

文章编号:0253-9950(2007)03-0141-05

聚锑酸离子交换剂吸附锶的热力学研究

李明愉¹, 陈 靖^{1,*}, 王建晨¹, 赵 晶²

1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 102201;

2. 同济大学 化学系, 上海 200092

摘要:采用自制的聚锑酸无机离子交换剂对锶的吸附性能进行了研究。实验结果表明,在温度为 293~323 K 和所研究的锶浓度范围内,聚锑酸对锶吸附平衡符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程; Freundlich 吸附等温线和等量吸附焓表明,聚锑酸对锶吸附是一个吸热过程; 计算出了锶在聚锑酸上的吸附焓、自由能和熵变; 该聚锑酸离子交换剂对锶的吸附是物理吸附和化学吸附共同作用的结果,并对吸附行为作了合理解释。

关键词: 聚锑酸; 吸附热力学; 锶

中图分类号: O614.232 文献标识码: A

Thermodynamic Study on the Adsorption of Strontium on Polyantimonic Acid Exchanger

LI Ming-yu¹, CHEN Jing^{1,*}, WANG Jian-chen¹, ZHAO Jing²

1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

2. Chemical Department, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: The adsorption of strontium on the polyantimonic acid adsorbent was studied. The equilibrium data for the adsorption of strontium on polyantimonic acid exchanger from aqueous solutions were obtained and correlated with Langmuir-type and Freundlich-type isotherm equation within the temperature range of 293-323 K and the experimental concentration range. Freundlich adsorption isotherms and the isosteric enthalpy indicate that the adsorption of strontium on polyantimonic acid is an endothermic process from aqueous solutions. The enthalpy, free energy, and entropy of adsorption were calculated. The results indicate that the adsorption process is a complex interaction of physical and chemical processes. The adsorption behaviors were reasonably explained.

Key words: polyantimonic acid; adsorption thermodynamic; strontium

在裂变产物中, ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28 \text{ a}$) 是主要的放射性核素,也是高放废液中高释热裂变核素之一,对人体的危害较大,在进一步处理以前,最好先大量的高放废液中将其除去^[1-3]。这样无论从废

物贮存的年限和对贮存器材质的质量要求,还是从贮存费用等方面考虑都是有利的,且也部分解决了废物的回收和处置问题。分离回收 ^{90}Sr 不但可以降低核废物对人类潜在的放射性威胁,而且

收稿日期:2006-11-14; 修订日期:2007-01-29

作者简介:李明愉(1969—),女,四川南充人,博士后,应用化学专业。

* 为通讯联系人

还有可能变废为宝^[4]。

无机离子交换剂具有较好的耐酸性、耐高温、辐射稳定性及操作简便等特点,在放射性废物的分离中具有较好的应用前景而越来越受到各国的重视。在众多的无机离子交换剂中,对 Sr^{2+} 离子选择性好的无机离子交换剂是水合五氧化二锑(也称为聚锑酸)^[5]。李玉红等^[6-7]研究了水合五氧化二锑及其复合离子交换剂的合成及对 Cs^+ , Sr^{2+} 和 Sc^{3+} 等离子的交换性能,但聚锑酸无机离子交换剂对锶的吸附交换热力学研究的文献未见报道。本工作用自制的聚锑酸无机离子交换剂对锶的交换吸附热力学性能进行研究,以期得到聚锑酸吸附锶的有关规律和热力学参数,为放射性核素锶的高效分离和回收利用提供新的途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

三氧化二锑,硝酸锶,AR,北京化学试剂公司;双氧水,GP,30%,北京化工厂;锶标准溶液,冶金部钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心,1.000 g/L,用于 ICP-AES 测定标准曲线用。

ICP-AES 等离子体光谱仪,美国热电公司;AE200-E 型分析天平,0.000 1 g, METTLER TOLEDO 仪器(上海)有限公司;SHA-B 型调速恒温振荡器,常州国华电器有限公司。

1.2 聚锑酸离子交换剂的制备

聚锑酸离子交换剂为本实验室自制。以三氧化二锑为合成原料,在双氧水和一定温度下氧化回流一定时间得水合五氧化二锑胶体,经干燥、硝酸中炸裂、水洗至中性、再干燥等步骤,选取 0.15~0.42 mm 的颗粒作为最终的聚锑酸无机离子交换剂。

在聚锑酸无机离子交换剂使用前,用 1 mol/L 的硝酸浸泡 24 h 后,转成 H^+ 型,洗至中性,干燥,备用。

1.3 等温吸附实验

准确称取一系列不同质量的聚锑酸离子交换剂于具塞锥形瓶中,加入一定体积、初始浓度相同的锶溶液,分别置于设定好温度(293, 303, 313, 333 K)的恒温振荡器中振荡。取适量吸附平衡后的溶液,稀释一定倍数后,用 ICP-AES 等离子光谱仪测定溶液中锶的浓度(c_{eq})。平衡吸附量 Q_{eq} 根据下式计算:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{(c_0 - c_{\text{eq}})V}{m} \quad (1)$$

式中, Q_{eq} 为平衡吸附量, mmol/g; V 为锶溶液的体积, L; m 为干态离子交换剂的质量, g; c_0 为吸附前锶的初始浓度, mmol/L; c_{eq} 为吸附后锶的平衡浓度, mmol/L。根据 c_{eq} , Q_{eq} 实验结果,作聚锑酸离子交换剂吸附锶的等温吸附曲线。

2 结果和讨论

2.1 平衡吸附

聚锑酸在 4 个不同温度下对水溶液中锶的吸附等温线示于图 1。从图 1 看出,聚锑酸对锶的平衡吸附量随温度的升高而增大。表明聚锑酸对锶的吸附是一个吸热过程,聚锑酸对锶的交换吸附过程可能存在化学吸附。锶在聚锑酸离子交换剂上的等温平衡曲线可以分别采用平衡模型 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合。

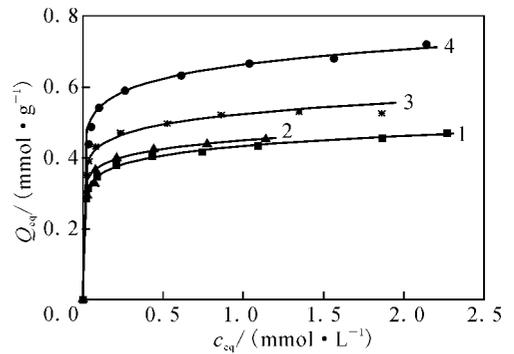


图 1 聚锑酸吸附锶的等温吸附曲线

Fig. 1 Equilibrium adsorption isotherm of strontium on polyantimononic acid

介质为去离子水(Deionized water)

$T, \text{K}: 1—293, 2—303, 3—313, 4—323$

Freundlich 吸附等温方程:

$$\lg Q_{\text{eq}} = \lg k + \frac{1}{n} \lg c_{\text{eq}} \quad (2)$$

式中, k 和 n 是特征常数。不同温度下锶在聚锑酸离子交换剂上吸附的回归方程、常数 k 和 n 以及相关系数(r)列入表 1, 拟合曲线示于图 2。由表 1 和图 2 可见, 相关系数 r^2 都大于 0.99, 说明聚锑酸对锶的吸附等温线能很好地符合 Freundlich 方程。在不同温度下, n 都大于 2, 表明聚锑酸对锶的吸附是“I 型优惠吸附”^[8]。化学吸附通常也是这种等温线^[8], 在 293 K 时聚锑酸对锶的饱和吸附量为 0.476 mmol/g。

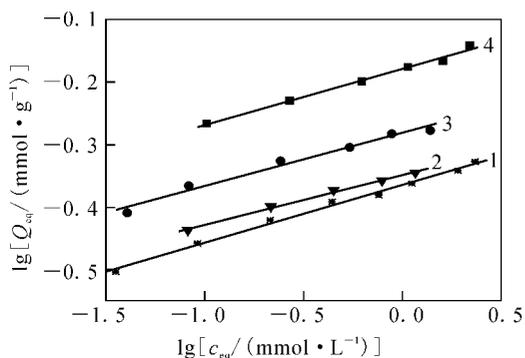


图 2 聚锑酸吸附 Sr(II) 的 Freundlich 等温线

Fig. 2 Freundlich isotherm of Sr(II) adsorption on polyantimononic acid

T, K: 1—293, 2—303, 3—313, 4—323

表 1 聚锑酸离子交换剂吸附 Sr(II) 的 Freundlich 等温曲线方程

Table 1 Regression equation of Freundlich isotherms for Sr adsorption on polyantimononic acid

T/K	拟合方程 (Fit equation)	k	n	r ²
293	$\lg Q_{eq} = 0.0929 \lg c_{eq} - 0.364$	0.432	10.8	0.994
303	$\lg Q_{eq} = 0.0798 \lg c_{eq} - 0.349$	0.448	12.5	0.996
313	$\lg Q_{eq} = 0.0853 \lg c_{eq} - 0.281$	0.523	11.7	0.982
323	$\lg Q_{eq} = 0.0899 \lg c_{eq} - 0.179$	0.662	11.1	0.993

Langmuir 吸附等温方程:

$$Q_{eq} = \frac{Q_m K_b c_{eq}}{1 + K_b c_{eq}} \quad (3)$$

式(3)可以改写为如下形式:

$$\frac{c_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m K_b} + \frac{c_{eq}}{Q_m} \quad (4)$$

式中, Q_{eq} 为锶在聚锑酸干态离子交换剂上的平衡吸附量, mmol/g; c_{eq} 为平衡时锶在溶液中的浓度, mmol/L; Q_m 为饱和吸附量, mmol/g; K_b 为能量常数。

拟合曲线示于图 3, 拟合结果列入表 2。从表 2 可以看出, 不同温度下锶在聚锑酸离子交换剂上的饱和吸附量 Q_m 与图 1 是一致的, 并且与实测的最大吸附量 Q_{max} 值的相对偏差小于 0.2%。表明 Langmuir 等温吸附方程描述锶在聚锑酸离子交换剂上的吸附是适合的。

通过上述考察, 可以得到如下结论: 聚锑酸对锶的吸附等温线来看, Freundlich 方程与 Lang-

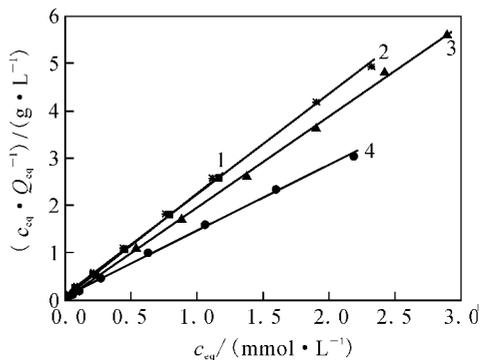


图 3 聚锑酸吸附 Sr(II) 的 Langmuir 等温线

Fig. 3 Langmuir isotherm of Sr(II) adsorption by polyantimononic acid

T, K: 1—293, 2—303, 3—313, 4—323

表 2 聚锑酸离子交换剂吸附 Sr(II) 的 Langmuir 等温曲线方程

Table 2 Regression equation of Langmuir isotherms for Sr adsorption on polyantimononic acid

T/K	拟合方程 (Fit equation)	$Q_m /$ (mmol · g ⁻¹)	$Q_{eq} /$ (mmol · g ⁻¹)	r ²
293	$Q_{eq} = \frac{9.77c_{eq}}{1 + 20.78c_{eq}}$	0.470	0.476	0.998
303	$Q_{eq} = \frac{16.7c_{eq}}{1 + 36.5c_{eq}}$	0.459	0.457	0.999
313	$Q_{eq} = \frac{45.7c_{eq}}{1 + 88.1c_{eq}}$	0.519	0.532	0.999
323	$Q_{eq} = \frac{14.3c_{eq}}{1 + 19.9c_{eq}}$	0.719	0.726	0.998

muir 方程的拟合程度相差不大, 都能较好地反映聚锑酸对锶的吸附行为, 即 Langmuir 方程和 Freundlich 方程均适合于锶在聚锑酸上的吸附。

2.2 吸附热力学公式

2.2.1 吸附焓 ΔH 的计算

由 Clausius-Clapeyron 方程^[9]:

$$\lg c_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} + K \quad (5)$$

式中, c_{eq} 为吸附平衡时锶的浓度, mmol/L; T 为绝对温度, K; ΔH 为等量吸附焓, kJ/mol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); K 为常数。通过测定各种温度下聚锑酸对锶的吸附等温线, 再由吸附等温线作出吸附等量线 $\lg c_{eq} - 1/T$, 如图 4 所示。用线性回归法求出各吸附量所对应的斜率, 计算出不同吸附量时锶的等量吸附焓。

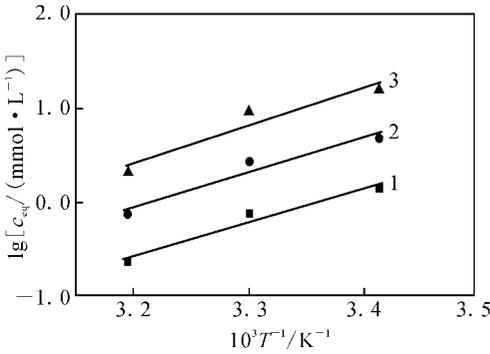


图 4 聚锑酸吸附 Sr(II) 的吸附等量线

Fig. 4 Estimated of the thermodynamic parameters (ΔH) for strontium on polyantimonic acid
 $Q(\text{Sr})_{\text{eq}}$, mmol/g: 1—0.114, 2—0.228,
 3—0.342

2.2.2 吸附自由能 ΔG 的计算 吸附自由能的值可以通过 Gibbs 方程从吸附等温线衍生得到^[10]:

$$\Delta G = -RT \int_0^x Q \frac{dx}{x} \quad (6)$$

式中, Q 为吸附量, mol/g; x 为溶液中吸附物质的摩尔分数。如果 Q 和 x 的关系符合 Freundlich 方程, 即

$$Q = kx^{1/n}, \quad (7)$$

将式(7)代入式(6), 得到的吸附自由能 ΔG 与 Q

无关。

$$\Delta G = -nRT. \quad (8)$$

式中, n 为 Freundlich 方程指数。

2.2.3 吸附熵 ΔS 的计算 吸附熵变可按 Gibbs-Helmholtz 方程计算^[9]:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T. \quad (9)$$

由于图 1 吸附等温线符合 Freundlich 等温方程, 所以按式(5)计算吸附焓 ΔH , 按式(8)求算吸附自由能 ΔG , 吸附熵 ΔS 按式(9)计算。不同吸附量下的等量吸附焓 ΔH 、吸附自由能 ΔG 以及吸附熵 ΔS 的计算结果列入表 3。

从表 3 可以看出, (1) ΔH 大于 0, 表明合成的聚锑酸离子交换剂对锶的吸附过程是吸热的, 吸附热能够反映出离子交换剂表面的均匀与否, 也能够反映出吸附的强弱程度。(2) 聚锑酸离子交换剂对锶的吸附焓变随着吸附量的增大而增加。这种现象主要是由于离子交换剂表面的不均匀性所致。在交换吸附反应开始进行时, 金属离子首先会被吸附在离子交换剂表面吸附中心最活泼的地方, 此时的吸附活化能最小, 所需要的吸附热较小; 而随着吸附量的增加, 离子交换剂内部最活泼的活性中心逐步被占据, 金属离子只能吸附在那些比较不活泼的吸附中心上, 而此时的吸附活化能也有所增加, 使得所需要的吸附热增大。

表 3 聚锑酸离子交换剂吸附水溶液中 Sr(II) 的等量吸附热力学函数

Table 3 Thermodynamic functions of strontium onto polyantimonic acid from water

$Q_{\text{eq}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K
0.114	59.7	-26.3	-31.6	-30.5	294	301	288
0.228	61.8	-26.3	-31.6	-30.5	301	308	295
0.342	66.8	-26.3	-31.6	-30.5	318	325	311

锶在聚锑酸离子交换剂上的等量吸附焓为正值, 表明吸附为吸热过程, 并且锶在聚锑酸离子交换剂上吸附焓变较大, 其绝对值大于 40 kJ/mol, 表明吸附过程中除了物理吸附外, 还可能伴随有化学吸附发生^[11], 从而使聚锑酸离子交换剂对锶有更强的吸附亲和力, 并且随着温度的升高有利于离子之间的相互作用, 从而使吸附量也有所增加, 具有良好的吸附效果。锶在聚锑酸离子交换剂上的吸附熵变为正值, 是因为锶被吸附在离子交换剂表面后, 比其在溶液中运动受到更大限制

的缘故。

3 结论

(1) 在研究的浓度范围内, 锶在聚锑酸无机离子交换剂上的平衡吸附规律很好地符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程。

(2) 锶在聚锑酸离子交换剂上的吸附焓的绝对值大于 40 kJ/mol, 表明吸附是一个伴随有化学交换吸附发生的吸热过程。

(3) 聚锑酸离子交换剂对锶的交换吸附过

程,吸附自由能较小,吸附熵增大,表明聚铈酸对铯的吸附具有较强的驱动力,铯易被该聚铈酸离子交换剂吸附。

参考文献:

- [1] 李长和. 从高放废液中除去(回收)¹³⁷Cs和⁹⁰Sr[J]. 核科学与工程, 1994, 14(1): 86-92.
- [2] 储昭升, 孙兆祥. 新型球形复合无机离子交换剂的制备及其对铯和铯的去除[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2002, 38(1): 90-95.
- [3] 储昭升, 张利田, 孙兆祥. 球形复合无机离子交换剂的制备及其对Sr²⁺和Cs⁺的去除[J]. 环境化学, 2003, 22(1): 69-74.
- [4] 翁皓珉, 李太华, 韩俊, 等. 利用无机离子交换剂——多聚铈酸从1AW中提取裂变核素⁹⁰Sr的研究[J]. 核科学与工程, 1982, (2): 238-244.
- [5] 金小海, 于海滨, 张锦明, 等. ⁹⁰Sr-⁹⁰Y发生器的研制[J]. 同位素, 1990, 3(3): 161-168.
- [6] 李玉红, 刘正浩, 孙兆祥. 水合五氧化二铈-磷酸铈复合交换剂的合成剂性能研究[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 76-82.
- [7] 李玉红, 孙兆祥. 水合五氧化二铈的合成及其对Se³⁺吸附性能研究[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 1997, 33(1): 99-102.
- [8] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附离子交换树脂[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 396.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 958.
- [10] Garcla-Delgado R A, Cotouelo-Minguez L M, Rodriguez J J. Equilibrium Study of Single-Solute Adsorption of Anionicsurfactants With Polymeric XAD Resins[J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(7): 975-987.
- [11] Herbes E S. Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Between Dissolved and Particulate Phases in Natural Waters[J]. Water Research, 1977, 11(6): 493-496.