

## 亚铁氰化钾钛吸附 $\text{Cs}^+$ 的机理研究

孙永霞 徐世平 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京, 102201)

研究了亚铁氰化钾钛在模拟酸性高放废液中吸附  $\text{Cs}^+$  的行为。实验研究了温度、粒度、振荡频率、 $\text{Cs}^+$  浓度等因素对  $\text{Cs}^+$  吸附速度的影响, 测定了吸附过程中亚铁氰化钾钛组分随所吸附的  $\text{Cs}^+$  量的变化。与亚铁氰化钾钛在  $\text{CsNO}_3$  溶液中吸附  $\text{Cs}^+$  的行为相比较可知, 亚铁氰化钾钛对  $\text{Cs}^+$  的吸附主要是粒扩散和膜扩散混合控制, 是亚铁氰化钾钛中的  $\text{K}^+$  与溶液中的  $\text{Cs}^+$  进行了交换。

关键词 亚铁氰化钾钛 离子交换 模拟高放废液  $\text{Cs}^+$

中图法分类号 O 647. 316. 2

在硝酸盐含量相当高的介质中, 无机离子交换剂亚铁氰化物对  $\text{Cs}^+$  具有很高的选择性和吸附容量, 因而受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>。文献<sup>[4-5]</sup>中, 对亚铁氰化物的合成、性能等方面的报道较为详细, 而机理方面的研究所见不多。Loos-Neskovic 等<sup>[6]</sup>对亚铁氰化锌的制备、组成作了仔细论述, 对其吸附机理也进行了讨论。他发现亚铁氰化锌的 2 种主要形式  $\text{M}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{H}$ ) 和  $\text{ZnFe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对  $\text{Cs}^+$  的吸附是离子交换反应, 前者是  $\text{M}^+$  与  $\text{Cs}^+$  之间交换, 只需十几分钟即可达到平衡; 后者是  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Cs}^+$  之间发生交换, 需 70 h 才能达到交换平衡。F. Edward 等<sup>[7]</sup>对亚铁氰化铜的交换动力学进行了研究, 发现当  $c(\text{Cs}^+) < 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 离子交换反应为膜扩散控制, 当  $c(\text{Cs}^+) > 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 为层进机理控制模型。芬兰 Loviisa 核电厂采用亚铁氰化钴钾进行核电厂的废物处理<sup>[8]</sup>。清华大学核能技术设计研究院用亚铁氰化钾钛从高放废液中去除  $\text{Cs}^+$ , 得到良好的实验结果,  $\text{Cs}^+$  去除率达到 99%。为了进一步提高吸附容量, 加快反应速度, 本工作对亚铁氰化钾钛去除  $\text{Cs}^+$  的机理进行研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

1) 模拟酸性高放废液 按文献[9]所述方法配制不稀释和稀释 3 倍的模拟酸性高放废液, 分别称为废液 1<sup>#</sup> 和废液 2<sup>#</sup> (表 1)。废液用硝酸盐配制而成, 试剂为分析纯, 溶液酸度视实验需要而定。

孙永霞: 女, 29 岁, 核化学化工专业, 助理研究员, 硕士

收稿日期: 1997-01-21 收到修改稿日期: 1997-02-24

表 1 模拟酸性高放废液的组成

Table 1 The composition of simulated high-level liquid waste

废液编号	Al	Cr	Cs	Fe	K	Mn	Mo	Na	其它
1 <sup>#</sup>	15.9	2.0	2.0	17.4	0.45	0.13	0.82	51.2	1.50
2 <sup>#</sup>	5.30	0.67	0.67	5.80	0.15	0.04	0.27	17.1	0.50

2) 亚铁氰化钾钛: 采用溶胶-凝胶法制备<sup>[9]</sup>。80 ℃ 下干燥 4 h 后筛分使用。

3) 全自动 X 射线衍射仪(DMAX-2000 Series, 日本); 热重分析系统(1091 Disk Memory, 美国杜邦公司); TZ-2A 型台式旋转往复振荡器(北京海淀电子医疗器械厂); 180-80 Zeeman 原子吸收分光光度计(HITACHI, 日立)。

## 1.2 实验方法

称取 100.0 mg 亚铁氰化钾钛于锥形瓶中, 移入 40 mL 模拟料液, 盖上瓶塞, 测定不同时刻料液中 Cs<sup>+</sup> 浓度。按式(1)计算每克干亚铁氰化钾钛在 *t* 时刻达到交换平衡时 Cs<sup>+</sup> 的吸附量  $Q_m$  (mmol/g), 即交换剂的平衡吸附容量  $Q_{m0}$ 。

$$Q_m = (c_0(Cs^+) - c_t(Cs^+)) \cdot V / m \quad (1)$$

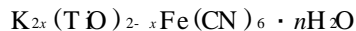
式中:  $c_0(Cs^+)$  为溶液中初始 Cs<sup>+</sup> 浓度, mol/L;  $c_t(Cs^+)$  为 *t* 时刻溶液中 Cs<sup>+</sup> 浓度, mol/L; *V* 为模拟料液体积, mL; *m* 为干亚铁氰化钾钛的质量, g。

模拟高放废液或 CsNO<sub>3</sub> 溶液中  $Q_m$  的测定实验条件若不特别指明, 则为: 温度 30 ℃, 废液 2<sup>#</sup> 或 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CsNO<sub>3</sub> 溶液,  $c(HNO_3) = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附剂粒径 420—250 μm, 振荡频率 172 min<sup>-1</sup>。

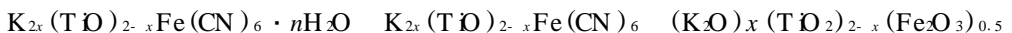
## 2 结果和讨论

### 2.1 亚铁氰化钾钛的组成和结构

亚铁氰化钾钛组成的测定: 将 100 mg 亚铁氰化钾钛溶解于体积比为 1:5 的氨水中, 得碱溶液, 用 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶解 TiO<sub>2</sub> 固体颗粒得酸溶液, 用原子吸收/发射分光光度法测定酸、碱溶液中钾、钛、铁等离子的浓度, 得出亚铁氰化钾钛中三者摩尔数之比为  $n(\text{Fe}) : n(\text{K}) : n(\text{Ti}) = 1.00 : 1.05 : 1.25$ 。由热重-差热分析法(TG-DTA)测得经 80 ℃ 干燥后亚铁氰化钾钛含水量为 20%—25%。从 74 ℃ 开始失去吸附水, 高于 340 ℃, 亚铁氰化钾钛在空气中分解, 最终产物为氧化物。粉末 X 射线衍射的分析结果表明, 亚铁氰化钾钛的晶胞结构为立方点阵, 晶胞边长为 50 nm。亚铁氰化钾钛分子式为:



在空气中热分解为:



### 2.2 Cs<sup>+</sup> 浓度对平衡吸附容量的影响

实验中, 将废液 1<sup>#</sup> 进行稀释, 改变模拟废液中 Cs<sup>+</sup> 浓度, 测得当 Cs<sup>+</sup> 浓度为 0.33、0.50、0.67、1.0、2.0 g/L 时的平衡吸附容量分别为 1.04、0.96、0.92、0.94、0.87 mmol·g<sup>-1</sup>。这表明, Cs<sup>+</sup> 浓度在 0.33—2.0 g/L 范围内时, 平衡吸附容量变化不大。在 CsNO<sub>3</sub> 溶液中, Cs<sup>+</sup> 浓度

在  $1.37\text{--}27.4\text{ g/L}$  范围内,平衡吸附容量从  $3.46\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  增大到  $8.04\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

### 2.3 酸度对平衡吸附容量的影响

实验中所用的料液为废液 2<sup>#</sup>。在酸度分别为  $0.066$ 、 $0.49$ 、 $1.04$ 、 $1.57$ 、 $2.26\text{ mol/L}$  时测定了亚铁氰化钾铈对  $\text{Cs}^+$  的吸附容量分别为  $0.88$ 、 $0.92$ 、 $0.90$ 、 $0.83$ 、 $0.78\text{ mmol/g}$ ,表明酸度在  $0.05\text{--}1.10\text{ mol/L}$  范围内,该交换剂吸附  $\text{Cs}^+$  的吸附容量变化不大。随着溶液酸度的进一步增加,该交换剂对  $\text{Cs}^+$  的吸附容量下降。该交换剂在  $\text{CsNO}_3$  溶液中,酸度由  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  增大到  $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,吸附容量从  $1.82$  下降到  $1.05\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,比废液 2<sup>#</sup> 中吸附容量的下降明显。这是因为在模拟酸性高放废液中,存在着 20 多种阳离子,并且有些离子浓度很高(如  $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ni}$  等),亚铁氰化钾铈对这些离子的吸附顺序为  $\text{Cs}\gg\text{Ni}>\text{Fe}>\text{Na}$ 、 $\text{Cr}$  等, $\text{H}^+$  浓度增加对吸附容量的影响不大;而在  $\text{CsNO}_3$  溶液中,只有  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{H}^+$  2 种阳离子, $\text{H}^+$  浓度增加对吸附容量的影响则变得显著。

### 2.4 振荡频率对吸附速度的影响

选用粒径为  $250\text{--}420\text{ }\mu\text{m}$  的亚铁氰化钾铈,在温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$  时,测定不同振荡频率下的交换速度。结果示于图 1。亚铁氰化钾铈在废液 2<sup>#</sup> (图 1a)和在  $\text{CsNO}_3$  溶液(图 1b)中吸附比较表明,二者结果相似。随着振荡频率的增加,吸附速度加快。当振荡频率增大到一定程度,其影响很小。这是由于将吸附剂颗粒放在溶液中,吸附剂表面有一层 Nernst 膜, $\text{Cs}^+$  必须通过这层膜才能进入吸附剂颗粒内部与吸附剂中的  $\text{K}^+$  进行交换。当振荡频率较慢时,膜扩散是吸附速度的主要决定因素。随着振荡频率的增加,Nernst 膜变得越来越薄,粒扩散成为吸附速度的主要控制因素。

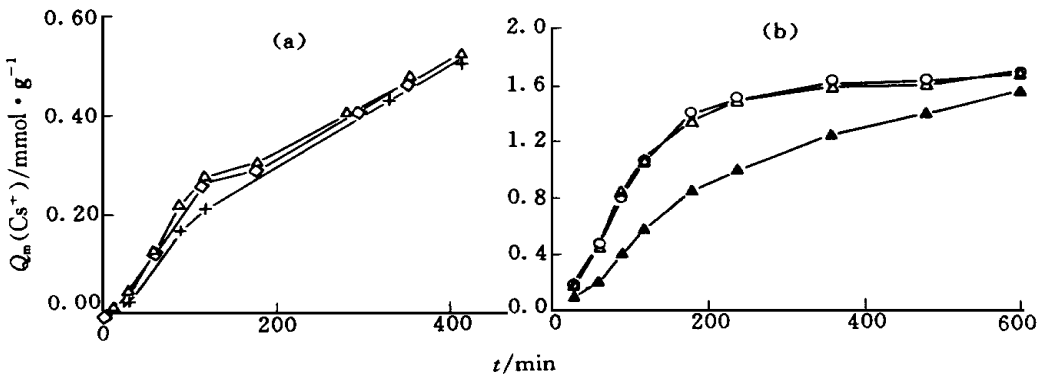


图 1 振荡频率对吸附速度的影响

Fig 1 The dependence of the sorption speed on the stirring frequency

(a): 废液 2<sup>#</sup>, + —  $98\text{ min}^{-1}$ , —  $144\text{ min}^{-1}$ , —  $172\text{ min}^{-1}$ ;

(b):  $\text{CsNO}_3$  溶液, —  $80\text{ min}^{-1}$ , —  $170\text{ min}^{-1}$ , —  $200\text{ min}^{-1}$

### 2.5 吸附剂粒度对吸附速度的影响

实验中,通过改变吸附剂粒度,测定  $\text{Cs}^+$  吸附量随吸附时间的变化。结果示于图 2。从废液 2<sup>#</sup> (图 2a)和在  $1.37\text{ g/L}$   $\text{CsNO}_3$  溶液(图 2b)中测得的平衡吸附比  $Q_m$  可知:交换剂颗粒越小,交换速度越快。这是由于随着交换剂粒度减小, $\text{Cs}^+$  经扩散进入交换剂内部  $\text{K}^+$  位置和  $\text{K}^+$  进行交换以及被交换后的  $\text{K}^+$  由交换位置扩散到吸附剂表面所需通过的路径变短所致。

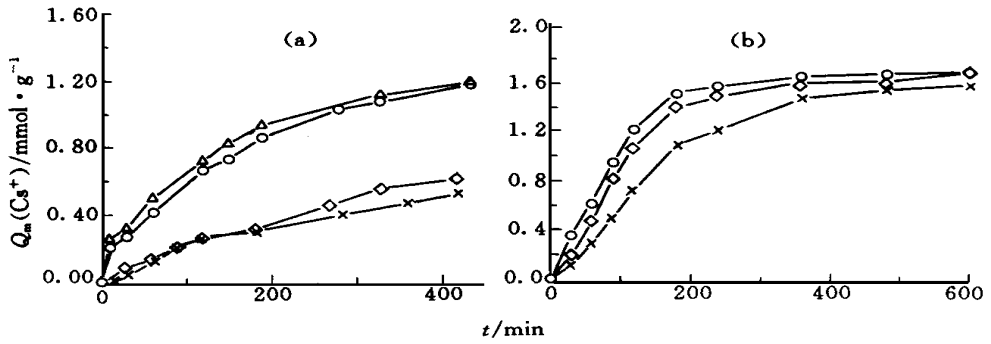


图2 粒度与吸附速度的关系

Fig 2 The dependence of the absorption speed on the particle size  
 x—250—420 μm; ○—177—250 μm; △—149—177 μm; ◇—125—149 μm  
 (a)—废液 2<sup>#</sup>; (b)—1.37 g/L CsNO<sub>3</sub> 溶液

### 2.6 温度对吸附速度的影响

温度对亚铁氰化钾钛的吸附速度和平衡时的吸附容量影响很大。测得温度为 14.0、30.0 和 48.0 时模拟高放废液中该无机交换剂对 Cs<sup>+</sup> 的平衡吸附容量分别为 0.82、0.92、0.98 mmol · g<sup>-1</sup>，并测得该无机交换剂的吸附量随吸附时间的变化曲线(图 3a)。与亚铁氰化钾钛在 0.05 mol/L CsNO<sub>3</sub> 溶液中吸附(图 3b)相比较可看出，随着温度的增加，二者吸附速度均加快，平衡吸附容量皆增大。

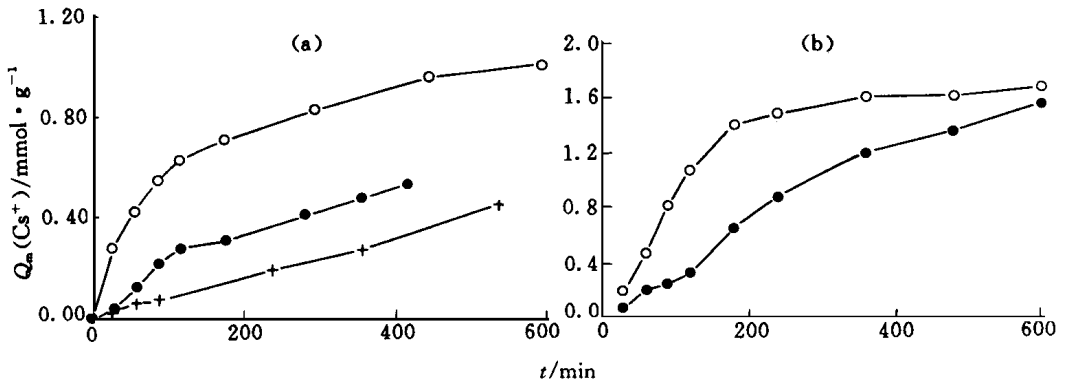


图3 温度对吸附速度的影响

Fig 3 Relationship between temperature and the absorption speed  
 (a): 模拟高放废液, + —14.0 , ● —30.0 , ○ —48.0 ;  
 (b): 0.05 mol/L CsNO<sub>3</sub> 溶液, ● —18.0 , ○ —30.0

### 2.7 亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中吸附 Cs<sup>+</sup> 的吸附机理

对粒径为 250—420 μm 的亚铁氰化钾钛，料液为废液 2<sup>#</sup>，在温度为 30 时测定的不同时刻 Cs<sup>+</sup> 吸附量与 K<sup>+</sup>、Fe 离子、Ti 离子释放量之间的关系(表 2)表明：随时间增加，Cs<sup>+</sup> 的吸附

量和  $K^+$  的释放量同时增加, 交换体中 Fe 和 Ti 的含量无变化, 这说明吸附过程主要是交换剂中的  $K^+$  与溶液的  $Cs^+$  进行交换。  $H^+$  浓度的变化量和溶液中  $H^+$  浓度相比很小, 受分析方法所限, 难以测出。 参考柱实验结果<sup>[10]</sup>表明, 溶液中部分  $H^+$  也被  $K^+$  所交换。 表 2 中  $K^+$  释放量大于  $Cs^+$  吸附量也是由于  $H^+$  被  $K^+$  交换所引起的。 用粉末 X 射线衍射法测定了吸附后交换剂的结构, 结果表明, 与未吸附交换剂的 X 衍射图谱相比较, 二者主要衍射线相同, 这说明吸附过程是溶液中  $Cs^+$  和树脂上的  $K^+$  之间交换, 化合物的主要空间构型不变。 吸附后的亚铁氰化钾铈的衍射线增多, 或许是由于亚铁氰化钾铈吸附了溶液中其它金属离子所致。

表 2 吸附过程中各离子量随时间的变化

Table 2 The dependence of the ion concentration exchange on time

交换时间/h	$Cs^+$ 的吸附量/ $mmol \cdot g^{-1}$	$K^+$ 的释放量/ $mmol \cdot g^{-1}$	Fe, Ti 的释放量/ $mmol \cdot g^{-1}$
0.00	0.000	0.000	0
0.25	0.014	1.345	0
1.00	0.124	1.895	0
2.00	0.273	2.334	0
3.00	0.301	2.470	0

### 3 结论

在  $H^+$  浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$ 、 $Cs^+$  浓度为  $0.33\text{—}2.0 \text{ g/L}$  的模拟高放废液或  $0.01 \text{ mol/L}$   $CsNO_3$  溶液中, 当温度为  $10\text{—}50$ 、振荡频率在  $98\text{—}172 \text{ min}^{-1}$  范围内时, 亚铁氰化钾铈对  $Cs^+$  的吸附机制是溶液中的  $Cs^+$  和交换剂中的  $K^+$  进行交换, 该过程受膜扩散和粒扩散双重扩散控制, 随着溶液酸度增加,  $H^+$  也参与交换。

### 参 考 文 献

- 1 Kourim V, Million B. Exchange Properties of Complex Cyanides- I Ion Exchange of Cesium on Ferrocyanides J Inorg Nucl Chem, 1964, 26: 1111.
- 2 Faubel W, Ali SA. Separation of Cesium From Acid LW purex Solutions by Sorption on Inorganic Ion Exchangers Radiochim Acta, 1986, 40: 49.
- 3 Loos-Neskovic C. Ion Fixation Kinetics and Column Performance of Nickel and Zinc Hexacyanoferrates (II). Analyst, 1990, 115: 981.
- 4 Kourim V, Laznick M, Dolezal J. Cesium Salts of Titanium, Zirconium and Thorium Cyanoferrates (II). J Radioanal Chem, 1974, 21: 355.
- 5 Caletka R, Konecny C. Adsorption Properties of Titanium (IV) Hexacyanoferrate (II). J Radioanal Chem, 1976, 30: 119.
- 6 Loos-Neskovic C. Exchange Mechanism of Alkalines on Zinc Ferrocyanides Reactive Polymers, 1988, 7: 173.
- 7 Edward F, Lee T, Michael S. Sorption of Cesium by Complex Hexacyanoferrates, IV. J Chem Tech Biochemol, 1983, 33(a): 87.
- 8 Tusa EH, Paavola A, Harjula R, et al. Industrial Scale Removal of Cesium With Hexacyanoferrate Exchanger-process Realization and Test Run. Nucl Technol, 1994, 107(9): 279.
- 9 姜长印, 王土柱, 宋崇立, 等. 用亚铁氰化钾铈从高放废液中去除铯的研究. 核化学与放射化学, 1995, 17

(2): 99

- 10 孙永霞, 宋崇立 亚铁氰化钾钛从模拟高放废液中去除  $Cs$  冷实验研究 核化学与放射化学, 1996, 18(2): 100

## MECHANISM OF CESIUM SORPTION ON POTASSIUM TITANIUM HEXACYANOFERRATE

Sun Yongxia Xu Shiping Song Chongli

(Institute of Nuclear Energy and Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing, 102201)

### ABSTRACT

The mechanism of cesium sorption on potassium titanium hexacyanoferrate is described. The dependence of the sorption speed on temperature, particle granule size, and the stirring speed is studied. The results show that the sorption process is controlled by liquid film diffusion and particle diffusion. An exchange reaction occurs mainly between  $K^+$  in the exchanger and  $Cs^+$  in the solution, i.e. potassium titanium hexacyanoferrate, and  $Cs^+$  of simulated high-level liquid waste.

**Key words** Potassium titanium hexacyanoferrate Ion-exchange Simulated high-level liquid waste  $Cs^+$

## 聚合酶链式反应

### The Polymerase Chain Reaction

编者: Mullis, Kary B 等。1995 年 Birkhauser 出版社出版。

本书是第一本有关聚合酶链式反应 (PCR) 的手册, 由 1993 年诺贝尔化学奖得主 Mullis 及另外两位著名专家 Ferre 和 Gibbs 编著。书中内容分为三部分。第 1 部分: 方法。1. 基本方法; 2. 量化; 3. 非同位素检测; 4. 仪表; 5. 序列。第 2 部分: 应用。1. 一般应用; 2. 遗传分析; 3. 治疗效果评价; 4. 诊断。第 3 部分: PCR 与商业应用。

本书向 PCR 的操作者介绍了如何获得最佳实验结果的方法, 并同时提供了世界上主要实验室的最先进的方法规程, 以及一些新的技术应用。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》