

离子交换剂在原子能方面的应用

黎 崇 英

前 言

离子交换剂在科学技术上和工业上的应用愈来愈广。它可使海水淡化, 简便地处理工业用水, 从贫矿中及废弃液中富集贵金属及稀有元素, 提取链霉素, 净化糖及作氧化-还原剂、催化剂等等。关于离子交换剂及其应用的综合性介绍, 文章很多^[1-9]。随着原子能事业的发展, 离子交换剂的应用更显得广泛而重要。本文就其中一些主要应用方面, 作一综合性的报导。

一、铀的提取及纯化

1947年至1949年间, 很多实验室开始了应用离子交换树脂从含大量杂质的浸出液中提取铀的工作, 但是没有获得成功^[8], 主要的问题是: 当时认为在溶液中铀是以铀酰离子(UO_2^{2+})存在, 而应用了磷酸型阳离子交换树脂进行吸附的缘故。此后, 在工业用水的处理上, 应用季胺盐型强碱性阴离子交换树脂, 有效地分离了很多无机金属络离子。所以, 引起了人们对采用季胺盐型树脂进行提取铀的研究。若是季胺盐型树脂能对铀进行吸附的话, 铀应该是作为金属络合阴离子存在于溶液之中。经过了一些探索性的研究, 证实了这是完全可以实现的。在硫酸中, 铀存在于不同的离子状态:



这是一定性的表现式, 定量方面仍然在继续研究中; 但是很多的研究结果指示了平衡是向右移动的。就是说, 在硫酸浸出液中, 铀以硫酸铀酰络合阴离子形式存在, 它被季胺盐型阴离子交换树脂选择性地吸附, 而与一些其他的金属离子杂质分离。霍利斯 (Hollis)^[9]提出了从硫酸浸出液中提取铀的离子交换过程。他认为: 被吸附的铀主要是它的三硫酸盐络合物 $[UO_2(SO_4)_3]^{-1}$, 少部分是二硫酸盐络合物 $[UO_2(SO_4)_2]^{-2}$ 。此外, 还发现硫酸盐和硫酸铀盐离子, 也被显著地吸附。

用离子交换树脂, 从硫酸溶液中提取铀的方法, 现在已被广泛应用了。最初, 利用离子交换树脂柱进行吸附铀时, 是向离子交换树脂床组成的大柱中加入含铀的澄清溶液, 直到树脂被铀饱和为止。被铀饱和了的树脂床, 再用硝酸和硝酸铵的混合溶液作淋洗剂, 将铀从树脂柱中洗脱下来。在此含铀淋洗液中, 加入氨水或其他碱性化合物(如氧化镁), 铀即沉淀析出。

由于离子交换法被应用于水冶金中, 从矿物中提取铀的方法得到了很大的改善。离子交换法的优点是: 可以得到高浓度的铀溶液, 如在酸浸出液中, 铀的浓度在0.5克/升左右, 而经过离子交换树脂吸附后, 再以淋洗剂将铀洗脱, 则可得到10—20克/升的含铀溶液。同时, 一些经常与铀共生并在化学沉淀时能共同沉淀的金属杂质, 经过以上处理, 也能够与铀完全分离, 而得到高纯度的产物。

以上方法提取铀虽然很成功, 但是固定的树脂床, 要求往柱中送入的溶液是澄清的, 而在处理某些矿石时, 由于矿浆滤过性及固相粒子的沉降都不好, 即由于过滤上的困难, 不能获得澄清溶液。因此, 离子交换技术有必要进一步的改良。为了解决矿浆过滤困难问题, 有人提出了直接从矿浆中用离子交换法提取铀^[9, 10]。

在最初的实验中,将颗粒大小一定的阴离子交换树脂直接加入矿浆中,然后用筛分法,从矿浆中取出吸附了铀的树脂。其后,又将过程改进了。即将粒度较大的树脂装在不锈钢制的筐中,筐子的孔眼比树脂的颗粒小些,但比矿浆的粒子却大一些。这样,来自反应器的酸性浸出液,首先通过筛分机,除去粗粒砂质,然后将去砂后的矿浆,通过一系列由有离子交换树脂的筐子组成的槽。槽利用传动装置,使之在矿浆中慢慢地上下移动。这样,矿浆通过筐孔进入筐子内,树脂粒便悬浮于矿浆中。矿浆中的铀便和树脂很好地接触,至树脂被铀饱和后,象处理树脂柱一样,把含铀树脂移到淋洗槽中,用淋洗剂将铀洗脱,下一步进行化学沉淀,手续也和树脂柱过程一样^[11]。

直接从矿浆中提取铀所用的树脂,除颗粒较大(0.83—1.65毫米)外,必须具有良好的物理和化学稳定性能,否则由于磨擦或破裂而引起消耗。

关于应用离子交换树脂,从碱性浸出液中提取铀的工作,香克(Shankar)^[11]曾进行了研究,他用5%热苏打溶液浸取含0.1% U_3O_8 的贫矿时,所得的浸取液每升中含 U_3O_8 0.47克,经树脂吸附后,用含碳酸钠5克/升的1M硝酸钠溶液淋洗,可将99.8%的铀量洗脱出来。而在含铀淋洗液中,铀的平均浓度为每升中含 U_3O_8 26克,将此硝酸盐溶液用乙醚萃取,即得纯硝酸铀酰。

提取铀用的树脂为聚苯乙烯-二乙烯苯季胺盐型弱碱性离子交换树脂。商品牌号有 Amberlite IRA-400 Zerolit-FF; Dowex-1; Diaion SA-100 等^[13]。

反应堆用水的处理

有些类型的反应堆是用普通水或重水作冷却剂和减速剂的,而所用的水,往往要求纯度很高。高纯度的水可以利用离子交换剂进行处理。

若在水的循环系统中,温度不超过45℃,可用有机离子交换树脂混合树脂床连续地将水净化,并得到良好的效果。但是温度高时,特别是超过100℃时,有机聚合物的吸附性能显著而迅速地下降。同样地,放射性产物被树脂吸附后,它可使树脂结构中的有机链受到破坏。

在加压水反应堆中第一回路水的压力为2000磅/吋²左右,温度为250—280℃^[14],要利用有机离子交换树脂进行连续净水工作是有困难的。

恩弗拉特(Amphlett)等人^[16,17]为了寻找一些耐高温、耐辐射的离子交换剂,他们进行了无机离子交换剂的研究工作,希望能得到比有机高聚物更为稳定的离子交换剂。在天然无机化合物方面,也有很多具有吸附性能的。例如:蒙脱土(montmorillonite)在300℃水中仍表现出离子交换性能,硅藻土(zeolite)在类似的温度下,也有可逆的交换作用。但是,这些化合物对酸的稳定性都不好,而交换容量也相对的低。因此,研究了合成无机离子交换剂,例如:磷酸铝、水合氧化物等。

赫尔(Hure)等人^[18]对一些用作高温水处理的无机交换剂进行了详细的研究,并公布了初步的研究结果。他们从三方面进行探讨:1.具有矿物结构的天然交换剂(蒙脱土类型);2.天然无机化合物,经处理后具有离子交换性能的(如活性炭);3.合成无机化合物(溶解度极低的盐类,如:磷酸铝、磷酸钍及钍的氢氧化物等)。所得的产品,要在高温水中稳定,溶解度极低,同时要不分散为微粒,以免沾染了具有极高电阻的水;并且,要有交换水中 H^+ 离子或 OH^- 离子的能力。看来,蒙脱土适用于高温水的处理,但是必须满足下列两个条件:1.要吸附离子后又释放出 H^+ 离子和 OH^- 离子;2.水要很容易通过蒙脱土柱。

为此,天然蒙脱土必须进行纯化,除去土中含有的一些吸附离子,如 Ca^{++} 离子等,并且必须改变它的聚集状态,如把它压成条状。

活性炭有吸附电解质的特性,早为人们所熟悉。现在研究应用它来进行水的净化处理。炭中含有大量可溶性杂质,除去杂质的方法是将炭先用水洗,然后放入纯水中,并加入阳离子及阴离子混合树脂,进行搅拌。一次处理后,炭中的灰份降至0.8%,再经第二次纯化后,灰份再可减去一半。此外,用4N盐酸或硫酸溶液洗涤后,在惰性气体中加热至500℃,也得到良好的纯化效果。用骨炭可制成碎粒状,但比起炭粉来,交换容量要损失约20%。将纯炭200毫克与无离子水20毫升放入密闭小瓶中,比电阻在300000至400000欧姆-厘米之间,经搅拌数小时后,仍然保持着这一数值。在净化水的应用上,曾作过一些实验,结果说明了对低浓度溶液得到高的分配系数,可以预测在柱中能将水完全净化。

氢氧化锆和氢氧化钍在酸性和中性介质中,可认为是弱碱性阴离子交换剂。锆的磷酸盐和钨酸盐在弱酸性或中性介质中,有阳离子交换剂的性质,将0.01N盐酸溶液流过氢氧化锆,流速2毫升/分,柱截面0.25厘米²,流出液比电阻为50000欧姆-厘米时,交换容量为0.8毫克当量/克;将0.001N氢氧化钠溶液流经磷酸锆,速度2毫升/分,柱截面0.25厘米²,流出液比电阻为25000欧姆-厘米时,交换容量为1毫克当量/克。含有各种不同离子的稀溶液,流过氢氧化锆和磷酸锆的混合床时,流出液的比电阻颇高。因此,这种混合床可用作除去溶液中的离子。这种化合物的交换容量比合成的有机离子交换树脂为低。但是,它们完全可能大量地应用于水的净化。在高温情况下实验:将0.5克氢氧化锆和磷酸锆的混合物加于25毫升0.002N的硫酸钠和硫酸镁溶液中(比电阻约5000欧姆-厘米),保持95℃,搅拌30分钟,冷后,测得水比电阻为200000欧姆-厘米。 SO_4^{2-} 及 Mg^{++} 的浓度已降至测定灵敏度以下(1 ppm SO_4^{2-} , 1 ppm Mg^{++}),即相当于对 SO_4^{2-} 的分配系数大于5000;而对 Mg^{++} 的大于1000。这个初步的实验结果说明了氢氧化锆和磷酸锆对高温水的净化是有实用意义的。

核燃料的回收及裂变产物的处理

反应堆所用的核燃料,不是一次就燃耗完全的。所以要充分利用燃料,就必须将燃烧过的核燃料处理回收后重新使用。在核燃料的回收过程中,要求的纯化程度,视不同类型的反应堆而异,例如:在均匀反应堆中,只需纯化一部分核燃料就可以了,即连续地纯化通过反应堆的循环液态燃料的一部分。在这种情况下,纯化操作必须连续进行,而且不能在纯化过程中,掺入了对反应堆工作发生有不良影响的杂质;对于目前各类型非均匀反应堆来说,核燃料必须完全纯化,以便把回收的核燃料制造新的燃料元件。在这种情况下,就需要采用能够完全纯化的分离程序了。

关于核燃料的回收和纯化所用的分离方法,主要有:沉淀法、离子交换法、分馏法、火冶金或高温过程,以及选择性溶剂萃取法等。核燃料的回收和纯化是一个极端复杂的过程。离子交换法已被广泛地用于分离过程中。应用离子交换法的最出色的例子是浓缩和分离一些重元素,以及从稀土元素中分离和浓缩一些个别的裂变产物。

对浓缩中间产物和最终产物而言,离子交换法比蒸发法或沉淀法都为优越,理由是:1.当溶液的体积很大时,离子交换法比蒸发法方便;2.与蒸发法比较,在浓缩过程中混入腐蚀产物的可能性大大降低;3.在分离过程中,或浓缩某些产物时,利用离子交换法常常有着附加的纯化作用。在很多情况下,其纯化程度是以取消全部选择性萃取的循环过程^[9]。

如上所说,均匀反应堆中核燃料需要部分纯化,弗古森(Ferguson)^[15]报导了在双区均匀水型钍增殖反应堆中,利用离子交换法处理活性区核燃料溶液($\text{U}^{233}\text{O}_2\text{SO}_4$ 的重水溶液),并处理钍再生区材料,回收 U^{233} 时,利用离子交换法把Th, U^{233} 和 Pa^{233} 分开。

直接用离子交换法从核燃料溶液中除去裂变产物的流程如图1。在此过程中,每天从活

性区取出核燃料溶液 300 升,为了使短寿命的放射性裂变产物蜕变,应先将溶液冷却五天,然后通过体积为 2 升的预先被再生区生成的 U^{233} 饱和了的磺化酚型阳离子交换树脂床,大多数裂变产物比铀酰离子更容易被吸附在树脂上,此时即取代了树脂上的铀酰离子。裂变产物富集在约含 U^{233} 100 克的树脂上。实验结果说明,用这个方法能除去 95% 的钍元素,约 80% 的铯和约 30% 的铷,镉也可以被清除到与铯同样的程度,处理后溶液的组成变化不大,处理后的核燃料,可以直接送回反应堆。聚集在树脂上的裂变产物、镉和剩下的 U^{233} 一起,可用硝酸溶液洗脱出来,然后与再生区溶液合并起来一起进行处理,以便回收 U^{233} 。上述方法的主要优点是手续非常简单,缺点是在辐射作用下树脂受到破坏,以及某些裂变产物与腐蚀物具有不溶性,所以这个方法的应用受到了很大的限制。此外,尚有不便的地方是:在处理溶液前需要五天时间冷却,使短寿命的裂变产物蜕变消失。这样就增加了相当于活性区系统中的 U^{233} 和重水量的 20%。

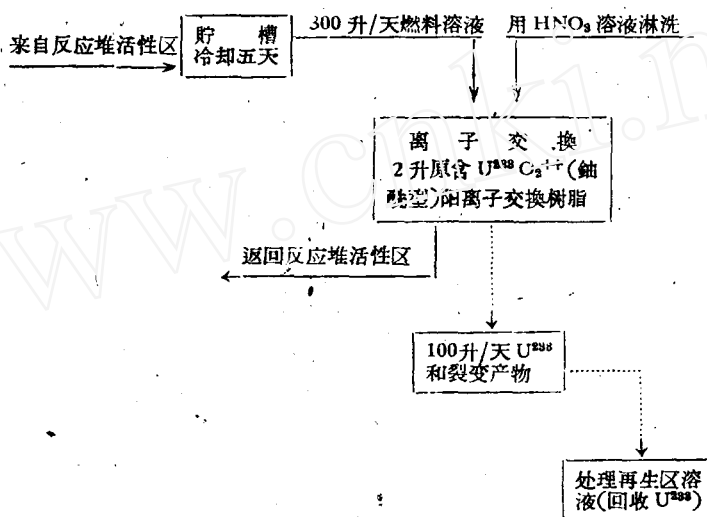


图 1 用离子交换法处理钚增殖反应堆的核燃料

其次,在钚再生区溶液的处理工作中,铀、镉和钍可利用季胺盐型聚苯乙烯强碱性阴离子交换树脂进行分离,镉和铀很容易被强碱性阴离子交换树脂从 8M 盐酸溶液中吸附下来,而钍则不被吸附。铀和镉可用 4M 的盐酸淋洗的方法分开,在这样的盐酸浓度下,镉先被洗脱下来,然后 U^{233} 才被洗脱,如图 2。

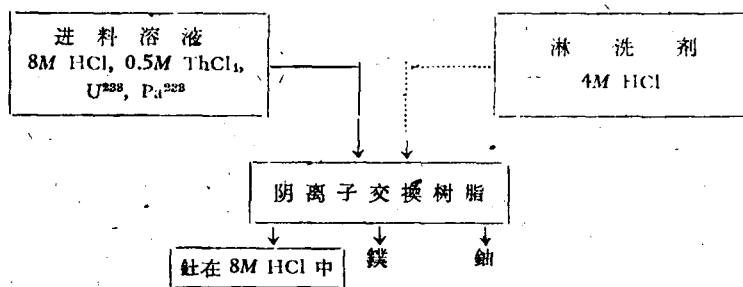


图 2 Th, U^{233} 和 Pu^{233} 的阴离子交换分离

由于辐射对有机离子交换树脂具有破坏作用,所以此法的应用受到限制。在最好的情况

下(如果循环一次需要 10 小时),为了使阴离子交换树脂的交换容量损失不超过 10%,需要放置 100 天。

关于利用阴离子交换树脂分离钍、铀和镤的方法,恰斯纳(Chesne)和里格诺特(Regnaut)^[22]亦作了同样的研究,证明了当含有钍、镤和铀三种元素的 8M 盐酸溶液,通过阴离子交换树脂床后,钍便与铀、镤分离。这是由于铀和镤生成了带负电荷的络合物^[23]而被阴离子交换树脂所吸附。在此条件下,钍却不被树脂所吸附;他们还用 0.1 M (NH₄)₂ SiF₆ 的 8M HCl 溶液代替 4M HCl 溶液作淋洗剂,将镤洗脱出来,从而将铀和镤分离。研究的结果,认为这个方法可以很好地分离铀、镤和钍,每个元素的提取率在 98% 以上。由树脂柱中出来的钍和 U²³³ 中残留的镤约为原有的 2×10^{-3} 。若加上阳离子交换树脂处理,在 U²³³ 中镤的含量可以降至原来的 2×10^{-5} 。

离子交换法常和其他方法配合使用,如在溶剂萃取的过程中,需要的无离子水,可用离子交换法来制取。又如在应用有机溶剂从热铀中分离钍时,最后在钍的浓缩过程中,可利用离子交换树脂进行纯化,最常用的是阴离子交换树脂,因为四价钍在硝酸溶液中常常生成阴离子络合物 Pu(NO₃)₆⁻²,很容易被吸附在季胺盐型的树脂上^[20]。用磷酸三丁酯萃取法,从裂变产物中分离 U²³³ 和钍时,在最后阶段可用离子交换法自有机相中反萃取所得的水溶液中吸收和提取 U²³³。格雷斯(Gresky)^[12]把这些含 U²³³ 溶液通过下列几个离子交换柱: 1. 装有硅胶的柱,以便除去痕量 Pa²³³, Nb 和 Zr; 2. 装有阳离子交换树脂的小柱,以便吸附痕量钍和腐蚀产物; 3. 装有离子交换树脂的大柱,在柱中吸附 U²³³, 并且进一步纯化。

当树脂吸附了相当量的 U²³³ 以后,用醋酸铵和醋酸溶液淋洗,得到醋酸铀酰,再转化为其他所需要的化合物。

近来有人应用具有较好的辐射稳定性能的无机离子交换剂进行铀的回收及裂变产物的分离的研究。盖尔(I. J. Gal)及盖尔(O. S. Gal)^[24]研究了磷酸钍和磷酸镤对铀和一些长寿命的裂变产物(Sr⁹⁰ + Y⁹⁰, Cs¹³⁷, Ce¹⁴⁴ + Pr¹⁴⁴, Ru¹⁰⁶ + Rh¹⁰⁶, Zr⁹⁵ + Nb⁹⁵)的离子交换作用。

铀在 pH 大于 1 的酸性溶液中,以铀酰离子的形式被磷酸镤和磷酸钍的柱所吸附。溶液经过柱的流速为 1 毫升/分/厘米²,或更慢些。铀酰离子吸附在柱的上部,生成黄色的色区,用 3N 或更浓一些的无机酸作淋洗剂,可把它洗脱,或者用磷酸三丁酯的 4N 硝酸饱和溶液作淋洗剂,也可得到良好的效果。

无载体的 Cs¹³⁷ 甚至在强酸性溶液中也很容易被吸附于铵型磷酸钍和磷酸镤中。例如:它在 3N HCl 溶液中定量地被磷酸钍和磷酸镤所吸附,同时用浓度达 6N HCl 溶液淋洗,也不能将它洗脱。但是用 5N NH₄Cl 溶液便可将它洗脱。Cs¹³⁷ 很牢固地吸附于磷酸盐交换剂上,较之很多多价裂变产物的吸附为强。

三价的 Ce¹⁴⁴ (Pr¹⁴⁴) 在稀盐酸溶液中 (pH 大于 1) 能被磷酸镤和磷酸钍所吸附,淋洗剂用 1N HCl 溶液,铈很容易与 Cs¹³⁷ 及 Sr⁹⁰ 分离开来,因为它不能被氯化铵溶液洗脱。

Sr⁹⁰ 和 Y⁹⁰ 亦可能从稀酸溶液中吸附于磷酸钍和磷酸镤的柱上,交换剂可以是铀型也可以是铵型。Sr⁹⁰ 和 Y⁹⁰ 可用二个方法从柱上分离:

1. 先用氯化铵溶液洗脱 Sr⁹⁰,再用盐酸洗脱 Y⁹⁰;
2. 或用不同浓度的盐酸也可成功地分别洗脱下来(Sr⁹⁰ 用 0.1 N HCl, Y⁹⁰ 用 1N HCl)。对 Ru¹⁰⁶, Zr⁹⁵ 及 Nb⁹⁵ 的研究,尚未获得定量的吸附的结果。

至于从含裂变产物的稀溶液中回收 U²³⁵ 或 U²³³ 时,可用磷酸镤交换柱进行吸附及用磷酸三丁酯作选择性淋洗剂。

磷酸镤和磷酸钍适用于从稀酸溶液中除去铀及一些裂变产物。在 pH 大于 1 时,这两种交换剂可定量地吸附铀酰离子和一价、二价及三价的裂变产物,并且可用它们来从高放射性的

溶液中富集和分离放射性同位素。

离子交换剂在核燃料回收和裂变产物的处理工作中有着重要的位置。但是在很多报告中都指出了有机高聚物在强辐射照射下受到破坏,因而在应用上受到了限制。为了解决这个困难,很多的研究工作又向着无机化合物方面发展,并且获得了一些初步的结果。

放射性废液的处理

放射性废液的主要来源有四^[25]: 1. 在铀加工厂中从铀矿提炼铀的过程中产生的废液; 2. 反应堆出来的废液、反应堆循环迴路的废液、冷却水、热室洗涤水等; 3. 同位素制备工场的废液; 4. 热铀处理工场的废液等。

此外,在同位素大量被应用于国民经济各部门后,同位素实验室出来的废液也不容忽视。虽然它们是属于低水平的,但是由于这些实验室往往在城市内或较接近居民住宅区,如不注意,也能直接妨害人民的健康。

在放射性废液处理中,离子交换法占有极其重要的地位。处理高水平的放射性废液时,由于现有的有机离子交换树脂的辐射稳定性不良,不宜采用。天然的无机离子交换剂在目前成为最好的吸附材料,这些吸附材料就是土壤和一些硅酸盐矿物。早在一百多年前,英国科学家发现了土壤具有离子交换性能。后来有些科学家在研究土壤的同时,也研究过阳离子在土壤中的交换作用,其后苏联科学家盖德洛茨(Гедройц)院士^[26]创立了土壤中离子交换的严整学说。

目前利用土壤吸附作用来处理强放射性废液的方法实际上已被采用,各国科学家在这个问题上已做了不少工作^[27-36]。从1953年开始,美国勃罗克海文实验室已进行了这项研究工作^[25],利用一种天然的硅酸盐类——蒙脱土来处理强放射性废液,其方法为先将蒙脱土吸附了放射性物质后,在1000℃高温下灼烧,使放射性物质固定在土里。蒙脱土能吸附放射性物质是因为它具有可交换的碱金属离子,通常其交换容量约为1毫克当量/克。

此外,各国利用了各种天然离子交换剂作为吸附材料,而这些材料都是属于硅酸盐类的。例如:美国橡树岭用地下层土壤页岩,英国哈威尔用硅酸盐的盐基性土壤,法国用低绿砂和各种玻璃原料或合成云母,加拿大用霞石正长岩等。

在美国和加拿大直接利用土地处理法处理放射废液^[29-32,36]。例如:在美国汉福特^[25,29]利用了该地的地理条件进行土地处理法。在汉福特所选择的那块地是一块面积广阔的高地,距地下水水位100米,土壤中有较高的阳离子交换容量,并且,按目前估计,地下水从处理地点流入哥伦比亚河最少要经过五十年的时间。布劳恩(R. E. Brown)^[29]在1955年日内瓦和平利用原子能会议上作了有关的报告。

离子交换法在处理低水平的放射性废液时,常常和凝聚法一起构成一个处理的流程,即先用凝聚剂除去废液中的固体悬浮物,及吸附部分放射性物质后,将澄清溶液再通过树脂柱以除去溶液中的可溶性放射性离子。

美国实验室的结果,认为磺酸型聚苯乙烯强酸性阳离子交换树脂(Dowex-50; Amberite IR-120)对除去混合裂变产物的效果较好。苏联采用磺化煤和KV-2。要除去阴离子或阴离子络合物的放射性杂质时,可用阴离子交换树脂(苏联ЭДЭ-10等)。单独采用阳离子交换树脂,其除去裂变产物的去污系数为4—15,如果使用阴阳离子混合树脂床,去污系数可达 10^3 — 10^4 。

苏联提出的处理方案是分为三个步骤:

1. 化学凝聚——加入硫酸高铁(100毫克/升)再加入氢氧化钠,调节溶液的pH至10,搅

拌混合,沉淀,用砂砾过滤。

2. 离子交换——将过滤后的澄清溶液通入交换柱。交换柱有两个:一个柱装阳离子交换树脂(磺化煤),另一柱装阴离子交换树脂。当溶液中放射性离子被树脂吸附后,再用淋洗剂洗脱,淋洗液已浓集了放射性。

3. 蒸发——为了进一步将以上所得的溶液浓缩,进行蒸发操作,经蒸发浓缩后的放射性物质送至贮存池中贮存(见图3)。

离子交换法处理低水平溶液时,溶液中的含盐量应很少,因为离子交换树脂对非放射性的离子同样进行吸附。

有机离子交换树脂,如前所述,它的缺点是辐射稳定性较差,当浓集了放射性离子后,其交换性能往往被破坏。同时使用后必须经过再生,反复使用才能合算,因而人们又从无机离子交换剂方面着想,特别是廉价的粘土或天然矿物(蛭石)。粘土可有1毫克当量/克的交换容量,但过滤性能不好,必须加工处理,制成小条^[28]方可应用。蛭石的交换容量有高达1.34—1.46毫克当量/克,有钠盐存在时,蛭石对Cs和Sr离子有较高的特效性,从实验的结果^[29]看来,蛭石对于Sr和Cs的吸附比有机交换树脂还好。当这些廉价的天然交换剂吸附了放射性物质后,直接拿去处理,不再生,不反复使用,仍是经济合算的。

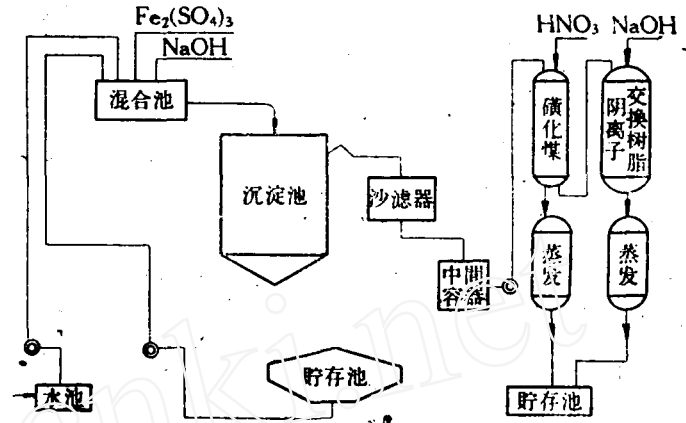


图3 苏联提出的放射性处理方案原理图

此外,在处理放射性废液时,有利用阴离子半透膜的^[28,43],将裂变产物的硝酸溶液中的硝酸除去,借以降低溶液的酸度时,可使用带有阴离子交换树脂的半透膜(Permaplex A-10)的电解池,如图4。

关于实验室放射性废液的去污,苏联鲍尔夏科夫(K. A. Большаков)等^[60]设计了一个中间工厂,他们根据了各种实验室污染的不同,把废液分为三类:

1. 化学和物理实验室的废液;
2. 生物物理实验室的废液;
3. 特殊洗涤间的废液。

在他们的文章中,附表说明了这三类废液的组成有显著的不同。在处理这些实验室出来的废液,还是以离子交换法为基本方法。但在整个流程中,还是综合使用各种方法。用离子交换法部分把整个操作分成两个阶段。在第一个阶段中先除去非放射性盐类,这样大大地提高了第二阶段的去污效能。这个方法去污系数达到 10^4-10^5 。阳离子交换树脂用KV-2,阴离子交换树脂用AH-2Φ。

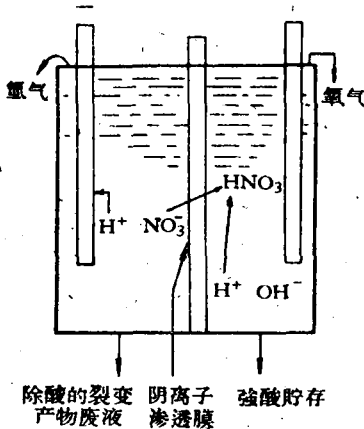


图4 带阴离子交换树脂半透膜的电解池

除酸的裂变产物废液 阴离子渗透膜 强酸贮存

在原子能化学研究上的应用

离子交换剂作为原子能化学上的重要研究工具之一,已为发表过的许多文献所证实。它被广泛地用于铀钚水法冶金中,用来分离个别稀土元素和超铀元素,以及从裂变产物中分离出

个别的放射性同位素,并且利用它来进行放射性元素分析工作等等。

克拉斯(Kraus)和南森(Nelson)^[38]曾详细地研究了阴离子交换树脂在处理裂变产物方面的应用,他们认为很多金属离子在溶液中能生成带阴电荷的络合物,而这些络合物能被阴离子交换树脂强烈地吸附。在处理裂变产物工作中,他们把阴离子交换树脂的用途分为三方面:

1. 裂变产物的研究; 2. 裂变产物的分析化学问题; 3. 大量提取和分离。

在研究和分析工作上,树脂的应用已不成问题了。但是要进一步应用到处理强放射性物质时,还有很多问题。至于在中等放射性水平的范围内应用时,它还是稳定的。在他们的文章中谈到:美国橡树岭实验室,已对阴离子交换树脂对各种金属的吸附性能作了系统的研究。曾在许多不同的介质中研究其吸附性能,特别在盐酸溶液中的研究,可说是相当透彻的了。他们研究的结论是:周期表上各元素的阴离子交换性能,大致可分为三类:

1. 在任何浓度的盐酸溶液中,很多元素不被吸附,属于这一类的有碱金属、碱土金属、第三族副组(Y至Ac)的大多数元素。Al(III), Ni(II)及Th(IV)也属于这一类不能被吸附的元素。

2. 很多元素当盐酸溶液浓度增加时,吸附作用也增加,并且只有在高浓度的盐酸溶液中才有良好的吸附作用,其中一些元素有吸附的最大值。

3. 只有大多数位于周期表中央的一些元素,当盐酸浓度增加时,吸附作用降低,吸附的最小值是在1至12M HCl范围内显示出来,属于这一类的有第2和第3周期的过渡元素和Cu(II), Te(III), Te(VII)及Re(VII),此外还有Sn(II)及Bi(III)等。

在卡拉斯及南森这篇评述性的文章中介绍了他们在橡树岭实验室1955年前在阴离子交换树脂方面所做的工作,同时还介绍了其他实验室所做的类似的工作,文中介绍了不少有关的文献可供参考,这里不拟赘述。

离子交换树脂在稀土元素分离及研究方面,也有广泛的应用。现在稀土元素化学及其化学工业,随着原子能事业的发展而发展起来了,一方面,由于重元素分裂后,产生相当数量的稀土元素;另一方面,由于某些稀土元素具有特殊原子核性质,如Sm, Eu, Gd和Dy对热中子有很高的吸收截面,有可能用于反应堆的控制上,作为吸收中子材料;或者,它们作为燃烧毒物,应从核燃料中除去。稀土族中有些元素,如Ce和Y有较低的中子截面,此外,还有一些稀土元素的氧化物和硫化物有优越的高温性能。在原子能工业上,这都是很重要的^[39]。1947年斯佩丁(Spedding)等^[40]利用离子交换树脂(Amberite IR-1)分离出微量的及常量的铈(III)及钇(III)。他们用酸型树脂吸附了稀土元素后,继以柠檬酸铵的混合溶液淋洗。实验结果说明:若能小心控制柠檬酸盐的pH值,柱的长度及最初溶液的组分等,可得到良好的分离效果。他们曾用此法分离了钆及镨。在最适宜的条件下,将含有等量钆和镨的溶液,流经树脂柱,可得到22%光谱纯的钆,用离子交换法是有可能回收常量的光谱纯的稀土元素的。

1949年斯佩丁^[41,42]评述了稀土元素的分离及获得高纯度稀土金属的方法。

在很多的文献中指出:离子交换法成功地应用于稀土元素的分离,大多数的分离方法都是将混合离子的稀酸溶液从阳离子交换树脂床的上部流入柱中,树脂将离子吸附后,再以柠檬酸铵^[43,46],乳酸铵^[46-49],乙二胺四乙酸,α-羟基异丁酸铵^[50]或其他络合剂作为个别元素的选择性淋洗剂。

镉系与镧系元素一样,同样可用上述的淋洗剂从Dowex-50阳离子交换树脂床洗脱。海德(Hyde)^[52]等用不同浓度的盐酸作淋洗剂;塞尔斯格(Surlisgr)和乔宾(Choppin)^[51]用硫氰酸铵作淋洗剂进行了详细的研究。

其后,关于利用离子交换树脂研究希土元素的工作很多,由于它不是唯一的方法,故常常和其他方法配合起来使用。这样,对希土元素的分离效果,往往比较满意。这些工作还在继续发展中。1958年庫姆侯茲(Krumholz)等^[59]报告了在巴西所做的希土分离工作,就是采取了由各种方法组成的综合法。此外,日本木村^[53]用放射化学分析法测定放射性微尘时,也采用了其他化学方法和离子交换法分离放射性元素。

在原子能工业上,作为堆用材料的锆及锆合金具有三个重要的特性^[19]:

1. 热中子吸收截面很低; 2. 在高温下有良好的机械强度; 3. 对在反应堆中的水及液态金属冷却剂有抗腐蚀性。

因此,它可作核燃料的包套材料、堆结构材料和冷却剂管道的衬里。

但是锆在矿物中常与铪伴生,铪却具有很高的中子截面。它的存在,对锆的使用是不利的,必须从锆中把铪分离出来。

关于锆与铪的分离,已发表了很多文章^[54]。斯提特(Street)和西博格(Seaborg)^[55]用Dowex-50阳离子交换树脂吸附锆和铪后,用6M HCl溶液淋洗,使之分层,克拉斯(Kraus)和莫耳(Moore)^[56]在强碱型阴离子交换树脂上分离锆和铪的草酸盐或氟络合物。胡弗曼(Huffman)和利里(Lilly)^[57]从Amberite IRA-400强碱性阳离子交换树脂柱上,用0.2M HCl和0.1M HF溶液淋洗,分离锆和铪的氟络合物。紐汉姆(Newham)^[58]用3—6M HCl溶液在阳离子交换树脂上分离锆和铪。本奈迪特(Benedict)等^[59]用Dowex-50树脂柱吸附锆和铪,然后用0.45M硝酸和0.091M柠檬酸混合溶液作淋洗剂,首先洗脱的是铪,其后是锆。

1959年苏联专家辛赫維恩(И. И. Сенхвин)在中国所作的报告中^[5]指出:先将锆和铪变成氟氧化物,吸附在磺化聚苯乙烯树脂上,用1N H₂SO₄溶液淋洗,利用其络合常数不同而分离,硫酸铪先被洗脱,据他们的经验,认为这个方法效果很好。

日本名古屋工业技术试验所^[61]研究了以硫氰酸铵及盐酸为淋洗液,从阴离子交换树脂柱上分离锆和铪。试验结果认为,以0.26M的盐酸及0.052M的硫氰酸铵作淋洗剂,分离锆和铪最好。

如上所述,由于有机聚合体的耐高温耐辐射的性能不好,因而近年来人们从无机交换剂方面从事了一些工作,除了前面说过的磷酸锆^[16,24,62,69]和磷酸铪^[21,69]外,还有钨酸锆^[63],磷钨酸锆^[69],磷钼酸铵^[64,65], ZrO₂, ThO₂, TiO₂及WO₃等的水合氧化物^[63,67],钼酸锆,以及锆的硫化物、草酸盐、铬酸盐、碳酸盐、砷酸盐等^[70]。

1958年在日内瓦第二届和平利用原子能会议上,恩弗拉特^[68]作了合成无机离子交换剂及其在原子能方面的应用的报告,无机离子交换剂在原子能化学方面的研究工作,还在继续发展中。

結 論

综上所述,离子交换剂在原子能事业上应用很广泛而又很重要。对处理放射性物质来说,离子交换法是一个简便的分离方法,又是一个有效的研究工具。但是,从各国科学家的工作中和评述中,又说明了目前所采用的有机离子交换树脂,在性能上还有不少缺点,因而在应用上受到了很大的限制,特别是在强辐射和高温的情况下,如何才能使树脂不被破坏,是值得进一步深入研究的。在矿浆中直接提取铀时,如何制备颗粒大而又具有良好的机械耐磨性能的树脂,以及如何进行离子交换的连续化操作等问题,也是值得研究的。至于在处理大量放射性废液时,看来应向寻求交换容量较高,而又能就地取得的廉价的天然交换剂(特别是一些硅酸盐土壤)方面发展。当然,在天然交换剂的使用的同时,也不排除合成树脂在废液处理上的应用。预计离子交换剂及其应用今后将有更大的发展。

笔者知識有限,搜集的資料还不够广泛,恐不能包括离子交换剂在原子能方面的应用的全部工作。文中錯漏之处,在所难免,希予指正。

参 考 文 献

- [1] 喀布契柯夫: 离子交换剂及其应用 (1954) (科学出版社)。
- [2] 何炳林: 化学通报 5,4 (1957), 离子交换树脂的介紹。
- [3] K. B. 契莫托夫主編: 离子交换剂的理論与实际应用 (1958) (科学出版社)。
- [4] Salmon and Hale: Ion Exchange A Laboratory Manual, (1959) (London Butterworths Scientific Publications)。
- [5] И. И. Сенхвин: 离子交换及其应用, 化学通报, 6, 6—8 (1959)。
- [6] Ion-exchange and Its Application (Papers read at the Conference in the William Beveridge Hall, London univ.) (1955)。
- [7] 吕犹龙: 化学世界, 12, 6, 253—58, (1957), 一些离子交换剂的类型, 牌号及性质。
- [8] R. Kunin: Ion Exchange Resins, 2nd ed (1958)。
- [9] R. F. Hollis and C. K. McArthur: The Resin-In-Pulp Process for Recovery of Uranium. 1955 年日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 526 号报告 (美国)。
- [10] R. Kunin and A. Preuss: *Ind. Eng. Chem.* 48, 30 A (1956)。
- [11] G. Marvin et al.: Recovery of uranium from Its Ores. 1955 年日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 519 号报告 (美国)。
- [12] Jagdish Shankar. et al.: Anion Exchange Process for the Recovery of uranium from Carbonate Leach Solutions, 1955 年日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 871 号报告 (印度)。
- [13] 何炳林, 錢家宝: 化学学报, 25, 6, 360, (1959)。
- [14] Belchem: A Guide to Nuclear Energy, (1958) (London, Sir Isaac Pitman and Sons, Ltd)。
- [15] O. E. Ferguson et al.: The Chemical Processing of Aqueous Homogeneous Reactor Fuel. 1955 年日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 551 号报告 (美国)。
- [16] C. B. Amphlett et al.: *J. Inorg.-Nucl. Chem.* 6, 220, (1958)。
- [17] C. B. Amphlett et al.: *J. Inorg.-Nucl. Chem.* 6, 236 (1958)。
- [18] J. Hure et al.: Investigation of Some Mineral Exchangers which are usable in High Temperature Water, 1958 年日内瓦第二届国际和平利用原子能会议, 第 1155 号报告 (法国)。
- [19] S. Lawroski: Surey of Separations Process. 1955 年日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 823 号报告 (美国)。
- [20] B. Goldschmidt et al.: Solvent Extraction of Plutonium from Uranium Irradiated in Atomic Piles 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 349 号报告 (法国)。
- [21] A. T. Gresky: Solvent Extraction Separation of U^{238} and Thorium from Fission Products by means of Tri butyl Phosphate, 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 540 号报告 (美国)。
- [22] A. Chesne and P. Regnaut: Method for Separation of uranium—233 from Thorium Irradiated in Atomic Piles, 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 350 号报告 (法国)。
- [23] K. A. Kraus and G. E. Moore: *J. Amer. Chem. Soc.* T2—4293 (1950)。
- [24] I. J. Gal and O. S. Gal: The Ion Exchange of uranium and Some Fission Products on Titanium and Zirconium Phosphates。
- [25] 王凤祥: 原子能科学技术 2. 88 (1959), 放射性废液淨化和处理問題。
- [26] E. A. Матерова, В. И. Парамонова: 离子交换剂的物理化学特性, 見載于文献 [3]。
- [27] C. R. Anderson and C. A. Rohrman: The Design and Operation of High level Waste Facilities, 1955 年日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 552 号报告 (美国)。
- [28] L. P. Hatch et al.: Processes for High Level Radioactive Waste Disposal 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 553 号报告 (美国)。
- [29] R. E. Brown et al.: Disposal of Liquid Wastes to the Ground, 1955 年, 日内瓦和平利用原子能会议, 第 565 号报告 (美国)。
- [30] C. H. Mawson: Waste Disposal of Nuclear Wastes 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 12 号报告 (加拿大)。
- [31] C. V. Theis: Problems of Gound Disposal of Nuclear Wastes, 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 564 号报告 (美国)。
- [32] E. G. Struxness et al.: Disposal of High Level Radioactive Liquid Wastes in Terrestrial pits. 1955 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 554 号报告 (美国)。
- [33] H. C. Thomas: Some Fund a Mental Problems in the Fixation of Radioisotopes in Solids. 1958 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 2441 号报告 (美国)。
- [34] E. G. Struxness and J. O. Blomeke: Multipurpose-processing and Ultimate Disposal of Radioactive Wastes 1958 年, 日内瓦国际和平利用原子能会议, 第 1073 号报告 (美国)。
- [35] P. Dejonghe et al.: Treatment of Radioactive Effluents at the Mol Laboratories 1958 年, 日内瓦国际和平利

- 用原子能會議,第 1676 号报告(比利时).
- [36] R. E. Brown et al.: Experience in the Disposal of Radioactive Wastes to the Ground of Two Production Sites, 1958 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 1767 号报告(美国).
- [37] E. Glueckauf and T. V. Healy: Chemical Processing of Fission Product Solutions. 1955 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 415 号报告(英国).
- [38] K. A. Kraus and F. Nelson: Anion Exchange Studies of the Fission Products. 1955 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 837 号报告(美国).
- [39] P. Krumbholz et al.: Brazilian Practice in the Separation of Rare Earths. 1958 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 2491 号报告(巴西).
- [40] O. E. Smith: Inorganic Chromatography (1953), 中譯本(1960).
F. H. Spedding, et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2786—92 (1947); **69**, 2786—92 (1947); **69**, 2812—13 (1947); **70**, 1671—2 (1948).
- [41] F. H. Spedding Discuss. Faraday Soc. **7**, 214 (1949).
- [42] F. H. Spedding and Powell E. in Ion Exchange Technology (Edited by Nachod and Seibert) (1956).
- [43] B. H. Kettle and G. E. Boyd: *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2800 (1947).
- [44] S. G. Thompson et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2798 (1950).
- [45] K. Streetgr, et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4832 (1950).
- [46] S. G. Thompson, et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6229 (1954).
- [47] R. A. Glass: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 807 (1955).
- [48] L. Wish et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3444 (1954).
- [49] S. W. Mayet and E. C. Freiling: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5047 (1953).
- [50] G. R. Choppin et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 66, (1956).
- [51] J. P. Surlgr and G. R. Choppin: *J. Inorg. Chem.* **4**, 62—63 (1957).
- [52] Earl. K. Hyde: Radiochemical Separations Methods for the Actinide Elements. 1955 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 728 号报告(美国).
- [53] K. Kimura: Radiochemical Analysis of Radio active Dusts, 1955 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 1058 号报告(日本).
- [54] E. Lederer and M. Lederer: 色层法(1957)(中譯本).
- [55] K. Street Jr. and G. T. Seaborg: *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 4268 (1948).
- [56] K. A. Kraus, and G. E. Moore: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3855 (1949).
- [57] E. H. Hoffman and R. C. Lilly: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 4147 (1949).
- [58] I. E. Newnham: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5899 (1951).
- [59] J. T. Benedict et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2036 (1954).
- [60] K. A. Bolshakov et al.: Pilotplant for Decontaminating Laboratory Liquid Wastes 1958 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 2025 号报告(苏联).
- [61] 日本名古屋工业技术試驗所报告 71, 64—68 (1958). 譯文見載于离子交换冶炼参考資料 [13], 有色金屬研究院(1959. 9).
- [62] K. A. Kraus and H. O. Phillips: *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 694 (1956).
- [63] K. A. Kraus et al.: *Nature Lond.* **177**, 1128 (1956).
- [64] Buchwald H. and Thistlethwaite W. P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 341 (1958).
- [65] J. van R. Smit: *Nature Lomnt* **181**, 1530 (1958).
- [66] K. A. Kraus et al.: Ion Exchange properties of Hydrrous oxides 1958 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 1832 号报告(美国).
- [67] C. B. Amphlett et al.: *J. Inorg-Nucl. Chem.* **6**, 220 (1958).
- [68] C. B. Amphlett Synthetic: Inorganic Ion Exchangers and Their Applications in Atomic Energy 1958 年,日内瓦国际和平利用原子能會議,第 271 号报告(美国).
- [69] 黎崇英, 伍嫺娟: 无机离子交换剂的合成及性能测定——Γ磷酸鋁, 磷酸鈦及磷酸鋁(1960 年)(未发表).
- [70] C. E. Бреслер, Ю. Д. Сяночкин, А. Н. Егоров и Д. А. Пёрутов: *Радиохилия*, **1**, 5, 507 (1959).