

文章编号: 0253-9950(2000)03-0156-05

# 高吸附活性硅胶对模拟高放废液中 锆分离行为的研究

张裕卿<sup>1</sup>, 王榕树<sup>1</sup>, 林灿生<sup>2</sup>, 张先业<sup>2</sup>

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 用自制高吸附活性硅胶吸附分离模拟高放废液中的锆, 并对吸附机理进行了分析。结果表明: 硅胶对锆的吸附选择性高, 是因为介质中锆离子具有较高的正电荷; 硅胶对锆的静态吸附容量可达 0.344 mmol/g; 用 0.2 mol/L  $H_2C_2O_4$  洗脱硅胶上吸附的锆, 洗脱率高于 99%; 硅胶单位表面上的羟基数为  $6.5 / nm^2$ , 提供了较多的吸附活性位。

**关键词:** 锆; 硅胶; 模拟高放废液; 选择分离

**中图分类号:** O652.63; O612.4 **文献标识码:** A

动力堆的高放废液中含有大量的锆, 浓度可高达 0.01 mol/L。在用磷酸三丁酯为萃取剂的 PUREX 流程中, 锆很容易与磷酸三丁酯的降解产物配合形成沉淀, 使后处理流程的传质造成困难, 从而不能进行正常的后处理操作。因此, 后处理流程中首先要除去锆, 以消除锆对 PUREX 流程的不良影响。硅胶是应用广泛的多孔吸附剂之一<sup>[1~3]</sup>。硅胶对裂片产物中锆的分离具有很高的选择性, 很多学者对此进行了大量的研究<sup>[4~6]</sup>。由于市售硅胶对锆的吸附容量不高, 影响了硅胶的工业化使用。本文采用自制的活性硅胶<sup>[7]</sup>, 对模拟高放废液中的锆进行吸附研究, 以期了解该硅胶对锆的静态吸附容量和吸附机理。

## 1 实验部分

### 1.1 静态吸附实验

将自制硅胶研磨成粒径为 0.15 ~ 0.25 mm 微粒后, 用浓盐酸浸泡活化 48 h。离心后称取 0.1 g 放入锥形瓶中, 并加入 20 mL 模拟高放废液 (3 mol/L  $HNO_3$ )。然后放在康式振荡器上振荡吸附, 定时取样测定溶液中锆含量, 直至锆离子浓度不变达到吸附平衡为止。平衡时间为

收稿日期: 2000-02-04; 修订日期: 2000-04-13

基金项目: 国家 863 计划新材料领域资助项目 (863-715-004-220); 国家自然科学基金资助项目 (29971022)

作者简介: 张裕卿 (1963 - ), 男, 天津人, 博士, 讲师, 化学工程专业

48 h。计算各元素的吸附容量( $Q$ )和吸附分配比( $D$ )。

### 1.2 动态吸附实验

将 0.15 ~ 0.25 mm 的硅胶装入交换柱中(柱高 10 cm, 内径 0.6 cm, 床体积为 2.8 cm<sup>3</sup>), 然后将模拟高放废液以流速为 0.5 mL/(min·cm<sup>2</sup>) 通过交换柱。分别测定流出液中各元素的质量浓度, 并绘制穿透曲线。

### 1.3 解吸实验

解吸液为 0.2 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 洗脱速度为 0.5 mL/(min·cm<sup>2</sup>)。测定洗脱后流出液中锆的质量浓度。

### 1.4 自制硅胶表面羟基数量的测定

按文献[8]中的方法进行。将硅胶在 120 °C 干燥 2 h 以除去物理吸附水, 称重后升温至 1200 °C 以除去表面羟基, 冷却恒重后称重。将两次质量差( $m$ )代入下式计算出单位表面上的羟基数:

$$n = \frac{2-m}{3S} \times 10^3。$$

式中,  $n$  为每 nm<sup>2</sup> 上的羟基个数,  $m$  为 120 °C 干燥 2 h 后与升温至 1200 °C 后硅胶的质量差(g),  $S$  为硅胶的比表面积(m<sup>2</sup>/g)。

### 1.5 硅胶的化学稳定性

称取 0.2 mg 硅胶, 放入 50 mL 浓度分别为 2、3、4 mol/L HNO<sub>3</sub> 中浸泡 48 h, 取其清液测量其中硅的质量浓度。

### 1.6 自制硅胶的红外光谱和比表面积测定

用 170-SX 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司生产)测定硅胶样品的表面基团特征, 用 CHEM-BET-3000 型自动吸附仪(美国 Jobin 公司生产)测量硅胶比表面积。

## 2 结果和讨论

### 2.1 静态吸附容量和吸附分配比的测定

硅胶对模拟高放废液中各元素的静态吸附容量( $Q$ )和吸附分配比( $D$ )列入表 1。由表 1 可以看出, 锆的静态吸附容量和吸附分配比分别为 0.344 mmol/g 和 53.5 mL/g, 远远大于其它元素的结果。这表明该硅胶对锆具有很好的选择性, 适合在含有多种复杂元素的高放废液中对锆进行选择吸附分离。

表 1 各元素的静态吸附容量( $Q$ )和吸附分配比( $D$ )

Table 1 Static adsorption capacity ( $Q$ ) and distribution coefficient ( $D$ ) of different elements

M	(ini)/ (g L <sup>-1</sup> )	(fin)/ (g L <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> Q/ (mmol g <sup>-1</sup> )	D/ (mL g <sup>-1</sup> )	M	(ini)/ (g L <sup>-1</sup> )	(fin)/ (g L <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> Q/ (mmol g <sup>-1</sup> )	D/ (mL g <sup>-1</sup> )
Zr	0.744	0.587	344	53.5	Cs	0.371	0.370	1.50	0.540
Cr	0.117	0.116	3.84	1.72	Sr	0.119	0.118	0.228	0.168
Fe	1.025	1.019	21.5	1.18	Ba	0.392	0.391	1.46	0.510
Ni	0.260	0.259	3.40	0.77	Na	1.471	1.470	8.70	0.136
Mo	0.209	0.207	4.17	1.93	Nd	1.839	1.838	1.39	0.109
Cd	0.483	0.481	1.78	0.83					

## 2.2 锆和其它元素的动态吸附曲线

Zr 和 Fe、Mo 的动态吸附曲线示于图 1。由图 1 可知,该硅胶对锆的吸附能力很强,当流出液的体积为 15 mL 时(约 5 个柱体积)才穿透吸附柱。元素铁和钼略有吸附,而对其它各元素根本不吸附(没有绘出)。

## 2.3 锆的解吸

对吸附饱和后的吸附柱(体积为  $2.8 \text{ cm}^3$ )用  $0.2 \text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  解吸锆。解吸前不用任何溶液洗涤,为防止锆的水解,应保持一定酸度。在本实验的 pH 值范围内( $\text{pH} = 0.69$ ),锆与草酸配合的主要形式为  $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 。当洗脱液的体积为 6 mL 时,从吸附柱上洗脱下来的锆可达 99.3%。

## 2.4 硅胶的化学稳定性

实验测定了当  $\text{HNO}_3$  浓度为 2、3、4 mol/L 时,硅胶在硝酸溶液中的溶解度分别为  $9 \times 10^{-8}$ 、 $1 \times 10^{-6}$ 、 $4 \times 10^{-6} \text{ mg/mL}$ 。由此可看出,硅胶在强酸溶液中的溶解度很小,说明它具有较高的化学稳定性。

## 2.5 硅胶对锆吸附机理的初探

硅胶的吸附性能与其表面羟基有关。表面羟基主要包括单位面积上羟基的数目、分布和吸附活性。经测定,自制硅胶和市售硅胶的表面羟基数分别为  $6.5 / \text{nm}^2$  和  $4.3 / \text{nm}^2$ 。由此看出,自制硅胶的表面羟基数量要高于市售硅胶。硅胶表面羟基以孤立型、双生型和缔合型 3 种形式存在。

自制硅胶的红外谱图示于图 2。从图 2 可以看出,缔合型羟基于  $500 \text{ cm}^{-1}$  左右以水的形式脱去( $3460 \text{ cm}^{-1}$ ),当温度超过  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,孤立型羟基和双生型羟基消失( $3750 \text{ cm}^{-1}$ 峰)。因此自制硅胶表面羟基是以孤立型和双生型的形式存在,硅胶的吸附活性由这两种羟基贡献。所以在硅胶的制备过程中,应尽量减少缔合型羟基的存在,这样才能保证硅胶具有较强的吸附性能。本文自制的硅胶由于具有较高的比表面积( $998 \text{ m}^2/\text{g}$ )和较多的羟基数( $6.5 / \text{nm}^2$ )。因此具有很高的吸附活性。

由前面的分析可知,硅胶的吸附性能由其表面的孤立型羟基和双生型羟基的数目所贡献,由于硅胶是极性吸附剂,它对电荷数高且水合离子半径小的离子吸附能力很强。本文所采用的模拟高放废液中的各元素离子的电荷数、离子半径和水合离子半径的数值列入表 2<sup>[10,11]</sup>。

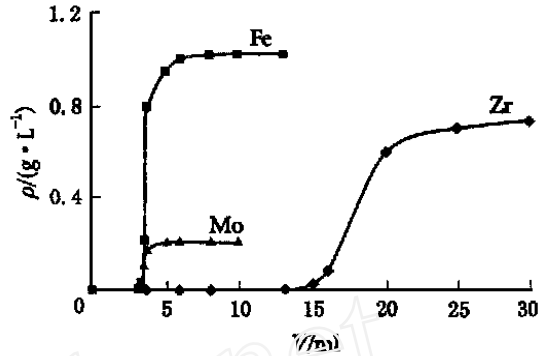


图 1 动态吸附穿透曲线

Fig. 1 Dynamic adsorption curves

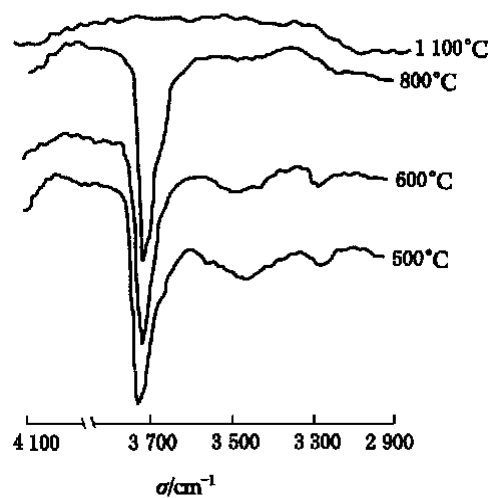


图 2 自制硅胶的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of self-made silica gel

表2 各元素离子的电荷数、离子半径和水合离子半径

Table 2 Charge number, ion radius and hydrated ion radius of different elements

$M^{n+}$	$e$	$r_{(ion)}/nm$	$r/nm$	$M^{n+}$	$e$	$r_{(ion)}/nm$	$r/nm$
Zr <sup>4+</sup>	+4	0.079	1.1	Cs <sup>+</sup>	+1	0.170	0.25
Cr <sup>3+</sup>	+3	0.064	0.9	Sr <sup>2+</sup>	+2	0.118	0.5
Fe <sup>2+</sup>	+2	0.078	0.6	Ba <sup>2+</sup>	+2	0.138	0.5
Ni <sup>2+</sup>	+2	0.078	0.6	Na <sup>+</sup>	+1	0.098	0.4
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-2	0.345	0.45	Nd <sup>3+</sup>	+3	0.115	0.9
Cd <sup>2+</sup>	+2	0.099	0.5				

在模拟高放废液中存在各种元素离子,硅胶对阳离子的吸附优先选择电荷数高的离子,在电荷数相同时,水合离子半径越小选择性越高。由表2中的数据看出,锆离子的电荷数最大(+4)。在3 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液中,当锆与硅胶接触时,由于表面羟基的强静电作用,使溶液中的锆优先被吸附交换。本文自制的硅胶具有较大的比表面积和较多的表面羟基数,因此对锆具有较大的吸附容量,而其它元素则在其表面吸附得很少。

### 3 结 论

(1) 自制硅胶对模拟高放废液(在3 mol/L HNO<sub>3</sub>中)中的锆有很好的吸附性能,静态吸附容量为0.344 mmol/g,对其它元素的吸附量极微;用0.2 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>洗脱硅胶上吸附的锆,洗脱率可达99%以上;硅胶在硝酸中的稳定性较强。

(2) 自制硅胶单位面积上的羟基数为6.5/nm<sup>2</sup>,提供了较多的吸附活性位。

(3) 自制硅胶对模拟高放废液(在3 mol/L HNO<sub>3</sub>中)中的锆有很好的选择性,归因于锆离子具有较高的正电荷。

### 参考文献:

- [1] Milonjic SK, Boskovic MR, Stevanovic RV, et al. Dynamic Adsorption of Uranium ( ) and Zirconium ( ) on Silica Gel [J]. J Radioanal Nucl Chem, Articles, 1992, 158(1):79~90.
- [2] Milonjic SK, Boskovic MR. Adsorption of Uranium ( ) and Zirconium ( ) From Acid Solutions on Silica Gel [J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(12):1643~1653.
- [3] 杨宏秀,董长发,孟祖贵,等. 用硅胶吸附除去<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb[J]. 兰州大学学报, 1986, 22(3):131~134.
- [4] 赵振国,顾惕人. 硅胶对脂肪酸和四氯化碳蒸汽的吸附[J]. 催化学报, 1984, 5(3):295~299.
- [5] 赵振国,邵长生,覃守风,等. 改性固体表面的吸附作用[J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(11):1017~1020.
- [6] 赵振国,吴 垠. 硅胶自环己烷中吸附含氧芳香化合物的研究[J]. 高等学校化学学报, 1986, 7(5):453~456.
- [7] 张裕卿,王榕树,林灿生,等. 高吸附活性硅胶的合成及其对锆的选择分离[J]. 核科学与工程, 在排印中.
- [8] 沈 钟,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1997. 251~255.
- [9] 陈与德,王文基,王志麟,等. 核燃料化学[M]. 北京:原子能出版社, 1985. 411~417.
- [10] 张向宇. 实用化学手册[M]. 北京:国防工业出版社, 1986. 24~31.
- [11] 印永嘉. 大学化学手册[M]. 济南:山东科学技术出版社, 1985. 29~33.

## STUDY ON SELECTIVE SEPARATION BEHAVIOR OF HIGH ADSORPTION ACTIVITY SILICA GEL FOR ZIRCONIUM IN SIMULATED HLLW

ZHANG Yu-qing<sup>1</sup>, WANG Rong-shu<sup>1</sup>, LIN Can-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Xian-ye<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 (26), Beijing 102413, China)

**Abstract :** Zirconium is adsorbed and separated by high adsorption activity silica gel in simulated HLLW. The selective adsorption mechanism is analyzed. The results show that adsorption selection of silica gel for zirconium is strong because zirconium has higher positive charge. The static adsorption capacity of zirconium is 0.344 mmol/g; the desorption rate of zirconium on silica gel by 0.2 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is more than 99%; The numbers of hydroxy groups (-OH) on the surface of silica gels made in laboratory are 6.5/nm<sup>2</sup> which provide more adsorption activity sites.

**Key words :** zirconium; silica gel; simulated HLLW; selection separation

---

(上接第 143 页, continued from page 143)

does not affect the extraction mechanism. In IR spectrum the carbonyl absorption peaks of both TBDOPDA and TBDOODA shift strongly to long wavelength after extracting HNO<sub>3</sub> or Eu( ), at the same time the peak of carbon - oxy - carbon has 6 cm<sup>-1</sup> and 3 cm<sup>-1</sup> shift for TBOPDA and TBDOODA, respectively.

**Key words :** amido podand; extraction; Am( ); Eu( )