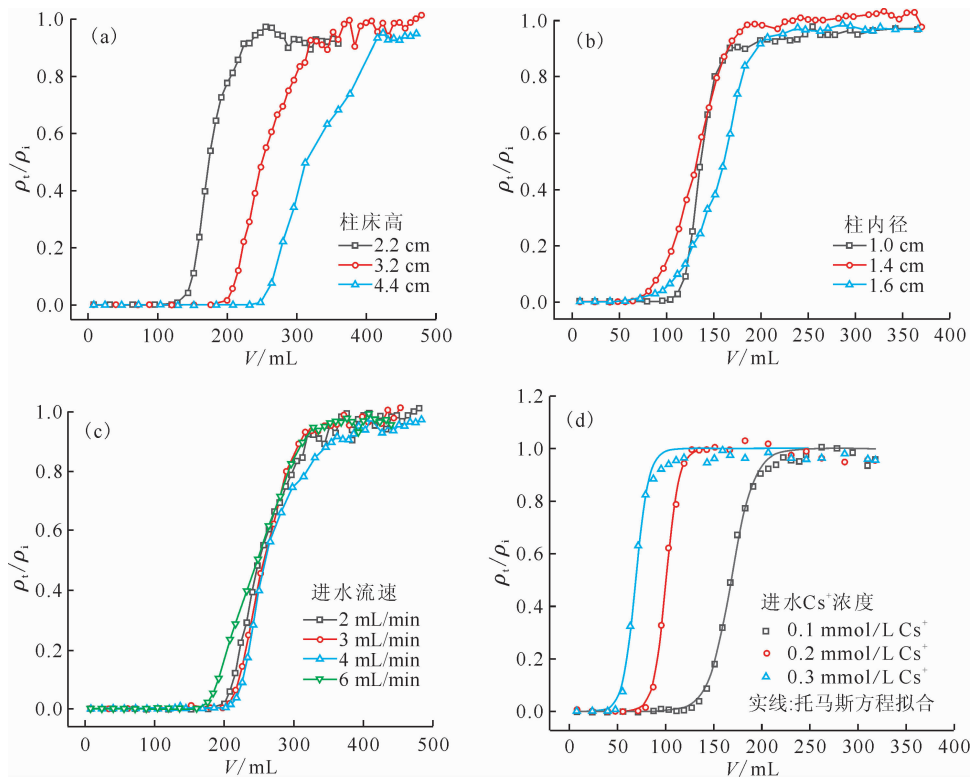
1) SiO₂/Cu-PBA 固定床系统吸附 Cs⁺ 参数优化

以含 Cs⁺ 模拟地下水为料液,系统研究了 SiO₂/Cu-PBA 固定床柱床高、柱内径、进水流速及进水 Cs⁺ 浓度对 Cs⁺ 穿透行为的影响,并优化出最佳实验参数。

柱床高影响: 向内径 1.4 cm 分离柱,分别装填 1.0、1.5、2.0 g 硅球,原位负载 Cu-PBA 后得到相应的 SiO₂/Cu-PBA 吸附柱(柱床高分别为 2.2、3.2、4.4 cm)。在进水 Cs⁺ 浓度 0.1 mmol/L、进水流速 2 mL/min 条件下进行实验,研究柱床高对固定床吸附 Cs⁺ 的影响,结果示于图 5(a)。如图 5(a)所示,随着柱床高增加,Cs⁺ 吸附穿透曲线顺次右移,曲线斜率也有下降趋势。这是因为柱床越高, SiO₂/Cu-PBA 吸附剂含量越大,活性位点越多,相应的能吸附更多的 Cs⁺。但柱床高

度增加,吸附质轴向混返扩散也随之增加,致使 Cs⁺ 穿透曲线趋缓。计算所得不同柱床高吸附柱对 Cs⁺ 的动态饱和吸附容量分别为 2.22、2.05、1.62 mg/g,可见柱床高增加,柱效略有下降。综合考虑,1.0 g 硅球填充固定床最优。

柱内径影响: 向不同内径(1.0、1.4、1.6 cm)分离柱中装填 1.0 g 硅球,原位负载 Cu-PBA 后制得相应 SiO₂/Cu-PBA 吸附柱。在进水 Cs⁺ 浓度 0.1 mmol/L、进水流速 4 mL/min 条件下进行实验,研究不同柱内径对固定床吸附 Cs⁺ 影响。吸附穿透曲线示于图 5(b)。如图 5(b)可见,内径 1.0 cm 的吸附柱,Cs⁺ 吸附穿透体积 120 mL,饱和体积 167 mL,而内径 1.4 cm 和 1.6 cm 的吸附柱,Cs⁺ 吸附穿透点明显提前,且穿透曲线斜率变小。宽柱径存在吸附质径向扩散程度增大问题,此外柱顶进水分布均匀性较差时,也会引起 SiO₂/Cu-PBA 利用率下降。在当前固定床操作



(a)——柱内径 1.4 cm,进水 Cs⁺ 浓度 0.1 mmol/L、进水流速 2 mL/min;(b)——1.0 g 硅球,进水 Cs⁺ 浓度 0.1 mmol/L、进水流速 4 mL/min;(c)——柱床高 3.2 cm、柱内径 1.4 cm,进水 Cs⁺ 浓度 0.1 mmol/L; (d)——柱床高 3.4 cm、柱内径 1.0 cm,进水流速 4 mL/min

图 5 模拟地下水中柱床高(a)、柱内径(b)、进水流速(c)及进水 Cs⁺ 浓度(d)对 SiO₂/Cu-PBA 固定床吸附 Cs⁺ 行为的影响

Fig. 5 Effects of different column height(a), column diameter(b), flow rate(c), and ρ_i (Cs⁺)(d) on adsorption behavior of Cs⁺ by SiO₂/Cu-PBA fixed bed in simulated groundwater

条件下,内径 1.0 cm 的吸附柱性能最佳。

进水流速影响:进水流速是影响固定床运行的重要参数,直接影响吸附剂与吸附质接触时间,因而影响保留效率。在柱床高 3.2 cm、柱内径 1.4 cm 的 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 吸附柱中,预设进水流速分别为 2、3、4、6 mL/min,探究进水流速对固定床吸附 Cs^+ 的影响,实验结果示于图 5(c)。如图 5(c)可知,进水流速 2 mL/min 和 3 mL/min 条件下, Cs^+ 吸附穿透曲线基本重合,穿透体积约 200 mL,饱和体积约 350 mL。进水流速 4 mL/min 条件下,达到饱和吸附所需出水体积明显增大。进水流速 6 mL/min 时,得到的 Cs^+ 吸附穿透曲线斜率变小,穿透体积减少至 180 mL。提高进水流速,使得 Cs^+ 与 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 填料接触时间变短,致使 Cs^+ 更早穿透以及需要更多进水量达到 Cs^+ 饱和吸附。此外,随着进水流速的增加,计算所得吸附柱对 Cs^+ 的饱和和吸附容量分别为 2.05、1.96、2.40、2.08 mg/g;相应的柱上 Cs^+ 去除率分别为 85.8%、88.2%、87.0% 和 79.3%。综合考虑固定床效率和 Cs^+ 吸附效果,后续实验选择进水流速 4 mL/min。

进水 Cs^+ 浓度影响:固定床操作参数:柱床

高 3.4 cm、柱内径 1.0 cm、进水流速 4 mL/min,在预设进水 Cs^+ 浓度分别为 0.1、0.2、0.3 mmol/L 条件下,探究进水 Cs^+ 浓度对固定床吸附 Cs^+ 的影响,实验结果示于图 5(d)。如图 5(d)所示,随着进水 Cs^+ 浓度增加, Cs^+ 吸附穿透曲线顺次左移,斜率渐陡。在流速相同的条件下, Cs^+ 与 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 的接触时间不变,进水 Cs^+ 浓度增加,相同时间内需要吸附更多 Cs^+ ,致使吸附柱内未饱和和吸附段延长, Cs^+ 穿透体积随之降低。同时,进水 Cs^+ 浓度增加,可产生较高传质推动力,有利于更快达到饱和吸附点。随着进水 Cs^+ 浓度提高,计算得到动态饱和和吸附容量依次为 2.35、2.88、3.32 mg/g, Cs^+ 去除率维持在 73% 以上。进水 0.3 mmol/L Cs^+ 浓度条件下,动态饱和和吸附容量达到了批式实验测得最大吸附容量的约 80.5%,突显吸附质高浓度有利于柱效提高。各穿透曲线经托马斯方程拟合后,得到的吸附特征参数列于表 1。三条穿透曲线托马斯方程拟合相关系数 r^2 均在 0.98 以上,且模拟所得动态饱和和吸附容量与实际计算值较接近。这说明托马斯方程能较好地描述 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 动态吸附水中 Cs^+ 过程。

表 1 模拟地下水及模拟海水中 Cs^+ 吸附穿透曲线的托马斯模型拟合参数。

Table 1 Fitting parameters of Thomas model for Cs^+ breakthrough curves of simulated groundwater and simulated seawater

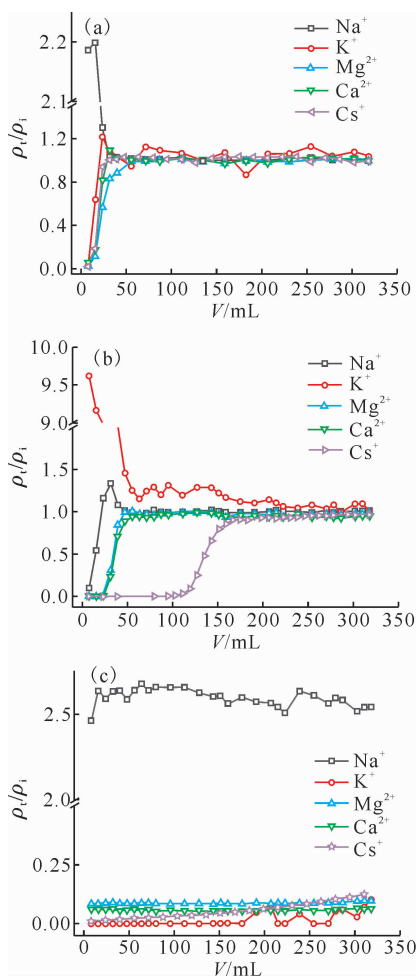
水样	$\rho_0/$ (mmol · L ⁻¹)	$Q/$ (mL · min ⁻¹)	$K_{\text{TH}}/$ (mL · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	$q_{\text{exp}}/$ (mg · g ⁻¹)	$q_0/$ (mg · g ⁻¹)	$E/\%$	r^2
模拟地下水	0.1	4	25.13 ± 1.12	2.35	2.30 ± 0.08	74	0.986
	0.2	4	22.40 ± 1.33	2.88	2.78 ± 0.01	84	0.997
	0.3	4	14.39 ± 1.27	3.32	2.92 ± 0.03	73	0.991
模拟海水	0.2	4	11.38 ± 0.58	2.53	2.43 ± 0.02	70	0.995

2) $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 、硅球和阳离子交换树脂固定床处理含 Cs^+ 模拟地下水性能的对比如

对于目前市售柱填料材料,前期已证明 Al_2O_3 和活性炭对 Cs^+ 去除无效^[13],本工作进一步对比了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 与强酸性阳离子交换树脂固定床吸附 Cs^+ 及共存碱金属、碱土金属阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+})行为,纯硅球吸附柱作为对照组,也进行了研究。固定床系统操作参数:柱床高 3.4 cm,柱内径 1.0 cm,进水 Cs^+ 浓度 0.1 mmol/L,进水流速 4 mL/min,实验所

得各金属离子穿透曲线绘制于图 6。如图 6(a)所示,硅球固定床的前期出水中 Na^+ 浓度达到进水的 2 倍多,而后迅速下降至进水浓度,归因于硅球制备过程中的 Na^+ 残留。此外,硅球固定床对 Cs^+ 及其他共存金属离子均无有效保留,各金属离子几乎同时迅速达到约 100% 穿透。这与批式吸附实验中硅球对 Cs^+ 的弱吸附能力相对应。

$\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床吸附结果示于图 6(b)。如图 6(b)所示,较之前述 Cs^+ 的有效吸附, Ca^{2+}



柱床高 3.4 cm, 柱内径 1.0 cm, 进水 Cs⁺ 浓度为 0.1 mmol/L 的模拟地下水, 进水流速 4 mL/min
图 6 模拟地下水中硅球(a)、SiO₂/Cu-PBA(b)和阳离子交换树脂(c)固定床吸附 Cs⁺ 及共存 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 行为

Fig. 6 Adsorption behavior of Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and Cs⁺ by SiO₂ (a), SiO₂/Cu-PBA (b) and cation-exchanged resin (c) fixed beds in simulated groundwater

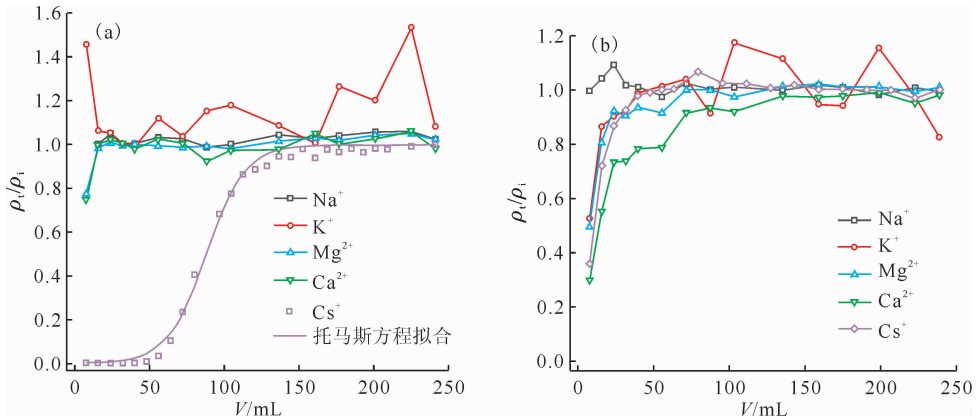
和 Mg²⁺ 有很少量吸附后迅速达到饱和点, 二者吸附穿透曲线类似; Na⁺ 直接穿透, 提示其与吸附剂间无效的相互作用, 这与 Cu-PBA 晶格结构不能很好匹配 Na⁺ 掺杂相关^[15]; 出水中 K⁺ 浓度变化及机理比较复杂, 初期出水 K⁺ 浓度是进水浓度的近 9.6 倍, 额外的 K⁺ 应有两个主要来源: 一是 Cu-PBA 负载过程中未清洗干净的 K₄[Fe(CN)₆] 残留, 二是固定床运行过程中, 自 Cu-PBA 结构中被溶液质子/Cs⁺ 交换出来的 K⁺, 即 Cu-PBA 吸附 Cs⁺ 的离子交换机理^[13]。随着固定床达到 Cs⁺ 饱和吸附, K⁺ 浓度渐趋近于进水浓度。该离

子竞争实验再次证实 SiO₂/Cu-PBA 固定床具有选择性、高效保留模拟地下水中 Cs⁺ 能力。

树脂固定床实验结果示于图 6(c)。由图 6(c) 可见, 除 Na⁺ 外, K⁺、Cs⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 均有较好的保留, 未能得到 S 型穿透曲线。具体分析如下, 出水中 Na⁺ 浓度大幅提高, 达到进水的 2.6 倍, 归因于离子交换过程引起的树脂对离子(Na⁺) 的稳定释放。出水中含进水浓度 5.8% 左右的 Ca²⁺ 和约 8.4% 的 Mg²⁺ 稳定残留, 表明树脂中有充足的交换位点维持 Ca²⁺/Mg²⁺ 动态吸附平衡, 但考虑到离子交换作用力较弱, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 不能完全清除, 据文献^[16]报道该树脂对 Ca²⁺ 亲和力强于 Mg²⁺, 这与本工作结果一致。进一步计算得到树脂填料总交换容量为 2.967 mmol, 而 350 mL 进水中含有的 K⁺、Cs⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 总当量为 1.509 mmol, 确实远低于树脂交换位点数目。出水中 K⁺ 有 1% 流出, Cs⁺ 浓度逐渐升高, 到实验结束达到 11.7%, 可见该树脂柱对 Cs⁺ 亲和力稍弱于 K⁺。此外, 经计算发现额外增加的 Na⁺ 量与吸附于柱上的 K⁺、Cs⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 当量数据能很好吻合, 突显树脂固定床对各金属离子大容量、低选择性吸附。

3) SiO₂/Cu-PBA 和阳离子交换树脂固定床在模拟海水中对 Cs⁺ 吸附行为对比

鉴于上述树脂固定床对模拟地下水介质中包括 Cs⁺ 的多种金属离子的非选择性去除, 进一步研究了 SiO₂/Cu-PBA 和树脂固定床在盐分更高的模拟海水介质中对 Cs⁺ 的吸附行为。固定床操作参数同 2.3 第 2) 节, 仅进水变更为含有 0.2 mmol/L Cs⁺ 的模拟海水, 实验结果示于图 7。在 SiO₂/Cu-PBA 固定床(图 7(a)) 中, 高浓度 Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 无显著保留, Cs⁺ 仍有 S 型穿透曲线, 虽然穿透体积及饱和吸附体积较之模拟地下水介质结果有所提前。应用托马斯方程能很好地拟合 Cs⁺ 吸附穿透曲线($r^2 = 0.995$), 拟合参数列于表 1。实验所得 Cs⁺ 去除率高达 70%, 饱和吸附容量为 2.53 mg/g, 拟合得到的饱和吸附容量为 2.43 mg/g。这些结果表明, 得益于 Cu-PBA 对 Cs⁺ 的高亲和力^[13] 及硅球作为填料载体的优异性能, SiO₂/Cu-PBA 固定床在高盐分海水介质中仍能选择性、高效吸附 Cs⁺。而树脂固定床(图 7(b)) 中, Cs⁺ 与共存碱金属及碱土金属阳离子未见有效吸附, 同时流出, 提示高盐分介质中树脂很快达到饱和, 树脂固定床的无效性突



柱床高 3.4 cm, 柱内径 1.0 cm, 进水 Cs^+ 浓度为 0.2 mmol/L 的模拟海水, 进水流速 4 mL/min

图 7 模拟海水中 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ (a) 和阳离子交换树脂(b)固定床吸附 Cs^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 行为

Fig. 7 Adsorption behavior of Cs^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} by $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ (a) and cation-exchanged resin(b) fixed beds in simulated seawater

显了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床在各类环境水体处理中的应用潜力。

3 结论

本工作采用柱淋洗方式, 在硅球填料上原位负载 Cu-PBA 无机离子交换剂, 成功制备得到了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床吸附柱。在固定床连续流废水处理系统中, 研究了模拟地下水介质中 Cs^+ 吸附行为影响因素, 包括柱床高、柱内径、进水流速及进水 Cs^+ 浓度。在最优参数(柱床高 3.4 cm, 柱内径 1.0 cm, 进水流速 4 mL/min) 及进水 Cs^+ 浓度 0.3 mmol/L 时, $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床对 Cs^+ 饱和吸附容量 3.32 mg/g, 占到静态吸附所得最大容量的 80.5%。进而对比了 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 及阳离子交换树脂固定床处理含 Cs^+ 模拟地下水性能, 发现 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床能选择性吸附 Cs^+ , 而树脂固定床几近无选择性地吸附除 Na^+ 外的所有金属离子(K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cs^+)。但在更高盐分的模拟海水中, 树脂固定床瞬间失效, $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床仍保留了较强的选择性除 Cs^+ 能力。这些结果突显 Cu-PBA 对 Cs^+ 的选择性高效清除能力及硅球作为柱填料载体的有效性, 该 $\text{SiO}_2/\text{Cu-PBA}$ 固定床有望在各类含 ^{137}Cs 环境水体修复中发挥积极作用。

参考文献:

[1] Awual M R, Suzuki S, Taguchi T, et al. Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents[J]. Chem

Eng J, 2014, 242: 127-135.

- [2] Yang H, Li H, Zhai J, et al. In situ growth of Prussian blue nanocrystal within Fe^{3+} crosslinking PAA resin for radiocesium highly efficient and rapid separation from water[J]. Chem Eng J, 2015, 277: 40-47.
- [3] Turgis R, Arrachart G, Delchet C, et al. An original "Click and Bind" approach for immobilizing copper hexacyanoferrate nanoparticles on mesoporous silica[J]. Chem Mater, 2013, 25(21): 4447-4453.
- [4] Ayrault S, Jimenez B, Garnier E, et al. Sorption mechanisms of cesium on $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ and $\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure[J]. J Solid State Chem, 1998, 141(2): 475-485.
- [5] Zong Y, Zhang Y, Lin X, et al. Facile synthesis of potassium copper ferrocyanide composite particles for selective cesium removal from wastewater in the batch and continuous processes[J]. RSC Advances, 2017, 7(50): 31352-31364.
- [6] Attallah M F, Abd-Elhamid A I, Ahmed I M, et al. Possible use of synthesized nano silica functionalized by Prussian blue as sorbent for removal of certain radionuclides from liquid radioactive waste[J]. J Molecular Liquids, 2018, 261: 379-386.
- [7] Kim Y, Eom H H, Kim Y K, et al. Effective removal of cesium from wastewater via adsorptive filtration with potassium copper hexacyanoferrate-immobilized and polyethyleneimine-grafted graphene oxide[J]. Chemosphere, 2020, 250: 126262-126269.
- [8] Cabaud C, Barré Y, De Windt L, et al. Linking the

- multiscale porous structure of hexacyanoferrate-loaded silica monoliths to their hydrodynamic and cesium sorption properties[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 229: 115796-115805.
- [9] Michel C, Barré Y, Ben Guiza M, et al. Break-through studies of the adsorption of Cs from freshwater using a mesoporous silica material containing ferrocyanide[J]. *Chem Eng J*, 2018, 339: 288-295.
- [10] Li Z J, Wang L, Yuan L Y, et al. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 290: 26-33.
- [11] Luo W, Xiao G, Tian F, et al. Engineering robust metal-phenolic network membranes for uranium extraction from seawater[J]. *Energy Envir Sci*, 2019, 12(2): 607-614.
- [12] Nayl A A, Ahmed I M, Abd-Elhamid A I, et al. Selective sorption of ¹³⁴Cs and ⁶⁰Co radioisotopes using synthetic nanocopper ferrocyanide-SiO₂ materials[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 234: 116060-116069.
- [13] Tang X, Wang S, Zhang Z, et al. Graphene oxide/chitosan/potassium copper hexacyanoferrate(II) composite aerogel for efficient removal of cesium[J]. *Chem Eng J*, 2022, 444: 136397-136407.
- [14] Darder M, González-Alfaro Y, Aranda P, et al. Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(67): 35415-35421.
- [15] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate(II) and sorption mechanisms of cesium[J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177(6): 1817-1828.
- [16] 邓悦,张瑞娜,周涛,等. 732型阳离子交换树脂对渗滤液中Ca²⁺、Mg²⁺的去除[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(2): 179-190.