

二氧化硅-海藻酸钙负载磷钨酸铵复合吸附剂 制备及其吸附 Cs⁺ 的研究

刁新雅^{1,2}, 范 焯^{1,2}, 郝乐存^{1,2}, 赵 昕^{1,2}, 靳 强^{1,2,*}, 陈宗元^{1,2}, 郭治军^{1,2,*}

(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)

摘要: 高放废液中放射性铯的分离提取对于高放废液的安全处置具有重要意义。针对利用粉末状无机离子交换剂去除高放废液中 Cs⁺ 所面临的机械强度差、易造成工业柱堵塞的问题, 本研究采用溶胶-凝胶法将磷钨酸铵细晶封装到二氧化硅-海藻酸钙杂化材料中, 制备了一种毫米级新型磷钨酸铵复合吸附剂。通过 SEM、FT-IR、XRD、XRF、N₂-吸附/解吸等温线、颗粒强度测定仪等表征手段研究了吸附剂的结构特性, 并结合静态吸附实验和动态柱吸附实验考察了所制备吸附剂在强酸性溶液中对 Cs⁺ 的吸附性能。表征结果显示, 支撑材料中二氧化硅的加入可有效改善海藻酸盐基质的机械性能。Cs⁺ 在磷钨酸铵复合吸附剂上的吸附动力学过程符合准二级动力学模型, 吸附可在 12 h 内达到平衡。在 3.0 mol/L 的 HNO₃ 溶液中, 该吸附剂对 Cs⁺ 的静态和动态交换容量分别达 22.9 mg/g 和 17.3 mg/g。磷钨酸铵复合吸附剂对 Cs⁺ 表现出较高的选择性, 模拟高放废液中 Cs⁺ 与其他金属离子的分离因子均大于 42。以上结果表明本文所制备的吸附剂具有较好的工业应用潜力。

关键词: Cs⁺; 磷钨酸铵; 二氧化硅-海藻酸钙杂化基质; 高放废液; 吸附

中图分类号: TL99; O647.32

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2025)02-0318-09

doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0486

Preparation of Ammonium Phosphotungstate Composite Loaded with Silica-calcium Alginate Hybrid Material and Its Adsorption Performance for Cs⁺

DIAO Xinya^{1,2}, FAN Ye^{1,2}, HAO Lecun^{1,2}, ZHAO Xin^{1,2}, JIN Qiang^{1,2,*},

CHEN Zongyuan^{1,2}, GUO Zhijun^{1,2,*}

(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)

Abstract: The separation and extraction of radioactive cesium is of great significance for the safe disposal of high-level liquid waste (HLLW). Although ammonium phosphotungstate (AWP) has shown notable selectivity for Cs⁺ adsorption in HLLW, the micro-crystalline structure and fine powder morphology of AWP limit its industrial application with column separation. Therefore, it is important to

收稿日期: 2024-06-06; 修回日期: 2024-08-01

基金项目: 甘肃省科技重大专项(21ZD8JA006); 甘肃省科技计划(24JRRA418, 22JR5RA480); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项(lzujbky-2024-18, lzujbky-2023-stlt01)

* 通信作者: 靳 强, 郭治军

prepare AWP-based adsorbents into a usable form to improve their utilization. In this paper, a novel millimeter-sized AWP-based adsorbent, AWP-CaALG-SiO₂ composite, was prepared by encapsulating the fine crystals of AWP exchanger into a calcium alginate-silica matrix. The prepared composite was characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectra, X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption isotherms and the universal testing machine, and its adsorption performance for Cs⁺ in strong 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 that the addition of silica in the fabrication significantly improves the mechanical strength of composite in comparison to those without silica. The adsorption of Cs⁺ on AWP-CaALG-SiO₂ composite could reach equilibrium within 12 h, and the adsorption kinetics follows a non-linear pseudo-second order rate equation. The distribution coefficient of Cs⁺ is high even in extreme acidic condition (about 150 mL/g in 8.0 mol/L HNO₃ solution). The adsorption capacity of Cs⁺ increases significantly with the increase of initial Cs⁺ concentration, and the adsorption of Cs⁺ on AWP-CaALG-SiO₂ composite can be well fitted with the Langmuir model, indicating a homogeneous single-layer adsorption process. The maximum adsorption capacity of AWP-CaALG-SiO₂ composite for Cs⁺ is determined to be 22.9 mg/g with batch-type experiment in 3.0 mol/L HNO₃ solution. In addition, the composite shows excellent selectivity toward Cs⁺ uptake over 8 co-existing metal ions in simulated HLLW, as evidenced by a K_d value of 772 mL/g and SF values all above 42. The dynamic column experiment shows that the composite can serve as the stationary phase in columns to effectively remove Cs⁺ with the maximum dynamic adsorption capacity of 17.3 mg/g. This work not only develops a granulated AWP-based composite for the selective capture of Cs⁺ from strongly acidic HLLW, but also provides insights into the design of high-mechanical strength ion-exchange materials for radiocesium decontamination with their practical applications.

Key words: Cs⁺; ammonium phosphotungstate; silica-calcium alginate hybrid material; high level liquid waste; adsorption

随着核能事业的不断发展,我国在放射性废物治理方面的压力与日俱增。放射性铯同位素是高放废液中常见的放射性核素^[1]。在动力堆乏燃料中,¹³⁷Cs($t_{1/2}=30.2$ a)是裂变产额最高的放射性核素之一^[2];¹³⁵Cs($t_{1/2}=2.3\times 10^6$ a)的半衰期极长,是高放废物处置的关键核素之一^[3]。另一方面,¹³⁷Cs是重要的辐照源,在医学、科研、农业和工业等领域有广泛应用。因此,放射性铯的选择性分离具有重要意义^[4-6]。

由于高放废液呈强酸性,含盐量高且体系复杂,高选择性地分离Cs⁺一直是放射化学领域的研究挑战之一。离子交换法是选择性分离放射性Cs⁺的重要方法^[7]。无机离子交换剂的耐辐照性能极佳,且易被固化处理,因此在处理高放废液方面具有独特优势。然而,对Cs⁺有选择性的无机离子交换材料通常呈细粉形态,难以直接作为填料应

用于柱分离工艺^[8]。如何制备可用于柱分离、负载选择性无机离子交换材料的Cs⁺吸附剂,是一个历久弥新的研究课题,受到国内外放射化学研究人员的重视。研制高选择性的Cs⁺吸附剂不仅是高放废液管理的现实需要,同时对于放射性铯资源的利用也具有重要意义。

天然高分子材料海藻酸钠能够与钙、钡、铁、铝等二价或三价金属阳离子交联,形成具有三维网状结构的水凝胶微球^[9]。这一成球特性使其成为制造复合离子交换剂的理想载体。然而传统海藻酸盐凝胶的内部网络结构较为疏松,容易膨胀或破碎,限制了其工业化应用^[10]。为克服这一缺陷,研究人员提出了多种方法来改善海藻酸盐凝胶的机械性能。其中,将海藻酸盐与其他材料结合,形成复合凝胶或杂化材料是一种有效的方法^[11]。无机材料二氧化硅(SiO₂)具有优异的力学强度、

化学稳定性和热稳定性,在海藻酸盐凝胶中引入二氧化硅纳米粒子或微粒可与海藻酸盐分子链发生相互作用,形成更紧密的网络结构,使得海藻酸钙-二氧化硅杂化材料保持球状的同时,其机械性能也得到显著提升^[12]。此外,将二氧化硅加入海藻酸盐载体中,还可以改善复合材料与后续放射性废物固化材料(如水泥固化体和玻璃固化体)的相容性^[13]。

本文以杂多酸盐磷钨酸铵((NH₄)₃P(W₃O₁₀)₄, AWP)作为无机离子交换材料,采用溶胶-凝胶法将磷钨酸铵细晶封装到二氧化硅-海藻酸钙基质中,制备新型 Cs⁺吸附剂,并考察该吸附剂的结构特性及其对 Cs⁺的吸附能力以及吸附选择性,为高放废液中 Cs⁺的分离提取提供可供选择的吸附剂。

1 方法

1.1 主要试剂

磷钨酸铵、硝酸铯、海藻酸钠、水玻璃、无水氯化钙、浓硝酸、氯化钠、硝酸钾等均为国产分析纯试剂。通过将 CsNO₃ 固体溶解在去离子水(18.2 MΩ/cm)中,制得浓度为 1.00 g/L 的 Cs⁺储备液。

1.2 磷钨酸铵复合吸附剂制备

采用溶胶-凝胶法制备磷钨酸铵复合吸附剂(AWP-CaALG-SiO₂),具体过程如下:1) 室温下,将 7.07 g Na₂SiO₃·5H₂O 固体颗粒溶解在 20.0 mL 去离子水中,同时将硅酸钠溶液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;2) 在上述溶液中加入 1.00 g 海藻酸钠和 2.00 g 磷钨酸铵,以 550 r/min 转速搅拌 4 h 混合均匀(此时磷钨酸铵和二氧化硅的理论质量比为 1:1);3) 控制注射泵以 0.9 mL/min 的注射速度,使用直径为 0.70 mm 的针孔将上述混合液滴入 0.10 mol/L 氯化钙溶液中(保持针头与氯化钙溶液之间的距离为 5~10 cm),生成白色球状颗粒,静置 24 h;4) 分离出白色颗粒,并置于正己烷溶液中陈化 4 d,确保颗粒内部组分充分反应;5) 将制得的白色球状磷钨酸铵复合吸附剂分别用 0.20 mol/L 盐酸和去离子水洗涤,并于 50 °C 干燥至恒重,收集备用。

1.3 材料表征

通过全自动比表面积物理吸附仪(N₂-BET, ASAP2020M, 美国麦克仪器公司)测定磷钨酸铵

复合吸附剂的比表面积及孔体积;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet™ iS50, 美国 Thermo Fisher 公司)分析磷钨酸铵粉末及磷钨酸铵复合吸附剂的化学成分和官能团;采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2400, 日本理学株式会社)表征材料的晶体结构及物相组成;利用 X 射线荧光光谱仪(XRF, MagixPW2403, 荷兰帕纳科公司)分析磷钨酸铵复合吸附剂的元素组成;通过场发射扫描电镜(SEM, Apreo S, 美国 Thermo Fisher 公司)及能谱仪(EDX, Oxford X-MaxN50 EDX, 英国牛津仪器公司)表征材料的表面形貌以及微区化学成分;采用自动颗粒强度测定仪(KDZ-1 型, 山东云唐智能科技有限公司)测定球状复合吸附剂发生破碎时的最大抗压强度,进而对其机械性能进行表征。

1.4 吸附实验

1) 静态吸附

准确称取 0.020 g 所制备的 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂于聚丙烯塑料试管中,加入计算量的 Cs⁺和 HNO₃ 溶液,使试管中 Cs⁺浓度为 25.0~1 500.0 mg/L, HNO₃ 浓度维持在 1.0~8.0 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一定时间,取上清液并用 Sartorius 膜滤器(0.22 μm)过滤。滤液中的 Cs⁺浓度通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PQ 9000, 德国耶拿分析仪器公司)测量。通过式(1)~(4)计算吸附率(R, %)、吸附量(q, mg/g)、吸附分配比(K_d, mL/g)和分离因子(SF)。

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

$$q = (c_0 - c_e) \frac{V}{m} \quad (2)$$

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

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

其中: c₀ 和 c_e 分别为金属离子的初始浓度和平衡时的液相浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g; M 代表金属离子。经重复实验和计算,吸附实验数据的误差小于±5%。

2) 动态吸附

动态吸附实验在 φ96 mm×400 mm 的聚氯乙烯柱中进行。采用湿法装柱将 1.00 g AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂均匀装入聚氯乙烯柱中。通过蠕动泵

自下而上输送 Cs⁺溶液 (500 mg/L), 控制流速为 0.28 mL/min。采用自动部分收集器收集流出液并测量 Cs⁺浓度。以流出液浓度 c (mol/L) 与料液浓度 c_0 (mol/L) 的比值对流出液体积 V (mL) 制作穿透曲线。通过式(5)计算动态吸附量:

$$q = \int_0^V \frac{c_0 - c}{m} dV \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的结构特征

AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的实物照片、微观形貌及 EDX 能谱如图 1 所示。由图 1a 可知, 所制备的 AWP-CaALG-SiO₂ 为白色球状颗粒, 其形状规则, 直径约 1~2 mm。由图 1b、c 可见, 球形吸附剂表面存在褶皱, 具有不规则突起且缝隙较多。图 1d 显示, AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂中主要存在 C、Ca、P、Cl、N、Mo、W 和 Si 等元素, 以 Mo 的元素含量估算得吸附剂中磷钨酸铵的含量约为 29.0% (质量分数)。

AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的 XRD 谱和 FT-IR 谱如图 2 所示。由图 2a 可见, AWP-CaALG-SiO₂ 的主要衍射峰与 AWP 粉末一致, 在 $2\theta=10.8^\circ$ 、 15.2° 、 21.6° 、 26.5° 、 36.2° 处可以观察到 AWP 的特征衍射峰, 分别对应 AWP 的 (110)、(200)、(220)、(222)、(332) 晶面^[14], 表明本文制得的 AWP-

CaALG-SiO₂ 样品完整保留了 AWP 的晶体结构。从图 2b 同样可观察到 AWP 的特征吸收峰, 在 $700\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 指纹区内出现典型杂多酸盐 Keggin 结构的特征峰^[14], 分别位于 $1\ 079$ 、 983 、 887 、 800 cm^{-1} 处。此外, 在 $1\ 406\text{ cm}^{-1}$ 处可以观察到 NH₄⁺ 的 N-H 弯曲振动峰, $3\ 434\text{ cm}^{-1}$ 处的较宽峰表示 H-O-H 伸缩振动引起的吸收, 而 $1\ 628\text{ cm}^{-1}$ 处则是 H-O-H 弯曲振动的吸收峰^[15]。

N₂-BET 法测得 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的比表面积和孔径分别为 $167.1\text{ m}^2/\text{g}$ 和 2.7 nm 。使用自动颗粒强度测定仪测得 AWP-CaALG-SiO₂ 颗粒破碎时的最大压力为 $(24.7\pm 3.1)\text{ N/粒}$, 显著高于未添加二氧化硅的 AWP-CaALG 颗粒 (最大压力为 $(4.2\pm 1.5)\text{ N/粒}$)。这一结果与文献 [11-12] 结果吻合, 即二氧化硅的存在可以提高海藻酸盐基质的机械强度。

综上所述, 所制得的 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂具有规则的球状形貌和较大的比表面积。在制备过程中通过加入化学性质稳定的二氧化硅, 有效改善了该复合吸附剂的机械性能。

2.2 吸附动力学

在 $c_{\text{HNO}_3}=3.0\text{ mol/L}$ 、 $m/V=10.0\text{ g/L}$ 、 $c_0=50.0\text{ mg/L}$ 、 $T=(22\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的吸附量随时间的变化如图 3 所示。由图 3 可见, Cs⁺ 在该吸附剂上的吸附过程可以分为 3 个阶段:

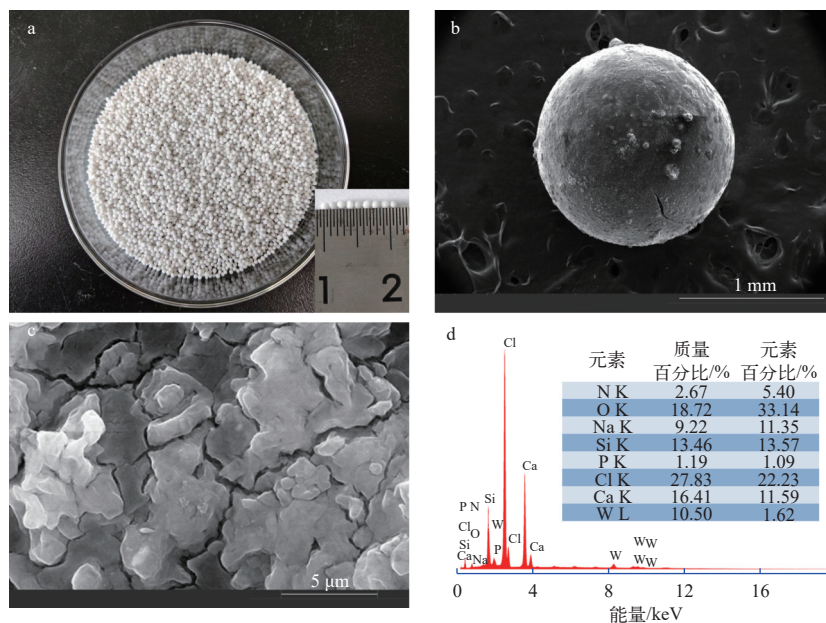
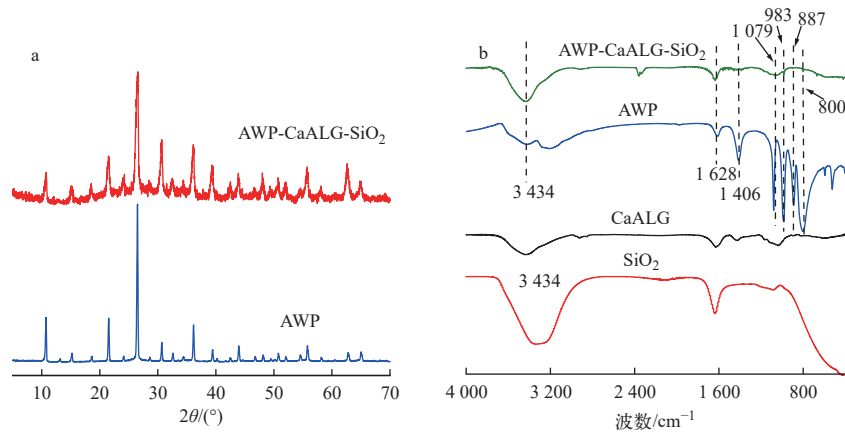
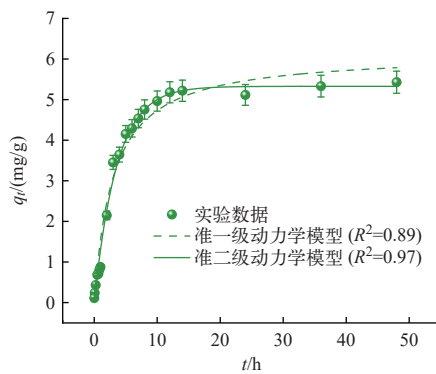


图 1 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的实物照片(a)、表面 SEM 图像(b、c)以及 EDX 能谱(d)

Fig. 1 Photographic image (a), surface SEM image (b, c) and corresponding EDX pattern (d) of AWP-CaALG-SiO₂

图2 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的 XRD 谱(a)及 FT-IR 谱(b)Fig. 2 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of AWP-CaALG-SiO₂图3 Cs⁺在 AWP-CaALG-SiO₂ 上的吸附动力学曲线Fig. 3 Adsorption kinetics curve for Cs⁺ on AWP-CaALG-SiO₂

快速吸附阶段(最初 5 h)、缓慢上升阶段(5~10 h)以及稳定平衡阶段(大于 10 h)。在吸附开始阶段,吸附剂的吸附位点较多,因而 Cs⁺吸附速率较快;随着吸附过程的进行,可用的吸附位点逐渐减少,吸附过程减慢。为更好地描述 AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺的吸附行为,分别采用两种经典的吸附动力学模型(准一级动力学模型(式(6)) and 准二级动力学模型(式(7)))拟合实验数据。

表1 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetics model fitting results of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1/h^{-1}	$q_e/(\text{mg/g})$	R^2	$k_2/(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h}))$	$q_e/(\text{mg/g})$	R^2
AWP-CaALG-SiO ₂	0.13	5.89	0.89	0.054	5.35	0.97

2.3 HNO₃ 浓度和 Cs⁺初始浓度对吸附的影响

高放废液中 HNO₃ 的浓度为 2.0~5.0 mol/L^[19], 因此有必要考察 HNO₃ 浓度对所制备吸附剂吸附

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

式中: k_1 (h⁻¹) 和 k_2 (g/(mg·h)) 分别为准一级和准二级动力学模型的速率常数; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Cs⁺的吸附量, mg/g。

两个模型的拟合曲线如图 3 所示, 拟合参数如表 1 所列。由表 1 可见, 准二级动力学模型 ($R^2=0.97$) 较准一级动力学模型 ($R^2=0.89$) 能更好地拟合实验数据。根据准二级动力学模型建立的机理推测, AWP-CaALG-SiO₂ 在吸附 Cs⁺的过程中, 化学吸附是吸附动力学的主要控制步骤, 而包括发生在 AWP 中的 Cs⁺和 NH₄⁺的离子交换以及 Cs⁺在吸附剂中的质量扩散过程对其吸附速率的影响较小^[16]。AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺的吸附平衡时间与文献中报道的 AWP/PVA/SA 复合材料 (12 h)^[15]、AWP-CaALG 凝胶微球 (24 h)^[17] 以及 AWP-PAN 树脂 (24 h)^[18] 相近。为确保不同化学条件下 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。

Cs⁺的影响。在 $m/V=10.0$ g/L、 $c_0=50.0$ mg/L、 $T=(22\pm 2)$ °C 条件下, 考察了 AWP-CaALG-SiO₂ 在不同 HNO₃ 浓度 (1.0~8.0 mol/L) 下对 Cs⁺的吸附

效果, 结果示于图 4。从图 4 可看出, 在所研究的 HNO₃ 浓度范围内, AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 表现出较强的吸附能力。尽管由于 H⁺ 的竞争作用, Cs⁺ 的吸附率和吸附分配比随 HNO₃ 浓度的增加有所下降, 但即使在 8.0 mol/L HNO₃ 的极端条件下, AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的吸附率仍可达约 60% (吸附分配比约 150 mL/g)。表明 AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的吸附具有良好的耐酸性, 可用于高放废液中 Cs⁺ 的有效去除。

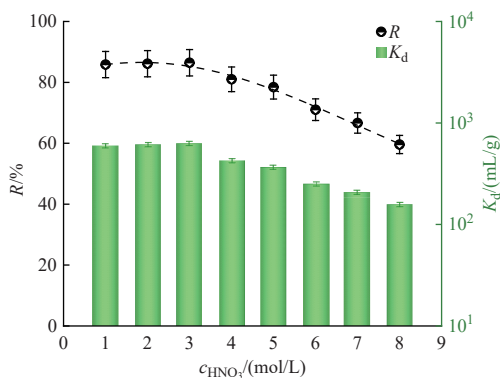


图 4 HNO₃ 浓度对 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附 Cs⁺ 的影响

Fig. 4 Effect of HNO₃ concentration on adsorption of Cs⁺ by AWP-CaALG-SiO₂

在 c_{HNO₃} = 3.0 mol/L、m/V = 10.0 g/L、T = (22 ± 2) °C 条件下考察了 Cs⁺ 初始浓度对吸附的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 吸附未达到饱和时, AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的吸附量随 Cs⁺ 初始浓度的增加而增加; 而当 Cs⁺ 初始浓度增大到一定程度 (> 250 mg/L) 后, 离子交换位点将达到饱和, 继续提高 Cs⁺ 初始浓度, AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的吸附量并不会明显增加。

采用 Langmuir (式 (8)) 和 Freundlich (式 (9)) 等温吸附模型对实验数据进行拟合, 并探究 AWP-CaALG-SiO₂ 与 Cs⁺ 的相互作用机理。Langmuir 模型广泛应用于单分子层吸附过程。该模型假设吸

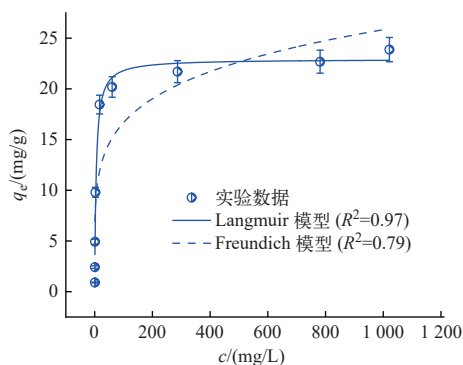


图 5 Cs⁺ 在 AWP-CaALG-SiO₂ 上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of Cs⁺ on AWP-CaALG-SiO₂

附剂表面的吸附位点性质相同, 且吸附位点之间不存在吸附质的转移。而 Freundlich 模型是一个经验公式, 假设吸附剂对金属离子的吸附是非均一的多层吸附^[13]。

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

$$q = K_F c_e^{1/n} \quad (9)$$

式中: q (mg/g) 和 c_e (mg/L) 分别表示吸附量和平衡时液相中 Cs⁺ 的浓度; q_{\max} 为最大吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 方程常数, L/mg; K_F ((mg/g) · (L/mol)^{1/n}) 和 n 为与吸附量有关的 Freundlich 常数和吸附强度, $1/n$ 表示浓度对吸附强度的影响。

由 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合的吸附等温线如图 5 所示, 相关拟合参数如表 2 所列。由表 2 可见, 相较于 Freundlich 模型 ($R^2 = 0.79$), Langmuir 模型 ($R^2 = 0.97$) 能更好地拟合实验数据, 表明该吸附剂对 Cs⁺ 的吸附属于单分子层吸附。由 Langmuir 模型参数可得 HNO₃ 浓度为 3.0 mol/L 时, AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的理论最大吸附量为 22.9 mg/g。不同载体的无机离子交换材料对 Cs⁺ 的吸附能力如表 3 所列。由表 3 可发现, 在相近的 HNO₃ 浓度条件下, 本研究所制备 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂的最大吸附量处于中间位置, 进一步证明了该吸附剂具有较好的实际应用潜力。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Isotherm model parameters for adsorption of Cs⁺ on AWP-CaALG-SiO₂

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_{\max} / (mg/g)	K_L / (mg/g)	R^2	K_F / ((mg/g) · (L/mol) ^{1/n})	n	R^2
AWP-CaALG-SiO ₂	22.9	0.19	0.97	6.94	5.25	0.79

表3 无机离子交换复合材料对Cs⁺的吸附能力对比
Table 3 Comparison of inorganic ion exchange composites for Cs⁺ adsorption

复合吸附剂	平衡时间/h	最大吸附量/(mg/g)	HNO ₃ 浓度/(mol/L)	来源
AWP-CaALG	72	45.22	2.0	[20]
AWP-SiO ₂	12	20.56	3.0	[21]
AWP-Al ₂ O ₃	1	12.0	2.0	[22]
AWP-ZrP	7	6.0	2.0	[23]
ZrP-SiO ₂	24	2.7	0.001	[24]
AWP-PMMA	24	25.1~32.7	0.1~5.0	[25]
AWP-CaALG-Silica	12	22.9	3.0	本文

2.4 吸附选择性

乏燃料后处理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^[26]。因此, 高放废液中共存离子对 Cs⁺ 吸附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 [27] 配置模拟高放料液, 并考察多种离子共存条件下 AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的选择性吸附性能, 吸附条件为: $c_{\text{HNO}_3} = 3.0 \text{ mol/L}$ 、 $m/V=10.0 \text{ g/L}$ 、 $T=(22\pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 。模拟高放废液中各金属离子的原始浓度及吸附达到平衡时的吸附率如表 4 所列。由表 4 可见, 除 Al³⁺、MoO₄²⁻、Sr²⁺ 外, AWP-CaALG-SiO₂ 对其他离子几乎没有吸附, 这是因为 Cs⁺ 更容易与 AWP 中半径相近的 NH₄⁺ 发生离子交换作用, 因而对 Cs⁺ 吸附具有较高的选择性^[20]。模拟高放废液中所有共存离子的 K_d 以及 Cs⁺ 与它们的分离因子 SF 如图 6 所示。由图 6 可见, 多种阳离子共存条件下, Cs⁺ 的 K_d 仍处于较高水平 (772 mL/g), 且显著高于其他离子, Cs⁺ 与其他金属离子的 SF 均大于 42, 进一步说明 AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 具有高吸附选择性。

表4 模拟高放废液中各离子的初始浓度及吸附率
Table 4 Original concentration and corresponding adsorption rate 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 ⁺	50.00	5.74	88.53
Al ³⁺	280.11	260.58	6.97
Cr ³⁺	33.33	33.24	0.27
Fe ³⁺	346.77	339.28	2.16
K ⁺	8.06	7.94	1.52
MoO ₄ ²⁻	144.8	131.4	9.27
Na ⁺	887.1	878.1	1.07
Nd ³⁺	181.18	180.19	0.55
Ni ²⁺	12.90	12.47	3.35
Sr ²⁺	17.26	14.62	15.29

2.5 动态吸附性能

为了进一步验证 AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺ 的吸附特性, 在 $m=0.50 \text{ g}$ 、 $c_0=250.0 \text{ mg/L}$ 、 $c_{\text{HNO}_3} = 3.0 \text{ mol/L}$ 、 $v=0.24 \text{ mL/min}$ 、 $T=(22\pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行了动态吸附实验, 结果示于图 7。从图 7 可见,

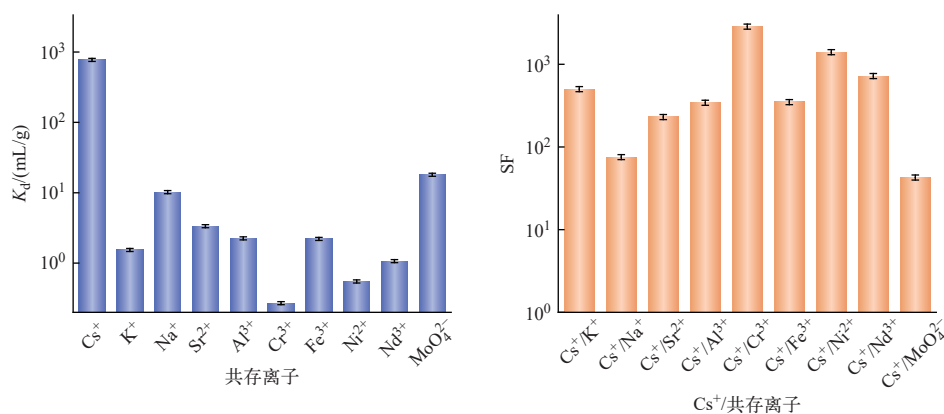


图6 模拟高放废液中各离子的吸附分配比和分离因子

Fig. 6 Distribution coefficient and separation factors of ions in simulated high-level radioactive waste liquid

Cs⁺穿透曲线呈典型的S形,表明 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂较稳定,吸附剂中的 AWP 未从 CaALG-SiO₂ 杂化载体中泄漏出来。在工业上,通常使用穿透率为 5% 时对应的核素处理量作为评估吸附剂性能的重要参数^[28]。图 7 显示,Cs⁺在 AWP-CaALG-SiO₂ 离子交换柱中穿透率为 5% 时,溶液处理量约为 35.0 mL,而当原料进液体积达到 145 mL 时,离子交换柱将达到吸附饱和。所对应的 $c/c_0=0.05$ 的吸附量以及总吸附量分别为 17.3 mg/g 和 45.8 mg/g,通过二者的比值得到离子交换柱的利用率为 37.8%。本研究所制备的 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂在模拟工业高放料液中表现出了良好吸附性能,具有高放废液中 Cs⁺的分离去除的工业应用潜力。

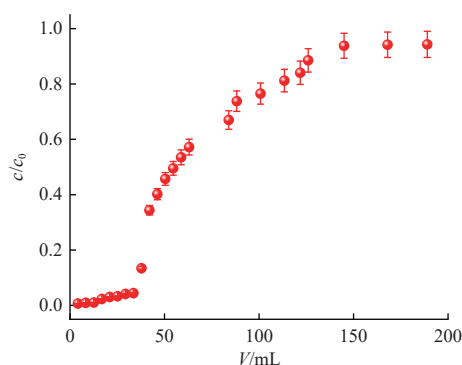


图7 AWP-CaALG-SiO₂对Cs⁺的穿透曲线
Fig. 7 Breakthrough curve of Cs⁺ in AWP-CaALG-SiO₂ particle column

3 结论

本工作通过将磷钨酸铵细粉原位封装到二氧化硅-海藻酸钙杂化材料基质中,制备了一种毫米级的新型Cs⁺吸附剂,并结合静态吸附实验和动态柱实验,探究了所研制吸附剂在强酸性溶液中对Cs⁺的选择性吸附能力。根据所得结果可以得到如下结论。

1) 将海藻酸盐与化学性质稳定的二氧化硅复合,可以有效改善海藻酸盐载体的机械性能。所制备的 AWP-CaALG-SiO₂ 吸附剂为直径 1~2 mm 的均匀球体,其中磷钨酸铵含量为 29.0%。

2) AWP-CaALG-SiO₂ 对 Cs⁺的吸附在 12 h 内可达到平衡,吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附模型。在 3.0 mol/L HNO₃ 溶液中,所制备的吸附剂对 Cs⁺的最大吸附量为 22.9 mg/g,

且在模拟高放废液中对 Cs⁺具有良好的选择性,对共存金属离子的分离因子大于 42。

3) AWP-CaALG-SiO₂ 作为离子交换柱的固定相能够有效去除强酸性溶液中的 Cs⁺,其对 Cs⁺的动态饱和吸附量为 17.3 mg/g,离子交换柱的利用率为 37.8%,较好的吸附性能使其具有较好的工业应用潜力。

参考文献:

- [1] YANG G, TAZOE H, YAMADA M. ¹³⁵Cs activity and ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs 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] MISSANA T, BENEDICTO A, GARCÍA-GUTIÉRREZ M, et al. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 266-277.
- [4] 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.
- [5] ARTUN O. A study of nuclear structure for ²⁴⁴Cm, ²⁴¹Am, ²³⁸Pu, ²¹⁰Po, ¹⁴⁷Pm, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr and ⁶³Ni nuclei used in nuclear battery[J]. *Modern Physics Letters A*, 2017, 32(22): 1750117.
- [6] TOSRI C, CHUSREEAEOM K, LIMTIYAYOTIN M, et al. Comparative effect of high energy electron beam and ¹³⁷Cs 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.
- [7] 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.
- [8] 王启龙, 吴艳, 韦悦周. 硅基磷钨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).
- [9] SUTIRMAN Z A, SANAGI M M, AINI W I W. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 174: 216-228.
- [10] ZHANG S, XU F, WANG Y F, et al. Silica modified calcium alginate-xanthan gum hybrid bead composites for the removal and recovery of Pb(II) from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 33-42.
- [11] CORADIN T, NASSIF N, LIVAGE J. Silica-alginate composites for microencapsulation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 61: 429-434.
- [12] HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ A C, TÉLLEZ-JURADO L, RODRÍGUEZ-LORENZO L M. Preparation of covalently bonded silica-alginate hybrid hydrogels by SCHIFF base and sol-gel reactions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 267: 118186.
- [13] 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.
- [14] 董贝贝. 几种介孔分子筛固载体力舜鹤杂多酸催化剂的制备、表征及催化性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [15] CHEN S, HU J, SHI J, et al. Composite hydrogel particles encapsulated ammonium molybdophosphate for efficiently cesium selective removal and enrichment from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 694-704.
- [16] CAO F, WANG L, YAO Y, et al. Synthesis and application of a highly selective molecularly imprinted adsorbent based on multi-walled carbon nanotubes for selective removal of perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(5): 689-700.
- [17] MIMURA H, SAITO M, AKIBA K, et al. Selective uptake of cesium by ammonium molybdophosphate (AMP)-calcium alginate composites[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2001, 38(10): 872-878.
- [18] YANG Junqiang, WANG Man, ZHANG Linlin, et al. Investigation on the thermal stability of cesium in soil pretreatment and its separation using AMP-PAN resin[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, 332(4): 877-885.
- [19] NING S Y, WANG X P, ZOU Q, et al. Direct separation of minor actinides from high level liquid waste by Me₂CA-BTP/SiO₂-P adsorbent[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 14679.
- [20] WU Y, MIMURA H, NIIBORI Y, et al. Study on adsorption behavior of cesium using ammonium tungstophosphate (AWP)-calcium alginate microcapsules[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(9): 1719-1725.
- [21] SANG H J, MAO C, MING F C, et al. Selective separation and immobilization process of ¹³⁷Cs from high-level liquid waste based on silicon-based heteropoly salt and natural minerals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137842.
- [22] CHAKRAVARTY R, RAM R, PILLAI K T, et al. Ammonium molybdophosphate impregnated alumina microspheres as a new generation sorbent for chromatographic ¹³⁷Cs/^{137m}Ba generator[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1220: 82-91.
- [23] MURTHY G S, SIVAIAH M V, KUMAR S S, et al. Adsorption of cesium on a composite inorganic exchanger zirconium phosphate-ammonium molybdophosphate[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 260: 109-114.
- [24] 刁新雅, 郝乐存, 马锋, 等. 新型硅基焦磷酸铝离子交换剂的制备及其对 Cs⁺的吸附性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2024, doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0008.
- DIAO Xinya, HAO Lecun, MA Feng, et al. Preparation of novel silica-based zirconium pyrophosphate ion-exchanger and its adsorption performance for Cs⁺[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2024, doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0008(in Chinese).
- [25] BANERJEE D, RAO M A, GABRIEL J, et al. Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin[J]. *Desalination*, 2008, 232: 172-180.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] TANG J H, JIN J C, LI W A, et al. Highly selective cesium(I) capture under acidic conditions by a layered sulfide[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 658.