

# 用 EDTA 螯合离子交换排代法 从高放射性废液中提取铯-90 的研究

何其智 范显华 杨润民 张殿利

本文研究了一种从高放射性废液中提取铯-90 的流程。测定了流程所必须的工艺参数。探讨了在给定的产品收率和化学纯度要求下的离子交换柱的设计。在实验基础上提出了分离铯-90 的推荐流程。

## 一、前言

从高放射性废液中提取铯-90 的主要方法有共沉淀法、萃取法和螯合离子交换排代法<sup>[1]</sup>。后者对于同族元素和高价元素的去污因数都较高,能得到较高的放化纯和化学纯的产品,并适合于工业规模的生产。

EDTA 螯合离子交换排代法主要包括两个操作步骤:(1)将欲分离的物料吸附在离子交换树脂上;(2)用螯合剂 EDTA 将吸附在树脂上的混合谱带分离成单个元素谱带。影响这两个步骤的工艺参数较多。发表的资料中也只报道一般性的化学或物理条件的工艺参数<sup>[2]</sup>,但不能定量地解决在一定收率和化学纯度要求下的产品回收问题。

本文的目的是选择和测定设计离子交换柱所必须的工艺参数,并在此基础上研究满足给定的产品收率和纯度的离子交换柱的设计。所得结果较为满意。

## 二、吸附操作的工艺条件

本实验主要测定了在各种条件下树脂对铯的交换容量,选择最适宜的操作条件。

试验用的树脂是 732 号强酸型阳离子交换树脂,铵型,60—100 目。吸附料液的成份见表 1。以铯-89 作示踪剂,用动态法测定在一定穿透率下树脂对铯的交换容量。所用交换柱为 10 毫升的移液管,内装树脂 6 毫升。

表 1 吸附料液的组成

组 份	浓 度,克/升	组 份	浓 度,克/升
F <sup>-</sup>	0.148	Ca <sup>2+</sup>	0.25
Na <sup>+</sup>	3.6	Ba <sup>2+</sup>	0.513
Fe <sup>2+</sup>	0.064	Zr <sup>4+</sup>	0.072
Fe <sup>3+</sup>	1.12	Ce <sup>3+</sup>	0.0182
Cr <sup>3+</sup>	0.064	HNO <sub>3</sub>	0.192
Ni <sup>2+</sup>	0.064	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.36
Sr <sup>2+</sup>	0.306	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.64

### 1. 络合剂浓度对镉交换容量的影响

为了降低杂质离子对镉吸附的竞争,需在料液中加入络合剂,使高价离子成为络阴离子,从而提高树脂对镉的吸附量。络合剂的投加量与料液中存在的高价阳离子含量有关。表2列出了几种络合剂用量对镉交换容量影响的数据。

表2 几种络合剂用量对镉交换容量的影响\*

交换容量, meq/ml 湿树脂	络合剂与高价 离子浓度的 克分子比	1.0:1	1.2:1	1.4:1	1.6:1	1.8:1	2.2:1	3.0:1
		络合剂						
HEDTA		0.204	0.225	0.241	0.231	0.202	0.197	0.182
柠檬酸		0.197	0.190	0.186	0.178	0.169	0.160	0.127
EDTA		0.230	—	—	—	—	—	—
含0.03 M 柠檬酸的 HEDTA		0.181	0.184	0.200	0.195	0.200	0.184	0.175

\* (1) 所有实验的原始料液的 pH 值为 4.5; (2) 交换容量是指镉穿透率为 3~5% 时的穿透容量; (3) 表中 EDTA 一栏中“—”表示有部分 EDTA 不溶解; (4) 料液在 pH=2 时,无络合剂存在下,树脂对镉的交换容量为 1.6 毫克当量/毫升湿树脂,料液在 pH=4.5 时,不加络合剂会出现沉淀。

表2结果表明:

(1) 在实验条件下,料液中添加所研究的络合剂对提高镉的交换容量有利。尽管柠檬酸用量的增加会使镉容量降低,但在一定用量范围内,添加络合剂比不加络合剂(pH=2)时的交换容量要高些。

(2) 对 HEDTA 来说,所加的量在络合剂与高价离子克分子浓度之比值为 1.4 时,镉的交换容量最高。有 0.03 M 柠檬酸存在时, HEDTA 与高价离子克分子浓度之比值在 1.4~1.8 范围内,镉的交换容量最高。

(3) 对所采用的络合剂来说,超过一定的添加量以后,镉的交换容量开始下降,这可能是随着络合剂用量的增加,为中和络合剂中氢离子时而加进的铵离子所起作用,也可能是络合剂浓度太大时,镉本身也被部分络合而导致容量下降。

(4) HEDTA 对提高镉的交换容量效果较好,而且它的溶解度大,操作方便。

### 2. 料液的 pH 值对镉交换容量的影响

试验是在一定的络合剂用量下进行的。用  $\text{NH}_4\text{OH}$  调节 pH 值。结果列于表 3。

表3 料液的 pH 值对镉交换容量的影响

交换容量, meq/ml 湿树脂	pH 值	2.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
		络合剂					
HEDTA (1.0:1)		0.172	0.205	0.220	0.204	0.210	0.214
HEDTA (1.4:1)		0.181	0.215	0.227	0.241	0.241	0.243
柠檬酸 (1.0:1)		0.166	0.181	0.193	0.197	0.203	0.205
柠檬酸 (1.0:1)+ HEDTA (1.4:1)		0.168	0.187	0.208	0.184	0.198	0.208

实验表明,随着料液 pH 值的升高,镉的交换容量相应增加。实验观察到,在本文的特定情况下,pH 值高于 6,料液往往出现高价离子的氢氧化物沉淀。在用 HEDTA (1.4:1)

作络合剂的情况下, pH 值选择在 4.5~5.5 范围内较为合适。

### 3. 铵离子和钠离子浓度对铈交换容量的影响

如图 1 所示, 铈的交换容量随铵、钠两种离子浓度的增加而降低。这两种离子一般是在调节 pH 值时被引进料液中的。为提高铈的交换容量, 应尽可能地降低这两种离子在料液中的含量。

### 4. 流速影响

实验是用 50 毫升和 100 毫升、截面为 1.9 平方厘米的柱子进行的。结果示于图 2。

试验表明, 流速在 12.3~19.1 厘米/分的范围内, 穿透曲线比较陡峭, 超过这一范围, 交换容量损失较大。

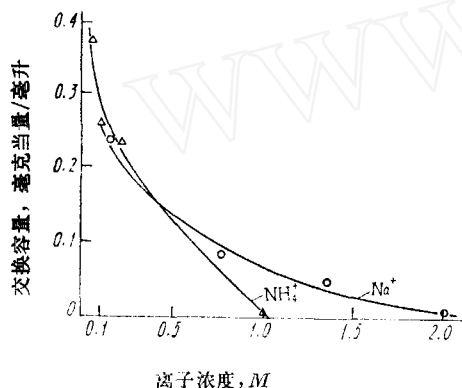


图 1 铵、钠离子浓度对铈交换容量的影响

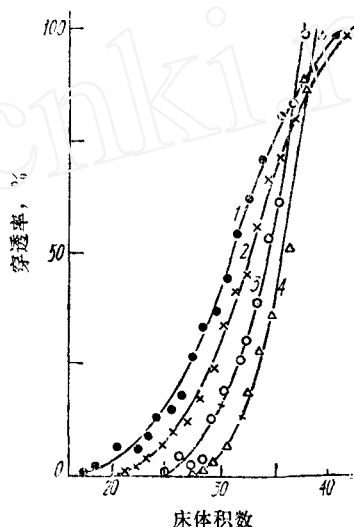


图 2 不同流速下铈的穿透曲线

1——流速为 52.6 厘米/分; 2——流速为 26.3 厘米/分;  
3——流速为 19.1 厘米/分; 4——流速为 12.3 厘米/分。

### 5. 吸附步骤对杂质元素的去污

在 pH=4.5, HEDTA 与高价离子的克分子浓度比值为 1.4 的条件下, 测得的去污因数列于表 4。

表 4 吸附段主要杂质元素的去污因数

元 素	Ca	Ba	Ce	Zr-Nb
去污因数	~1	~1	40.2	35.7

实验表明, 由于在料液中加进了络合剂, Zr-Nb、Ce 等高价杂质元素的去污因数较高, 但吸附操作不能有效地去除同族元素 Ca 和 Ba。

## 三、排代操作的工艺条件

在不同的操作条件下, 测定了铈与相邻元素的理论塔板当量高度、谱带移速、分配比、

出料浓度等参数。这些参数对于选择分离条件和设计分离柱的尺寸都是必须的。

应用下列公式测定和计算理论塔板当量高度<sup>[3]</sup>：

$$\log(M_1/M_2)_m = \frac{\log K}{h} \cdot L + \log(M_1/M_2)_0 \quad (1)$$

式中 $(M_1/M_2)_0$ 、 $(M_1/M_2)_m$ 分别为谱带中二元组份混合区段上参考点第零板和第 $m$ 板位置上组份1与2的克分子分数之比； $K$ 为组份1对2的分离因数； $h$ 为理论塔板当量高度(厘米)； $L$ 为二元组份混合区段长度(厘米)； $L=m \cdot h$ 。

式(1)表明， $\log(M_1/M_2)_m$ 与 $L$ 呈直线函数关系，而 $\log K/h$ 为该直线的斜率。实验时，先测得一系列的 $(M_1/M_2)_m$ 与 $L$ 的对应值，然后在半对数坐标纸上以 $\log(M_1/M_2)_m$ 为纵坐标，以 $L$ 为横坐标作图，得一直线。任意截取横座标 $\Delta L$ 和与之对应的纵座标 $\Delta \log(M_1/M_2)_m$ ，它们的比值 $\frac{1}{\Delta L} \cdot \Delta \log(M_1/M_2)_m$ 即为直线的斜率。由此可得：

$$h = \frac{\Delta L \cdot \log K}{\Delta \log(M_1/M_2)_m} \quad (2)$$

实验中还研究了排代剂的pH值、流速、树脂粒度等因素对理论塔板当量高度、谱带移速、出料浓度等参数的影响。吸附料液为蒸馏水配制的钙、锶、钡溶液。排代剂为0.03 M的EDTA溶液。用 $\text{NH}_4\text{OH}$ 调节pH值恰好至所需的数值。所用交换柱为直径16毫米的100毫升酸式滴定管。吸附柱内装732铵型阳离子交换树脂，排代柱装 $\text{Ca}^{2+}$ 型阳树脂。用岛津-610 S型原子吸收分光光度计进行样品分析。实验结果列于表5。

表5 排代操作工艺条件实验结果

实验条件					实验结果							
实验 轮次	排代剂 pH	排代剂 流速, 厘米/分	树脂粒 度, 目	排代 数	纯组份流出液的 pH 值			塔板高度, 厘米		分配比 $K_d$	谱带移速, 厘米/小时	纯锶产品 浓度, ppm
					Ca	Sr	Ba	Ca-Sr	Sr-Ba			
1	8.8	5.3	60~100	1	4.1~4.3	5.5~5.6	6.5~6.6	2.5	0.96	19.6	15.5	2460
2	8.8	5.3	60~100	1	4.1~4.3	5.5~5.6	6.5~6.6	2.4	0.93	20.5	14.9	2400
3	8.5	5.3	60~100	1	4.1~4.3	5.4~5.6	6.5~6.6	2.6	0.95	23	13.8	2270
4	8.5	5.3	60~100	1	4.1~4.3	5.4~5.6	6.5~6.6	2.4	0.97	22	14.5	2360
5	8.45	5.4	60~100	1	4.2~4.5	5.5~5.6	6.5~6.6	2.4	0.90	14.8	21	3700
6	8.45	5.4	60~100	1	4.2~4.5	5.5~5.6	6.5~6.6	2.8	0.93	13.7	23	4000
7	8.0	5.3	60~100	1	4.2~4.5	5.4~5.6	6.5~6.6	2.4	0.91	25.8	11.6	2085
8	8.0	5.3	60~100	1	4.1~4.3	5.4~5.6	6.5~6.6	2.4	0.98	26.2	11.2	2250
9	8.8	4.5	60~100	1	4.2~4.5	5.5~5.6	6.4~6.6	2.5	0.85	21	13	2510
10	8.8	4.5	60~100	1	4.2~4.5	5.5~5.6	6.4~6.6	2.5	0.83	21	13	2470
11	8.8	10	60~100	1	4.2~4.5	5.5~5.6	6.3~6.5	3.0	1.6	21.7	27	2450
12	8.8	10	60~100	1	4.2~4.4	5.5~5.6	6.3~6.5	3.0	1.6	21.7	27	2340
13	8.8	15.5	60~100	1	4.0~4.4	5.5~5.6	6.3~6.5	5.0	1.9	20.5	42.5	2480
14	8.8	15.5	60~100	1	4.0~4.4	5.5~5.6	6.3~6.5	4.9	2.2	23.2	40	2200
15	8.8	5.0	30~60	1	4.1~4.4	5.5~5.6	6.4~6.6	5.9	3.9	22.6	11.4	2280
16	8.8	5.0	30~60	1	4.1~4.4	5.5~5.6	6.4~6.6	6.1	3.6	22.5	11.4	2200
17	8.8	2.4	30~60	1	4.1~4.4	5.5~5.6	6.4~6.6	5.5	2.8	22.7	6.6	2040
18	8.8	2.4	30~60	1	4.1~4.4	5.5~5.6	6.4~6.6	5.3	2.6	21.4	7.0	1940

从表5的结果中可看出：

(1) 排代剂 pH 值在 8.0~8.8 的范围内(分离铈通常所使用的范围), pH 值对理论塔板当量高度没有多少影响, 但对谱带移速和分配比有影响。随着 pH 值的升高(1~4 和 7~8 轮实验), 谱带移速增快,  $K_d$  值相应变小。这是由于随着 pH 值的增加, 在排代剂中增加了排代离子  $\text{NH}_4^+$  的缘故。在 5,6 轮实验中排代剂 pH 值的调节, 是先用  $\text{NH}_4\text{OH}$  调至  $\text{pH}=9.4$ , 然后再用硝酸回调至 8.45。在这过程中引入了较大量的铵离子, 因而出现了谱带移速增快,  $K_d$  值变小的现象。有关铵离子在排代过程中的作用, 文献[4], [5]中已作了专门论述。

(2) 在其它实验条件相同的情况下, 随着排代剂线速度的增加, 理论塔板当量高度增高(9~14 和 15~18 轮实验)。对粒度为 60~100 目的树脂来说, 线速度选择 10 厘米/分比较合适。

(3) 树脂的粒度对理论塔板当量高度影响较大。粒度增大, 塔板高度明显增高。在较大粒度条件下, 理论塔板当量高度随流速的变化更明显。例如 15, 16 轮实验的流速比 11, 12 轮的流速小一倍, 后者的粒度比前者大些, 但后者的塔板高度却比前者约大一倍。由此可见, 虽然流速和树脂粒度同样是影响塔板高度的因素, 但粒度的影响要比流速的影响大得多。

(4) 在 EDTA 浓度为 0.03 M,  $\text{pH}=8.0\sim 8.8$  的条件下, 纯铈产品浓度一般在 2.0~2.4 克/升范围内变化。5,6 轮实验在调料时多加了一定量的铵离子, 结果铈产品浓度增加很多<sup>[5]</sup>。

(5) 在实验条件下, 纯组份流出液都有它们特定的 pH 范围。纯钙流出液 pH 值为 4.1~4.5, 纯铈 pH 值为 5.4~5.6, 纯钡 pH 值为 6.3~6.6。可根据流出液的 pH 值来准确地收取铈产品。

#### 四、在给定产品收率和化学纯度要求下柱子尺寸的考虑

利用前面测得的交换容量、理论塔板当量高度、分配比, 出料浓度等数据, 可定量地设计交换柱的尺寸。为说明问题方便起见, 假定每轮操作量为 8.5 升模拟料液(表 1), 铈产品的纯度相对钙和钡均为 99.9%, 纯铈收率为所用料液中总铈量的 90%。为了满足这一要求, 在设计柱子尺寸时应考虑如下几个方面。

##### 1. 吸附柱树脂床体积

吸附柱树脂床体积  $\bar{V}_1$  由每轮料液的体积  $V$  确定。柱的高度一般由经验得出, 它主要取决于树脂床的压力降和操作时间。以  $C_{sr}$  表示料液中铈的毫克当量浓度, 以  $Q_{sr}$  表示每毫升湿树脂对铈的交换容量, 则

$$\bar{V}_1 = V \cdot C_{sr} / Q_{sr} \quad (3)$$

表 1 列出的  $C_{sr}$  为 6.96 毫克当量/升, 测得的 732 型树脂的  $Q_{sr}$  为 0.24 毫克当量/毫升湿树脂。以这些数值代入(3)式, 便得到回收 8.5 升料液中的铈所需吸附柱树脂床体积  $\bar{V}_1=247$  毫升。而实验采用的体积为 255 毫升, 柱高为 900 毫米。

## 2. 排代柱树脂床总体积

排代柱树脂床总体积是指与吸附柱 $\bar{V}_1$ 串联的所有其它交换柱树脂床体积的总和。这一体积 $\bar{V}_2$ 可由下列公式来确定:

$$\nu = \frac{1 + (K-1)N_0}{K-1} \quad (4)$$

式中的 $\nu$ 称为排代数 $\nu = \bar{V}_2/\bar{V}_1$ , 即达到稳定分离时排代柱树脂床总体积对吸附柱树脂床体积的比值,  $N_0$ 为柱中第一个被排出柱外的组份在二重组份体系中的克分子分数。

如前所述, 在吸附操作中, 由于在料液中加进了络合剂 HEDTA, 所以高价离子不被树脂吸附。因此, 树脂相所吸附的离子大部分为碱土金属离子。故计算式(4)中的 $N_0$ 时只考虑碱土金属离子的量不会有太大的误差。从分离因数 $K_{Sr-Ba}=7.4$ 和 $K_{Ca-Sr}=118^{[2]}$ 来看, 锶、钡在三重组份中是不易分离的元素。故在设计时, 满足了锶、钡分离所需的排代数, 必然能满足钙、锶分离所需要的排代数。基于这一考虑, 公式(4)中的 $N_0$ 应为钙与锶的克分子分数的总和。表1中的钙、锶、钡在料液中的浓度分别为 $0.0062M$ ,  $0.0035M$ 和 $0.0037M$ , 故 $N_0=0.72$ 。用此值连同 $K=7.4$ 代入式(4)得 $\nu=0.876$ , 故 $\bar{V}_2=0.876 \times 247=216$ 毫升。而实际采用的 $\bar{V}_2$ 值为218毫升。

排代柱的数目一般取决于产品切割以及柱径变化的需要。在本文的实验条件下, 采用两根排代柱即能满足要求, 柱径要逐步缩小。

## 3. 最后一根排代柱的柱径

这根柱的柱径, 是影响产品纯度和收率的关键因素。当树脂粒度、液相流速和操作温度等动力学因素为定值时, 稳定状态下的理论塔板当量高度是一个确定的数值, 与柱径无关。也就是说, 对于不同柱径的最后一根柱, 只要被分离的物料能够在该柱中形成一定量的纯谱带, 那么它们的二元混合物的相互沾污区段(例如Ca-Sr, Sr-Ba)的高度将是一样的。当最后一根排代柱的柱径为定值时, 增加锶的吸附总量, 将直接增加纯锶谱带的长度, 即增加了可切割的纯锶百分数, 而不会增加沾污区段的高度。与此相反, 在锶的吸附量为一定时, 缩小最后一根排代柱的柱径就能增加纯锶谱带的长度, 从而有利于提高一定纯度下的产品收率。然而, 随着柱径的缩小, 必然增加操作时间和放射性对树脂的辐照量, 这是不利的一面。因此, 在最后一根柱子设计时, 既要考虑到能满足产品的纯度和收率, 又要考虑到尽量少增加不必要的操作时间。因此, 在设计时需考虑的问题包括有①根据纯度要求, 确定两个交叉沾污区段所包含的塔板数及其高度; ②根据收率要求, 确定交叉沾污区段的体积, 再根据交叉沾污区段高度, 确定该区段的柱径, 亦即最后一根排代柱的柱径。

用 $l=m \cdot h$ 代入式(1), 得到理论塔板数的表示式:

$$m = \frac{\log(M_1/M_2)_m - \log(M_1/M_2)_0}{\log K} \quad (5)$$

如图3所示, 为了达到锶对钡的纯度为99.9%, 则意味着在Sr-Ba交叉沾污区段中, 第零板锶对钡的克分子分数比率 $(M_1/M_2)_0$ 为1/1000, 从这一板往下数至第 $m$ 板位置时, 锶对钡的克分子分数比率 $(M_1/M_2)_m$ 应为1000/1。将这个数值连同 $K_{Sr-Ba}=7.4$ 一起代入

式(5), 便得到了 Sr-Ba 交叉沾污区段所含的塔板数  $m \approx 7$ 。

根据工艺条件试验结果(表 5), 对于 60—100 目树脂来说, 在排代剂线速度为 10 厘米/分的条件下, Sr-Ba 的塔板高度为 1.6 厘米。由此得出交叉沾污区段高度  $l=11.2$  厘米。

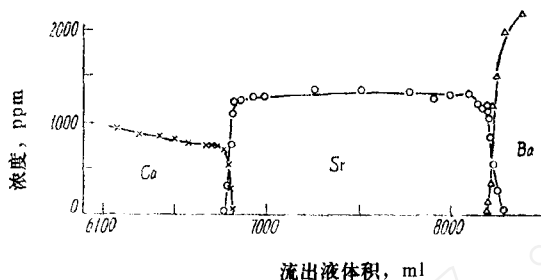


图 3 模拟料液验证试验排代曲线  
实验条件: EDTA, 0.03 M, pH 8.8; 流速为 10 厘米/分; 60—100 目 732 型树脂。

同理, 当镱对钙的纯度为 99.9% 时, 算得 Ca-Sr 交叉沾污区段所含的塔板数约为 3, 该区段的高度在同一操作条件下为 9.0 厘米。

如图 3 所示, 把落在两个交叉沾污区段的含镱量近似地看成相等, 那么当纯镱收率为 90% 时, 就意味着分别有 5% 的镱落在 Ca-Sr 和 Sr-Ba 交叉沾污区段中。

含 5% 镱的 Sr-Ba 交叉沾污区段的体积  $\bar{V}_3$  可通过下式求得:

$$\bar{V}_3 = 2 \times 5\% \times V \cdot C_{Sr} / Q \quad (6)$$

式中的“2”是考虑到交叉沾污区段中的镱只占树脂总交换容量的一半;  $V=8.5$  升;  $Q$  为树脂的总交换容量, 经测定 732 型树脂的  $Q=2.4$  毫克当量/毫升湿树脂。由此算得  $\bar{V}_3=2.47$  毫升。这一体积是树脂相不含排代离子(铵离子)时的数值。事实上, 在排代过程中, 排代剂中的铵离子会不断地掺到碱土离子谱带中去而使谱带变长。铵离子在镱谱带中的百分数  $P$  可由下式求得:

$$P = 1 - K_a \cdot C'_{Sr} / Q \quad (7)$$

式中  $C'_{Sr}$  为镱产品出料浓度。从表 5 得到, 在排代剂 pH=8.8 时,  $C'_{Sr}=0.0545$  毫克当量/毫升,  $K_a=22$ 。由此得  $P=0.50$ 。故交叉沾污区段的实际体积应为  $\bar{V}_3/P=4.94$  毫升。前面已算得该区段的高度为 11.2 厘米, 故它的直径, 亦即最后一根排代柱的直径为 7.5 毫米。实际采用值为 7.4 毫米。

通常为了产品切割的需要, 有时使所有产品落在最后一根排代柱中。由于 11.2 厘米的交叉沾污区段可容纳  $2 \times 5\%$  的总镱量, 故该柱的高度应为  $11.2 \text{ 厘米} \div 10\% = 112 \text{ 厘米}$ 。

上述有关柱径的计算中, 没有考虑 Ca-Sr 交叉沾污区段。这是因为与 Sr-Ba 交叉沾污区段相比, Sr-Ba 交叉沾污区段更长一些。所以, 设计的柱径能满足 Sr-Ba 分离要求, 也必然同时能满足 Sr-Ca 分离的要求。

#### 4. 结果验证

采用前面算得的柱子尺寸, 以 8.5 升模拟料液进行验证。结果示于表 6 和图 3。数据表明, 实验结果与预期的收率和纯度比较符合。

表 6 柱的设计数据与试验结果比较

实验条件: EDTA 0.03 M, pH 8.8; 流速为 10 厘米/分; 60~100 目 732 型树脂。

柱 号	柱体积, 毫升		柱内径, 毫米		柱高度, 毫米		吸附的总铯量, 克	符合纯度要求的铯产品, 克	铯的回收率	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值			设计要求	实验结果
I(吸附)	247	255	—	19	—	900				
II(排代)	168	170	—	15	—	965	2.6	2.3	90%	89%
III(排代)	49	48	7.5	7.4	1120	1110				

## 五、提取流程对杂质元素的去污

试验是用模拟料液加进单个放射性元素或混合裂片元素作示踪剂进行的。操作条件与表 6 条件相同。表 7 列出了流程两个步骤对杂质元素的去污情况。由于冷试验和分析条件的限制, 原始料液中的杂质浓度或放射性强度不可能配制得太高, 所以造成了大多数出料杂质浓度或放射性强度落在仪器的检测限度以下。因此, 表中的这些数据不能代表流程的真正所能达到的去污因数。流程的实际去污因数要比列出的数值大。然而, 就这些数据来说, 仍可以看出, EDTA 螯合排代流程对铯的同族元素、稀土元素以及某些高价元素的去污是相当好的。

表 7 杂质元素的去污因数

杂 质 元 素	吸附步骤的去污因数	吸附、排代的总去污因数
Ca	~1	$>1 \times 10^3$
Ba	~1	$>1 \times 10^2$
Ce	40.2	$>1 \times 10^4$
Zr-Nb	37.5	$>1 \times 10^4$
Cs	—	50
Ru	—	$>1 \times 10^3$
Co	—	$>1 \times 10^2$

值得注意的是, 铯的去污因数比较低。这可能是由于排代离子  $\text{NH}_4^+$  对碱土谱带的稀释作用所引起的。铯离子的排代序处于碱土谱带的后面(其顺序为: 稀土离子、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、I 族元素离子)。随着排代操作的进行,  $\text{NH}_4^+$  会不断地掺进碱土离子的谱带中。由于铵离子与铯离子的化学行为在某些方面相似, 所以, 随着碱土谱带的稀释, 一部分铯离子也同时掺进碱土谱带中。由此看来, 要提高流程对铯的去污因数, 则应选用别的排代离子(例如  $\text{Ba}^{2+}$ )。这一设想有待实验证实。

## 六、总 结

1. EDTA 螯合离子交换排代流程, 是大规模回收高放废液中铯-90 的较好方法。该法对铯的同族元素、稀土元素以及其它高价元素的去污因数高, 产品纯度可满足核电池热源材料的要求。



2. 用粒度为 60—100 目的 732 型阳离子交换树脂从特定的高放废液中吸附铯的操作, 调料是重要的一步。在料液中加入络合剂, 有助于提高铯的荷载量和对杂质的去污能力。所加的络合剂的量依赖于料液中存在的铁、铬、镍、铈等高价离子的总量。在本文的特定料液情况下, 投加 HEDTA 的量为这些离子总克分子数的 1.4 倍, 能得到较好的效果。在此条件下, 料液的 pH 值选择在 4.5—5.5 的范围较为合适。这时, 树脂对碱土离子的穿透容量约为树脂总容量的 1/3, 对铯约为 1/10。

3. 影响排代分离的工艺条件较多。对于不同的目的, 有不同的选择。在本文的情况下, 推荐的分离铯的工艺条件为 EDTA 0.030 M; 排代剂的 pH=8.8 (用  $\text{NH}_4\text{OH}$  调节); 排代离子  $\text{NH}_4^+$  为 0.36 M<sup>[5]</sup> (用  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  调节); 阳离子交换树脂为 60—100 目 732 型树脂, 吸附床  $\text{NH}_4^+$  型, 排代床  $\text{Ca}^{2+}$  型; 排代数根据料液组成, 按公式(4)计算; 操作温度为室温。

4. 在一定的工艺操作条件下, 柱子的尺寸和排布是影响产品的收率和纯度的关键。本文提供了在特定操作条件下计算柱子尺寸所必须的数据。利用这些数据进行的柱子设计能达到预期的要求。

5. 在实验基础上提出如图 4 所示的提取铯-90 流程。其操作条件与推荐条件相同。

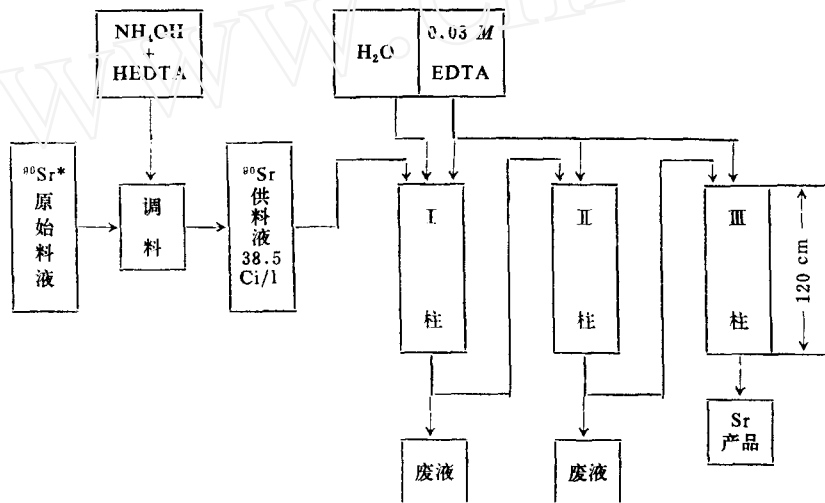


图 4 从高放废液中提取铯-90 流程

\* 来自提取 Am、Cm、RE 工段;

I 柱—— $\text{NH}_4^+$  型吸附柱, 体积 3.0 升, 流速 10 厘米/分, 树脂粒度 60—100 目; II 柱—— $\text{Ca}^{2+}$  型排代柱, 体积 2.0 升, 流速及树脂粒度与 I 柱相同; III 柱—— $\text{Ca}^{2+}$  型排代柱, 体积 0.6 升, 流速及树脂粒度与 I 柱相同。

6. 由于用  $\text{NH}_4^+$  作为排代离子的 EDTA 流程对铯的去污能力较低, 不能通过单独一次排代将铯分离掉, 所以, 如要从高放废液中得到高纯度的铯产品, 在本流程前面增加一个除铯步骤是必要的。

### 参 考 文 献

- [1] V. Kourim, O. Vojtech, *Atom. Energy Rev.*, 12 (9) 215 (1974).
- [2] L. A. Bray et al., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 60 (47), 9, 9(1964).
- [3] F. H. Spedding et al., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 55, 24, 101 (1959).
- [4] 邱陵等, 高压离子交换 DTPA 排代分离稀土元素的研究, 兰州大学放成 [78]-08.
- [5] 铵离子在碱土金属-EDTA 离子交换排代过程中的作用, 原子能研究所, 1978, 内部资料。

(编辑部收到日期: 1980 年 1 月 15 日)