

# 新型硅基焦磷酸锆离子交换剂的制备 及其对 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能研究

刁新雅<sup>1,2</sup>, 郝乐存<sup>1,2</sup>, 马锋<sup>3</sup>, 赵昕<sup>1,2</sup>, 靳强<sup>1,2,\*</sup>, 陈宗元<sup>1,2,\*</sup>, 郭治军<sup>1,2</sup>, 吴王锁<sup>1,2</sup>

(1. 兰州大学 教育部稀有同位素前沿科学中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 核科学与技术学院 放射化学与核环境研究所, 甘肃 兰州 730000;

3. 西北政法大学 军民融合发展研究院, 陕西 西安 710122)

**摘要:** 放射性废液中放射性 Cs<sup>+</sup> 的高效去除和回收对于降低废物处置成本、促进资源循环利用具有重要意义。本文采用溶胶-凝胶共沉淀和高温处理相结合的新方法, 合成了一种成本低廉的新型无机离子交换树脂硅基焦磷酸锆, 采用 SEM、FT-IR、XRF、XRD 等手段对新树脂进行了表征, 并通过静态吸附实验及柱实验系统测定了在弱酸性溶液中其对 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能。结果显示, Cs<sup>+</sup> 在该树脂上的吸附过程符合准二级动力学模型, 吸附在 6 h 内达到平衡。在 0.001 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中, 该树脂对 Cs<sup>+</sup> 的静态吸附容量可达 2.7 mg/g。树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附具有良好的选择性, Cs<sup>+</sup> 与高放废液中其他共存金属离子的分离因子均大于 1.5。此外, 柱实验结果显示树脂颗粒柱负载的 Cs<sup>+</sup> 可以被 2.0 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 有效洗脱回收。

**关键词:** Cs<sup>+</sup>; 焦磷酸锆; 二氧化硅; 无机离子交换剂; 吸附

中图分类号: TL99; O647.32

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2024)11-2290-09

doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0008

## Preparation of Novel Silica-based Zirconium Pyrophosphate Ion-exchanger and Its Adsorption Performance for Cs<sup>+</sup>

DIAO Xinya<sup>1,2</sup>, HAO Lecun<sup>1,2</sup>, MA Feng<sup>3</sup>, ZHAO Xin<sup>1,2</sup>,

JIN Qiang<sup>1,2,\*</sup>, CHEN Zongyuan<sup>1,2,\*</sup>, GUO Zhijun<sup>1,2</sup>, WU Wangsuo<sup>1,2</sup>

(1. MOE Frontiers Science Center for Rare Isotopes, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Radiochemistry Laboratory, School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

3. Military Civilian Integration Development Research Institute, Xi'an 710122, China)

**Abstract:** Efficient removal and recovery of radioactive Cs<sup>+</sup> from high-level liquid waste (HLLW) is of great significance for reducing disposal cost and promoting nuclear resource recycling. Due to the significant selectivity for Cs<sup>+</sup>, zirconium pyrophosphate possesses great potential to uptake Cs<sup>+</sup> from HLLW, whereas the micro-crystalline structure and fine powder morphology limits its industrial application with column separation. In this study, a new method combining sol-gel and high-temperature treatment was developed, and a novel silica-based zirconium pyrophosphate resin was

收稿日期: 2024-01-04; 修回日期: 2024-03-18

基金项目: 甘肃省科技重大专项(21ZD8JA006); 甘肃省科技计划项目(22JR5RA480); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2023-stlt01, lzujbky-2022-sp05, lzujbky-2022-kb01)

\* 通信作者: 靳强, 陈宗元

prepared by this method. The prepared resin was characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectra, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and the universal testing machine, and its adsorption performance for Cs<sup>+</sup> in weakly acidic solution was determined using both batch-type and dynamic column experiments in terms of the kinetics, equilibrium capacity and selectivity. The characterization results indicate the successful fabrication of silica-based zirconium pyrophosphate resin with excellent physical and chemical stability. Batch-type experiments demonstrate that Cs<sup>+</sup> adsorption on the resin is equilibrated within 6 h, and the adsorption kinetics could be described by a pseudo-second-order model. Due to the competing adsorption of H<sup>+</sup>, the adsorption rate of Cs<sup>+</sup> exhibits a decrease as the concentration of HNO<sub>3</sub> increasing from 0.001 mol/L to 2.0 mol/L. The adsorption capacity of Cs<sup>+</sup> increases significantly with the increase of initial Cs<sup>+</sup> concentration, and the adsorption of Cs<sup>+</sup> on the resin can be well fitted with Langmuir model. This implies that the adsorption process of Cs<sup>+</sup> by the resin is a homogeneous single-layer adsorption process. The maximum adsorption capacity of silica-based zirconium pyrophosphate resin for Cs<sup>+</sup> is determined to be 2.7 mg/g with batch-type experiment in 0.001 mol/L HNO<sub>3</sub>. More importantly, the resin exhibits high selectivity for Cs<sup>+</sup> uptake over 8 co-existing metal ions in simulated HLLW, and the separation factor of Cs<sup>+</sup> towards other coexisting ions is more than 1.5. Furthermore, the column experiment results indicate that the Cs<sup>+</sup> adsorbed on the resin could be eluted effectively by 2.0 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, and the desorption efficiency is greater than 80%. This demonstrates that the resin can serve as the stationary phase in columns for the efficient removal and recovery of Cs<sup>+</sup>.

**Key words:** Cs<sup>+</sup>; zirconium pyrophosphate; SiO<sub>2</sub>; inorganic ion-exchanger; adsorption

如何安全有效地处理乏燃料后处理所产生的放射性废液是核工业发展面临的关键难题之一。乏燃料后处理所产生的放射性铯包括<sup>134</sup>Cs( $t_{1/2}=2.06$  a)、<sup>135</sup>Cs( $t_{1/2}=2.3\times 10^6$  a)和<sup>137</sup>Cs( $t_{1/2}=30.2$  a)<sup>[1]</sup>。作为高产额裂变产物,<sup>137</sup>Cs是高放废液中 $\beta$ 和 $\gamma$ 放射性的主要来源之一,也是高放废液前1 000年中两个最主要的释热核素之一<sup>[2]</sup>。在动力堆乏燃料中,<sup>135</sup>Cs的量虽然较<sup>137</sup>Cs少,但其半衰期极长<sup>[3]</sup>,且Cs<sup>+</sup>与其他高价离子相比更易发生迁移<sup>[4]</sup>。因此,<sup>135</sup>Cs通常被认为是高放废物地质处置的关键放射性核素之一。如果从高放废液中分离提取放射性Cs,将有效降低处置成本<sup>[5]</sup>。此外,<sup>137</sup>Cs是制备辐射源的重要原料<sup>[6-8]</sup>,提取<sup>137</sup>Cs有助于核资源的充分利用。

由于高放废液为多离子(Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ln<sup>3+</sup>等)共存的强酸性体系,从其中高选择性地分离Cs<sup>+</sup>一直是分离化学研究中的挑战。常用的Cs<sup>+</sup>分离提取方法主要包括沉淀法、溶剂萃取法和离子交换法<sup>[9]</sup>。其中,沉淀法步骤复杂且在低浓度下效率低;溶剂萃取法易产生二次有机废液<sup>[10]</sup>;离子交换法具有选择性高、操作简单和无二次废

液产生的优点<sup>[11]</sup>。目前用于分离放射性Cs<sup>+</sup>的无机离子交换材料,如沸石材料<sup>[12]</sup>、多价金属磷酸盐<sup>[13]</sup>、杂多酸盐<sup>[14]</sup>、亚铁氰化物(普鲁士蓝)<sup>[15]</sup>、钛硅化合物<sup>[16]</sup>等,往往存在离子交换容量较低、受pH和离子强度影响大、机械强度低、难以成型(造球)、无法重复利用等缺点<sup>[17]</sup>。优化和改进无机离子交换材料的性能因此成为重要的研究课题。

焦磷酸锆(ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)是一种由磷酸锆衍生而来的典型多价金属磷酸盐。焦磷酸锆对Cs<sup>+</sup>具有高吸附选择性和大吸附容量<sup>[18]</sup>,同时兼具耐强酸、耐辐照的优点。然而,焦磷酸锆通常以细粉形态存在,无法直接用作柱分离装置的填料。为解决该问题,需要将焦磷酸锆与特定的支撑材料复合,以提高其分散性和机械性能。常用的支撑材料有聚丙烯腈<sup>[19]</sup>、聚乙烯醇<sup>[20]</sup>、海藻酸钙<sup>[21]</sup>等有机载体,以及二氧化硅<sup>[22]</sup>、氧化铝<sup>[23]</sup>等无机载体。相比之下,无机支撑材料更耐酸、耐辐照和高温,且在后续固化处理过程中与水泥和玻璃具有良好的相容性,因此更适用于放射性废液等强辐射体系的处理和后续处置<sup>[24]</sup>。

制备Cs<sup>+</sup>球状复合离子交换材料的方法主要

有溶胶-凝胶共沉淀法<sup>[20]</sup>和孔内结晶法<sup>[24]</sup>,前者将吸附剂分散于基体材料所形成的胶态溶液中,通过加入稳定剂和调节剂控制凝胶的微观结构,最后经过干燥或热处理获得球状复合材料。后者则是将待复合的化合物以溶液的形式浸渍到硅球孔道中,再通过改变条件使化合物在孔内形成微晶,从而制得复合离子交换材料。溶胶-凝胶法的优点是材料的复合及成型一体化,但制备的材料往往含有较多的水分和有机物。孔内结晶法需要先完成载体的成型,再将吸附剂固载于载体孔道中,制备过程较为复杂,吸附剂往往不够稳定。因此,研究和优化无机离子交换复合材料制备的新方法具有重要的实际意义。

基于此,本研究提出一种溶胶-凝胶共沉淀法与高温处理法相结合的制备无机离子交换复合材料的新方法,以水玻璃(硅酸钠)、海藻酸钙和焦磷酸锆作为原料,制备硅基焦磷酸锆无机离子交换树脂。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、X射线粉末衍射和 $N_2$ 吸附/解吸等温线等表征手段研究该树脂颗粒的结构特性;结合静态吸附实验和动态柱实验考察弱酸性溶液中焦磷酸锆树脂颗粒对 $Cs^+$ 的吸附/解吸能力以及吸附选择性,为放射性废液中 $Cs^+$ 的高效分离提供借鉴。

## 1 方法

### 1.1 主要试剂和仪器

氧氯化锆、焦磷酸钠、硝酸铯、海藻酸钠、水玻璃、无水氯化钙、浓硝酸、氯化钠、硝酸钾,国产分析纯试剂。 $Cs^+$ 储备液:将 $CsNO_3$ 溶解在超纯水(18.2 M $\Omega$ /cm)中,制得浓度为1.0 g/L的 $Cs^+$ 储备液。

ASAP2020M全自动比表面积物理吸附仪( $N_2$ -BET),美国麦克仪器公司; Nicolet™ iS50傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、Apreo S场发射扫描电镜(SEM),美国Thermo Fisher公司; D/Max 2400 X射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社; Magix-PW2403 X射线荧光光谱仪(XRF),荷兰帕纳科公司; Oxford X-MaxN50 EDX能谱仪,英国牛津仪器公司; KDZ-1型自动颗粒强度测定仪,山东云唐智能科技有限公司。

### 1.2 硅基焦磷酸锆树脂制备

采用溶胶-凝胶共沉淀法与高温处理相结合的方法制备硅基焦磷酸锆树脂:先制备原硅酸、海藻酸钙和焦磷酸锆的球形前驱体<sup>[25]</sup>,再高温煅

烧去除有机组分,得到以二氧化硅为支撑材料的焦磷酸锆。具体过程如下:1)参照Song等<sup>[26]</sup>的方法,通过焦磷酸钠和氧氯化锆溶液反应制得焦磷酸锆;2)将7.07 g硅酸钠( $NaSiO_3 \cdot 5H_2O$ )固体颗粒溶于20.0 mL去离子水中得到硅酸钠溶液,再通过强酸性阳离子交换树脂(732型)得到质量浓度为5.3%的原硅酸溶液;3)在原硅酸溶液中加入1.0 g海藻酸钠,以550 r/min搅拌4 h;4)添加2.0 g焦磷酸锆,充分混合后以0.9 mL/min的注射速度,通过直径为0.7 mm的针孔滴入0.1 mol/L的氯化钙溶液中,生成白色球状颗粒,静置24 h进行初步陈化,然后分离出白色颗粒,并置于正己烷溶液中继续陈化4 d,以确保颗粒内部组分充分反应,随后分离出白色颗粒,晾干;5)700 °C下灼烧4 h除去颗粒中的有机组分,颗粒中的原硅酸组分分解为二氧化硅。得到以二氧化硅为支撑体的焦磷酸锆无机离子交换树脂,分别用0.2 mol/L盐酸和去离子水洗涤,并在空气气氛下使用箱式电阻炉于50 °C干燥至恒重,收集备用。

### 1.3 吸附实验

#### 1) 静态吸附

准确称取1.2节所制硅基焦磷酸锆树脂颗粒0.020 g于聚丙烯塑料试管中,加入相应体积的 $Cs^+$ 和 $HNO_3$ 溶液,使试管中 $Cs^+$ 浓度为3.0~345.0 mg/L, $HNO_3$ 浓度为0.001~1.0 mol/L,保持固液比为10.0 g/L。在室温下置于恒温振荡器中振荡至反应平衡,取上清液用Sartorius膜滤器(0.22  $\mu$ m)过滤,使用ICP-OES测量滤液中的 $Cs^+$ 浓度。采用式(1)~(4)计算金属离子的吸附率( $R$ , %)、吸附容量( $q$ , mg/g)、吸附分配比( $K_d$ , mL/g)和分离因子(SF):

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = (c_0 - c_e) V/m \quad (2)$$

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \frac{V}{m} \quad (3)$$

$$SF = K_{d,Cs}/K_{d,M} \quad (4)$$

其中: $c_0$ 和 $c_e$ 分别为金属离子的初始浓度和平衡时在液相中的浓度,mg/L; $V$ 为溶液体积,L; $m$ 为硅基焦磷酸锆树脂颗粒的质量,g; $M$ 代表金属离子。经重复实验和计算,吸附实验数据的相对误差为 $\pm 5\%$ 。

#### 2) 动态吸附

使用聚氯乙烯柱( $\phi 96$  mm $\times$ 400 mm)作为动态

吸附柱,采用湿法装柱,用蠕动泵自下而上输送Cs<sup>+</sup>溶液(20.0 mg/L),流速为0.55 mL/min。通过自动部分收集器每10 min取样1次,测量流出液中的Cs<sup>+</sup>浓度。待Cs<sup>+</sup>完全穿透后,通入0.2 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液回收Cs<sup>+</sup>。以流出液浓度 $c$ 与料液浓度 $c_0$ 的比值对流出液体积 $V$ 制作穿透曲线。采用式(5)、(6)计算吸附容量 $q$ 和总去除率( $\eta, \%$ )<sup>[27]</sup>:

$$q = \frac{v}{m} \int_0^t (c_0 - c) dt = \frac{c_0 v}{m} (t - A) \quad (5)$$

$$\eta = \frac{qm}{c_0 vt} \times 100\% \quad (6)$$

其中: $v$ 为流速, mL/min;  $m$ 为吸附剂质量, g;  $t$ 为流程时间, min;  $A$ 为穿透曲线下方面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂表征

采用SEM、EDX、XRF、N<sub>2</sub>-BET、XRD和FT-IR等方法表征所制备的硅基无机离子交换剂硅基焦磷酸锆树脂颗粒的结构及化学组成。硅基焦磷酸锆树脂颗粒的实物照片、微观形貌及EDX能谱如图1所示。由图1a可见,所制备的树脂颗粒形状规则,直径约1~2 mm。由图1b、c可知,树脂表面布满褶皱并整体呈多孔结构,多孔结构有利于吸附过程的传质反应。图1d显示,树脂

颗粒中的Ca含量接近于0,表明通过高温处理,有效去除了焦磷酸锆树脂颗粒中的有机交联剂海藻酸钙。

由XRF分析所得硅基焦磷酸锆树脂颗粒的化学组成(质量分数)如下:SiO<sub>2</sub>, 44.6%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 17.5%; CaO, 1.7%; ZrO<sub>2</sub>, 36.1%。由此可计算得树脂颗粒中二氧化硅和焦磷酸锆的质量比约为44%:54%。

采用自动颗粒强度测定仪测得树脂颗粒的机械强度为(24.2±3.1) N/粒。硅基焦磷酸锆树脂颗粒的比表面积和孔体积分别为245.61 m<sup>2</sup>/g和0.23 cm<sup>3</sup>/g。

焦磷酸锆及硅基焦磷酸锆树脂颗粒的XRD谱如图2a所示,与文献[28]结果一致,本研究在室温条件下制备的焦磷酸锆样品的结晶度较低,只在 $2\theta$ 位于20°~30°的范围内有一相对宽的衍射峰。由于高的焙烧温度能提升焦磷酸锆的结晶度<sup>[28]</sup>,经过高温(700 °C)焙烧制得的硅基焦磷酸锆树脂颗粒表现出较好的结晶度,在 $2\theta$ 分别为20.80°、23.87°、31.65°、35.81°、48.59°的位置观察到了ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(PDF No.49-1079)的特征衍射峰<sup>[29]</sup>。

硅基焦磷酸锆树脂颗粒的FT-IR谱如图2b所示,由图2b可以确定焦磷酸锆、二氧化硅和结构水的存在<sup>[30]</sup>。其中3 429 cm<sup>-1</sup>和1 650 cm<sup>-1</sup>附近的吸收宽峰对应于结构水的—OH对称伸缩振动

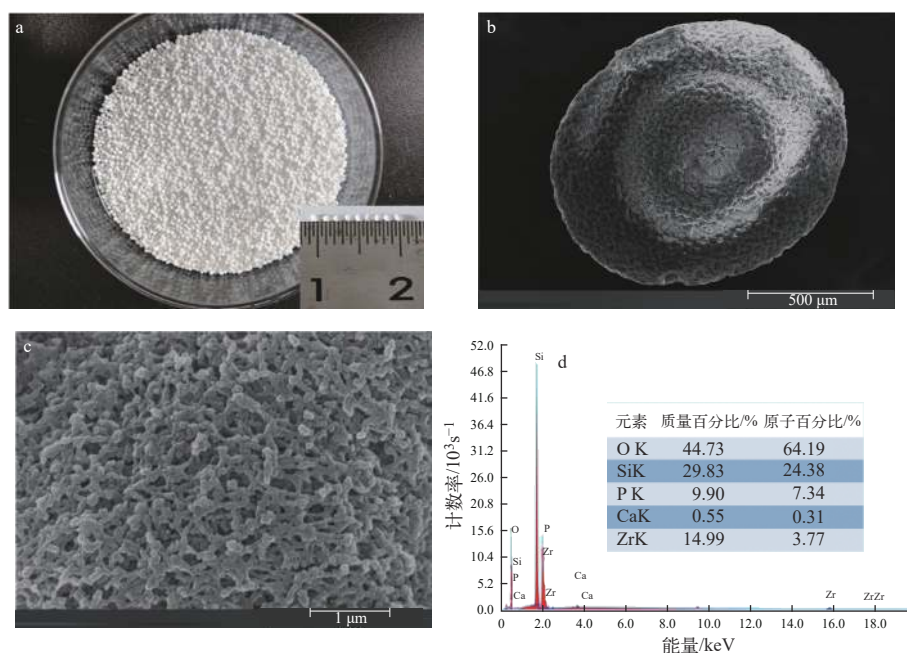


图1 硅基焦磷酸锆树脂颗粒的实物照片(a)、表面SEM形貌(b、c)及EDX能谱(d)

Fig. 1 Photographic image (a), surface SEM image (b, c) and corresponding EDX energy spectrum (d) of silica-based zirconium pyrophosphate resin particles

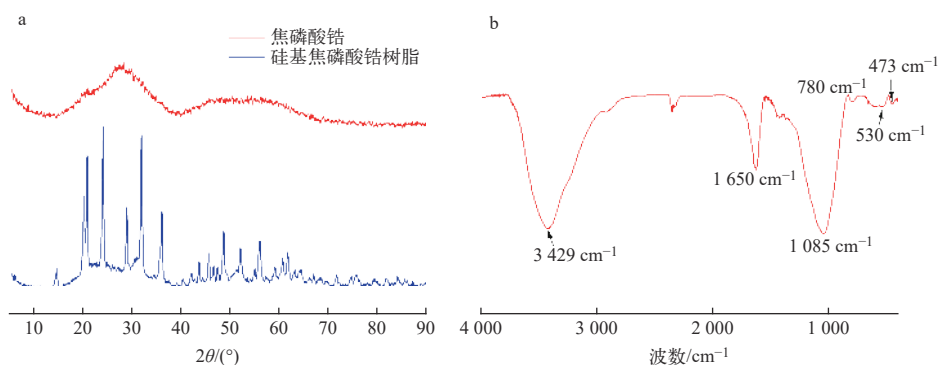


图2 焦磷酸锆和硅基焦磷酸锆树脂颗粒的XRD谱(a)和硅基焦磷酸锆树脂颗粒的FT-IR谱(b)  
Fig. 2 XRD patterns of zirconium pyrophosphate and silica-based zirconium pyrophosphate resin particles (a) and FT-IR spectra of silica-based zirconium pyrophosphate resin particles (b)

峰和H—O—H弯曲振动峰。 $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 和 $530\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别为P—O和P=O的弯曲振动峰。Si—O和Zr—O的红外吸收峰相对较弱,分别位于 $780\ \text{cm}^{-1}$ 和 $473\ \text{cm}^{-1}$ 附近。

综合以上表征结果可知,基于本实验所提出的溶胶-凝胶共沉淀结合焙烧的方法,实现了焦磷酸锆吸附剂与硅基支撑材料的复合与成型。该硅基焦磷酸锆无机离子交换树脂具有规则的球状形貌和较大的比表面积,有望用于放射性废液中 $\text{Cs}^+$ 的柱分离。

## 2.2 硅基焦磷酸锆树脂颗粒吸附 $\text{Cs}^+$ 的影响因素

### 1) 吸附动力学

$\text{HNO}_3$ 浓度为 $0.001\ \text{mol/L}$ 、 $m/V=10.0\ \text{g/L}$ 、 $c_0=3.0\ \text{mg/L}$ 、反应温度 $T=(22\pm 2)\ \text{°C}$ 条件下,吸附率随时间的变化如图3a所示。由图3a可知, $\text{Cs}^+$ 在树脂颗粒上的吸附过程可分为3个阶段:前1 h,吸附容量快速增加;1 h后,吸附容量增速减缓;6 h后,吸附达到平衡。本工作制得的硅基焦磷酸锆无机离子交换树脂对 $\text{Cs}^+$ 的吸附平衡时间与

文献报道的硅胶负载焦磷酸锆吸附剂(3 h)<sup>[31]</sup>以及磷钼酸铵/聚丙烯酸复合凝胶(12 h)<sup>[32]</sup>的相近。计算发现, $\text{Cs}^+$ 的吸附动力学数据可用线性准二级动力学方程进行定量描述:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (7)$$

其中: $k$ 为准二级动力学方程的速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ ; $q_t$ 和 $q_e$ 分别为 $t$ 时刻及吸附平衡时 $\text{Cs}^+$ 的吸附容量, $\text{mg/g}$ 。

采用 $t/q_t-t$ 对图3a进行线性拟合,结果如图3b所示。由图3b可知, $t/q_t$ 与 $t$ 呈线性关系, $R^2=0.999$ ,根据图3b可计算得, $k=7.28\ \text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 、 $q_e=0.33\ \text{mg/g}$ 。为确保不同化学条件 $\text{Cs}^+$ 均能达到吸附平衡状态,在后续吸附实验中选择固液两相的振荡时间为24 h。

### 2) $\text{HNO}_3$ 浓度

$m/V=10.0\ \text{g/L}$ 、 $T=(22\pm 2)\ \text{°C}$ 、反应时间为24 h条件下, $\text{HNO}_3$ 浓度( $0.001\sim 2.0\ \text{mol/L}$ )对硅基焦磷酸锆树脂颗粒吸附 $\text{Cs}^+$ 的影响如图4所示。 $\text{HNO}_3$

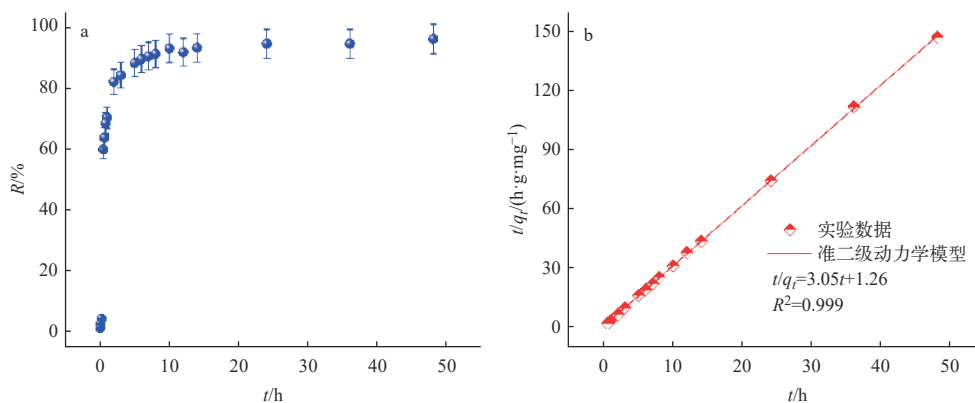


图3  $\text{Cs}^+$ 在硅基焦磷酸锆树脂颗粒上的吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics curve of  $\text{Cs}^+$  on silica-based zirconium pyrophosphate resin particles

浓度对 Cs<sup>+</sup>在硅基焦磷酸锆树脂上吸附的影响与文献 [33] 中其他焦磷酸锆材料的影响相似, 即由于 H<sup>+</sup>的强烈竞争作用, Cs<sup>+</sup>的吸附率随 HNO<sub>3</sub> 浓度的增加而显著降低。以 Cs<sup>+</sup>浓度为 3.0 mg/L 为例, 其吸附率从 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.001 mol/L 时的 90% 降低到 2.0 mol/L 时的不足 10%。此外, 由于树脂颗粒中焦磷酸锆的离子交换位点容量有限, 相同 HNO<sub>3</sub> 浓度下 30.0 mg/L Cs<sup>+</sup>的吸附率低于 3.0 mg/L Cs<sup>+</sup>的吸附率。为确保吸附效果, 本研究选择在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.001 mol/L 的弱酸性环境中开展吸附实验。

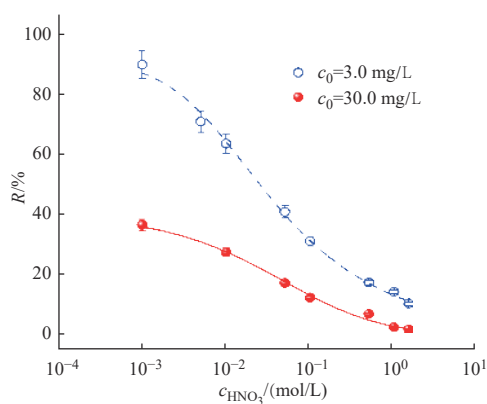


图4 HNO<sub>3</sub> 浓度对硅基焦磷酸锆树脂颗粒吸附 Cs<sup>+</sup>的影响

Fig. 4 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on adsorption of Cs<sup>+</sup> on silica-based zirconium pyrophosphate resin particles

### 3) Cs<sup>+</sup>初始浓度

将 HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.001 mol/L、 $m/V=10.0$  g/L、 $T=(22\pm 2)$  °C、不同 Cs<sup>+</sup>初始浓度条件下吸附达到平衡时的  $c_e$  为横坐标、 $q_e$  为纵坐标做图, 得到硅基焦磷酸锆树脂颗粒对 Cs<sup>+</sup>的吸附等温线, 如图 5 所示。吸附未达到饱和时, 硅基焦磷酸锆树脂颗粒对 Cs<sup>+</sup>的吸附能力随 Cs<sup>+</sup>初始浓度的增加而增强。而当 Cs<sup>+</sup>初始浓度增大到一定程度后, 硅基焦磷酸锆树脂颗粒的离子交换位点将达到饱和, 继续提高 Cs<sup>+</sup>初始浓度, 不会明显增加吸附容量。吸附等温线可以揭示硅基焦磷酸锆树脂颗粒与 Cs<sup>+</sup>的相互作用机理, 且硅基焦磷酸锆树脂颗粒的最大离子交换容量可通过非线性 Langmuir 吸附等温模型拟合得到, 该模型的表达式如式(8)所示:

$$q = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (8)$$

其中:  $q_{\max}$  为最大吸附容量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 模型常数, L/mg。

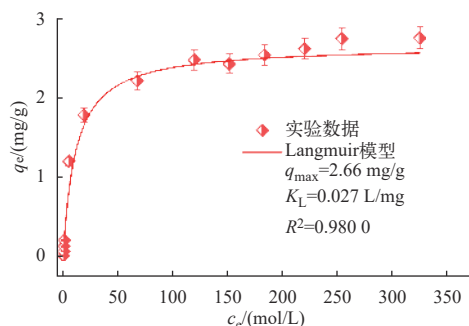


图5 Cs<sup>+</sup>在硅基焦磷酸锆树脂颗粒上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of Cs<sup>+</sup> on silica-based zirconium pyrophosphate resin particle

由图 5 可知, Cs<sup>+</sup>在硅基焦磷酸锆树脂颗粒上的吸附等温线有较高的相关性系数,  $R^2=0.9800$ , 表明该材料对 Cs<sup>+</sup>的吸附属于单分子层吸附。由 Langmuir 模型参数可得, HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.001 mol/L 时, 硅基焦磷酸锆树脂颗粒对溶液中 Cs<sup>+</sup>的理论最大吸附容量为 2.66 mg/g。硅基焦磷酸锆树脂在弱酸性( $c_{\text{HNO}_3}=0.001$  mol/L)溶液中对 Cs<sup>+</sup>的吸附容量不理想( $<2.66$  mg/g), 这是后续研究中要解决的主要问题。

### 4) 共存离子

核燃料后处理厂产生的高放废液中含有大量的裂变产物和超铀核素, 涵盖 30 多种元素的 300 多种核素 [34]。因此, 共存离子对树脂吸附 Cs<sup>+</sup>的影响被认为是评估吸附剂性能的重要因素之一。本研究参照文献 [35] 准备模拟高放废液, 并考察多种离子共存条件下硅基焦磷酸锆树脂颗粒对 Cs<sup>+</sup>的吸附性能, 吸附条件如下: HNO<sub>3</sub> 浓度 0.001 mol/L、 $m/V=10.0$  g/L、 $T=(22\pm 2)$  °C, 结果如表 1 所列。由表 1 可见, 尽管大部分共存金属离子的初始浓度高于 Cs<sup>+</sup>, 但硅基焦磷酸锆树脂颗粒对 Cs<sup>+</sup>的吸附率显著高于其他离子。模拟高放废液中所有共存离子的  $K_d$  和 Cs<sup>+</sup>对它们的分离因子 SF 如图 6 所示。由图 6 可见, 多种阳离子共存条件下 Cs<sup>+</sup>的  $K_d(77.9$  mL/g) 显著高于其他离子, Cs<sup>+</sup>与其他金属离子的 SF 均大于 1.5, 表明硅基焦磷酸锆树脂颗粒对 Cs<sup>+</sup>具有较好的选择性, 有望用作工业柱实验的固定相, 实现 Cs<sup>+</sup>与高放废液中其他金属离子的有效分离。

### 2.3 动态吸附/解吸性能

为评估硅基焦磷酸锆树脂颗粒在工业应用中的潜力, 在 HNO<sub>3</sub> 浓度 0.001 mol/L、Cs<sup>+</sup>初始浓度 20.0 mg/L、 $T=(22\pm 2)$  °C 条件下, 将其装入离子交

表1 模拟高放废液中共存离子的吸附率

Table 1 Adsorption percentage of ions in simulated high-level liquid waste

离子	初始浓度/(mg/L)	上清液浓度/(mg/L)	吸附率/%
Cs <sup>+</sup>	3.00	1.69	43.6
Al <sup>3+</sup>	16.81	14.99	10.8
Cr <sup>3+</sup>	2.00	1.79	10.2
Fe <sup>3+</sup>	20.81	13.60	34.6
K <sup>+</sup>	0.48	0.43	10.4
Mo(VI)	1.03	0.68	33.8
Na <sup>+</sup>	53.23	51.52	3.2
Nd <sup>3+</sup>	5.61	5.6	0.1
Ni <sup>2+</sup>	10.87	10.40	4.3
Sr <sup>2+</sup>	0.77	0.74	3.4

换柱中进行动态吸附/解吸性能研究,结果示于图7a。由图7a可见,Cs<sup>+</sup>的穿透曲线形状呈S形,穿透率为5%时溶液处理量约为70 mL,当原料进液体积达到260 mL时,Cs<sup>+</sup>达到吸附饱和。所对

应的  $c/c_0=0.05$  的吸附容量以及总吸附容量分别为 1.52 mg/g 和 3.34 mg/g,通过二者的比值可得离子交换柱的利用率为45%。此外,将 2.0 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液通入柱中洗脱被树脂颗粒柱吸附的 Cs<sup>+</sup>,所得洗脱曲线如图7b所示。由于溶液中高浓度的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 可以与被吸附的 Cs<sup>+</sup> 竞争吸附位点,使得 Cs<sup>+</sup> 脱附到溶液中,通入 110 mL 的洗脱液洗脱后, Cs<sup>+</sup> 总脱附率可达到 80%,表明 Cs<sup>+</sup> 的回收率较高。

### 3 结论

1) 本实验以价廉易得的水玻璃(硅酸钠)为原料,通过操作简便的溶胶-凝胶共沉淀结合焙烧的方法,实现了吸附剂与硅基支撑材料复合与成型,制得了一种新型无机离子交换树脂硅基焦磷酸锆。

2) 静态吸附实验表明,在 0.001 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中,硅基焦磷酸锆树脂颗粒对 Cs<sup>+</sup> 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附模型,且在模

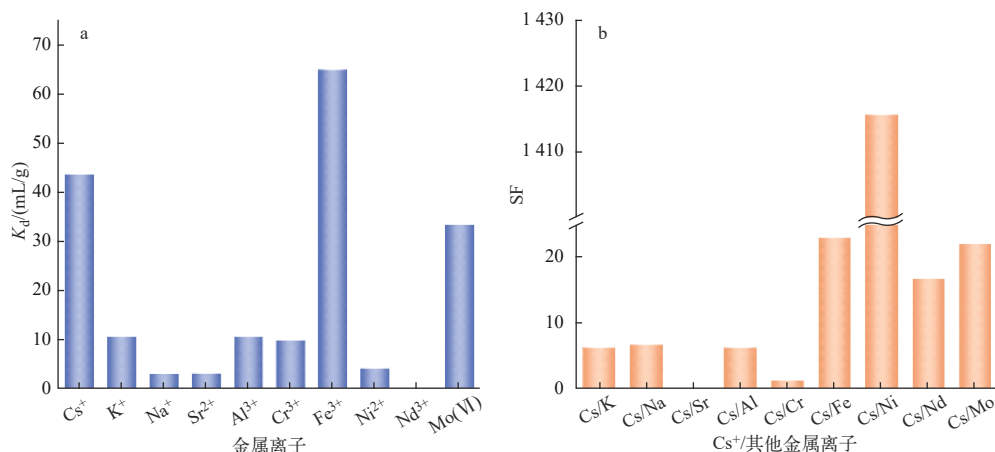
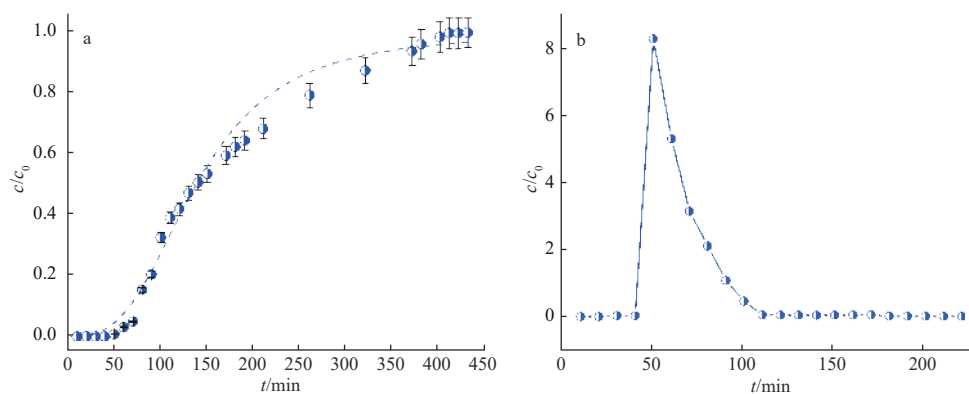


图6 模拟高放废液中各离子的吸附分配比(a)和分离因子(b)

Fig. 6 Distribution coefficients (a) and separation factors (b) of metal ions in simulated high-level liquid waste

图7 Cs<sup>+</sup>在硅基焦磷酸锆树脂颗粒柱中的穿透曲线(a)和洗脱曲线(b)Fig. 7 Breakthrough curve (a) and elution curve (b) of Cs<sup>+</sup> in silicon-based zirconium pyrophosphate resin particle column

拟高放废液中对 Cs<sup>+</sup>具有较高的吸附选择性, 对大部分离子的分离因子大于 6.5。

3) 2.0 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 可有效洗脱树脂颗粒柱负载的 Cs<sup>+</sup>, 洗脱率可达 80%。

本研究所提出的树脂制备方法具有操作简单的优点。虽然所制备的硅基焦磷酸锆树脂在弱酸性溶液中对 Cs<sup>+</sup>的吸附容量较低, 但其具有良好的稳定性和吸附选择性。这对于离子交换法提取高放废液中 Cs<sup>+</sup>的工业应用具有一定的借鉴价值。在后续研究中, 可通过客体分子插层的方法, 在焦磷酸锆层间引入对 Cs<sup>+</sup>具有良好吸附性能的官能团(如冠醚及其衍生物), 以进一步增强硅基焦磷酸锆树脂的吸附容量。

#### 参考文献:

- [1] YANG G, TAZOE H, YAMADA M. <sup>135</sup>Cs activity and <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24119.
- [2] GRAY W J. Fission product transmutation effects on high-level radioactive waste forms[J]. *Nature*, 1982, 296: 547-549.
- [3] LIU W T, TSAI S C, TSAI T L, et al. An EXAFS study for characterizing the time-dependent adsorption of cesium on bentonite[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, 21(6): 930-937.
- [4] SANSONE U, BELLI M, VOITSEKOVITCH O V, et al. <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr in water and suspended particulate matter of the Dnieper River-Reservoirs System (Ukraine)[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 186(3): 257-271.
- [5] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展的一些思考[J]. *核化学与放射化学*, 2006, 28(1): 1-10.  
GU Zhongmao. Some strategic considerations on the development of advance nuclear fuel cycle technologies in China[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2006, 28(1): 1-10(in Chinese).
- [6] YOSHIKAWA H, SUNADA S, HIRAKAWA H, et al. Radiobiological characterization of canine malignant melanoma cell lines with different types of ionizing radiation and efficacy evaluation with cytotoxic agents[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(4): 841.
- [7] ARTUN O. A study of nuclear structure for <sup>244</sup>Cm, <sup>241</sup>Am, <sup>238</sup>Pu, <sup>210</sup>Po, <sup>147</sup>Pm, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr and <sup>63</sup>Ni nuclei used in nuclear battery[J]. *Modern Physics Letters A*, 2017, 32(22): 1750117.
- [8] TOSRI C, CHUSREEAEOM K, LIMTIYAYOTIN M, et al. Comparative effect of high energy electron beam and <sup>137</sup>Cs gamma ray on survival, growth and chlorophyll content in curcuma hybrid 'laddawan' and determine proper dose for mutations breeding[J]. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2019, 31(5): 321-327.
- [9] WANG J L, ZHUANG S T. Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2019, 18(2): 231-269.
- [10] RAHMAN R O A, IBRAHIUM H A, HUNG Y T. Liquid radioactive wastes treatment: A review[J]. *Water*, 2011, 3(2): 551-565.
- [11] CHEN S Q, HU J Y, HAN S J, et al. A review on emerging composite materials for cesium adsorption and environmental remediation on the latest decade[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117340.
- [12] HAMOUD M A, ABO-ZAHRA S F, ATTIA M A, et al. Efficient adsorption of cesium cations and chromate anions by one-step process using surfactant-modified zeolite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(18): 53140-53156.
- [13] IVANETS A, SHASHKOVA I, KITIKOVA N, et al. Composite metal phosphates for selective adsorption and immobilization of cesium, strontium, and cobalt radionuclides in ceramic matrices[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 376: 134104.
- [14] YANG H J, YU H W, SUN J K, et al. Facile synthesis of mesoporous magnetic AMP polyhedral composites for rapid and highly efficient separation of Cs<sup>+</sup> from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 533-543.
- [15] JANG J, LEE D S. Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(13): 3852-3860.
- [16] MILCENT T, HERTZ A, BARRÉ Y, et al. Influence of the Nb content and microstructure of sitinakite-type crystalline silicotitanates (CSTs) on their Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> sorption properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426(15): 131425.
- [17] 王启龙, 吴艳, 韦悦周. 硅基磷钼酸铵吸附剂的合成及其对 Cs 的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(4): 210-215.  
WANG Qilong, WU Yan, WEI Yuezhou. Synthesis of ammonium molybdophosphate (AMP) loaded silica and its adsorption for cesium[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, 36(4): 210-215(in Chinese).
- [18] 宋凤丽, 丛海峰, 李辉波, 等. 分离铯的吸附剂焦磷酸氧锆的合成与表征[J]. *核化学与放射化学*, 2013, 35(6): 334-338.



- SONG Fengli, CONG Haifeng, LI Huibo, et al. Synthesis and characterization of zirconyl pyrophosphate as an adsorbent for cesium separation[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2013, 35(6): 334-338(in Chinese).
- [19] HOLDSWORTH A, ECCLES H, ROWBOTHAM D, et al. The effect of gamma irradiation on the ion exchange properties of caesium-selective ammonium phosphomolybdate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) composites under spent fuel recycling conditions[J]. *Separations*, 2019, 6(2): 23.
- [20] 邹京, 王明铭, 豆俊峰, 等. 磷钼酸铵-聚乙烯醇复合材料的制备及其对水中 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(8): 3219-3234.
- ZOU Jing, WANG Mingming, DOU Junfeng, et al. Preparation of ammonium molybdophosphate-polyvinyl alcohol composite and its use of cesium adsorption in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(8): 3219-3234(in Chinese).
- [21] 安莲英, 张春霞, 黄献奖. 磷钨酸铵-海藻酸钙复合吸附剂的制备及其铯吸附热力学及动力学[J]. *化工学报*, 2016, 67(4): 1378-1385.
- AN Lianying, ZHANG Chunxia, HUANG Xianjiang. Preparation of ammonium tungstophosphate-calcium alginate composite adsorbent and adsorption thermodynamic and kinetic characteristics to rubidium[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(4): 1378-1385(in Chinese).
- [22] DAN H, XIAN Q, CHEN L, et al. One-step direct synthesis of mesoporous AMP/SBA-15 using PMA as acid media and its use in cesium ion removal[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 527: 151809.
- [23] CHAKRAVARTY R, RAM R, PILLAI K T, et al. Ammonium molybdophosphate impregnated alumina microspheres as a new generation sorbent for chromatographic <sup>137</sup>Cs/<sup>137m</sup>Ba generator[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1220: 82-91.
- [24] 张晓霞. 多孔性硅基磷钼酸铵吸附剂对裂变产物铯的吸附及固化性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- [25] MALINA B, LEE Y J, FRÖBA M. Millimeter-sized micellar-templated silica beads and phenylene-bridged mesoporous organosilica beads[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 284: 327-335
- [26] SONG F L, YANG X W, LI X L, et al. The behavior of cesium adsorption on zirconyl pyrophosphate[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2016, 27(3): 60.
- [27] 薛静怡, 吕洪彬, 郑卫芳. 杯芳烃双冠醚萃淋树脂对 Cs<sup>+</sup> 的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(4): 323-329.
- XUE Jingyi, LYU Hongbin, ZHENG Weifang. Adsorption behavior of Cs<sup>+</sup> on calix-bis-crown extraction resin[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2021, 43(4): 323-329(in Chinese).
- [28] 唐聪明, 张瑜, 李新利, 等. 乙醛低温绿色合成: 焦磷酸锆催化乳酸脱羧反应[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(5): 819-827.
- TANG Congming, ZHANG Yu, LI Xinli, et al. Green synthesis of acetaldehyde at low temperature: Decarbonylation of lactic acid catalyzed by zirconium pyrophosphate[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(5): 819-827(in Chinese).
- [29] SAFAEI-GHOMI J, PAYMARD-SAMANI S, ZAHEDI S, et al. Sonochemical synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles and regioselective conversion into new 2, 5-disubstituted tetrazoles[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 2015, 70(11): 819-828.
- [30] 熊亮萍, 古梅, 吕开, 等. 焦磷酸锆的合成及其与 Cs<sup>+</sup> 的交换性能研究[J]. *核技术*, 2013, 36(1): 010301.
- XIONG Liangping, GU Mei, LÜ Kai, et al. Synthesis of zirconium molybdopyrophosphate and its ion-exchange performance with Cs<sup>+</sup>[J]. *Nuclear Techniques*, 2013, 36(1): 010301(in Chinese).
- [31] 郭梦, 余振华, 那平. 硅胶负载焦磷酸锆吸附剂的制备及对铯的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(4): 290-297.
- GUO Meng, YU Zhenhua, NA Ping. Preparation of phosphomolybdic acid zirconium loaded silicocone and its adsorption performance of cesium[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, 39(4): 290-297(in Chinese).
- [32] 胡佩卓, 刘莲, 王海静, 等. 磷钼酸铵/聚丙烯酸复合凝胶吸附剂的合成及对铯的分离[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(4): 361-369.
- HU Peizhuo, LIU Lian, WANG Haijing, et al. Synthesis of ammonium phosphomolybdate/polyacrylic acid composite gel adsorbent and separation of cesium[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2019, 41(4): 361-369(in Chinese).
- [33] 宋凤丽, 李辉波, 苏哲, 等. 焦磷酸氧锆对铯的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(1): 60-64.
- SONG Fengli, LI Huibo, SU Zhe, et al. Adsorption behavior of cesium on zirconyl pyrophosphate[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, 36(1): 60-64(in Chinese).
- [34] KOYAMA S I, SUZUKI T, OZAWA M. From waste to resource, nuclear rare metals as a dream of modern alchemists[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(9): 1799-1805.
- [35] 王建晨, 宋崇立, 陈靖. 杯冠化合物从高放废液中萃取 Cs 的研究[C]//第七届核化学与放射化学学术研讨会. 北京: 中国核学会核化学与放射化学分会, 2005.