

一种适合于处理放射性元素的 阴离子交换树脂

林漳基 胡怀忠 王家驹 邓定机 陈耀中

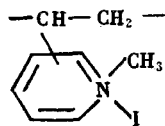
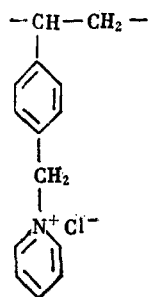
在强辐照场中以离子交换法处理放射性核素对树脂的辐照稳定性和动力学性能有更高的要求。

在对若干国产阴离子交换树脂进行筛选的基础上，本文着重比较了201×4和2606两种树脂的选择性、辐照-化学稳定性和动力学性能。结果表明，二者的选择性相近，而其它性能2606树脂优于201×4树脂。通过分离、纯化铯的实验工作，表明2606树脂确是一种适于处理放射性核素的阴离子交换树脂。本文给出了上述试验结果，并指出了一些可能的应用方面。

离子交换法在原子能科学和工业发展中，作为一种分离手段占有重要地位。一般说来，阳离子交换树脂具有比阴离子交换树脂更好的耐辐照和动力学性能，而阴离子交换树脂通常则具有比阳离子交换树脂更好的选择性。

从六十年代初开始，随着我国原子能事业的迅速发展，在我们实验室中开展了离子交换分离放射性元素的基础和工艺研究工作。与此同时，我们开始寻找各种适于放射性元素分离的国产离子交换树脂，其中包括具有较好辐照稳定性和动力学性能的阴离子交换树脂。

据当时文献^[1,2]报道，除了通用的三甲胺型树脂外，有一种含吡啶基团的树脂，它在动力学性能和辐照稳定性上均优于三甲胺树脂。但具体结构和合成方法未见报道。为此，我们开始了国产吡啶型树脂的筛选工作。初步研究结果表明^[3]：如下左图结构的吡啶型树脂，虽辐照稳定性优于三甲胺型树脂，但其动力学性能(交换速度)不如三甲胺型树脂。因此，在以三甲胺型树脂进行应用研究的同时，我们又委托中国科学院化学研究所合成另一种结构(见下右图)的吡啶型树脂。



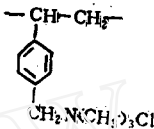
经过筛选表明，其中代号为2606的树脂(含苯乙烯6%、乙烯吡啶60%，其余为苯乙烯)，具有最佳性能。它不但具有与三甲胺型树脂相似的选择性，而在耐辐照和动力学

性能方面都比三甲胺型树脂好。

本文报道该吡啶型树脂与三甲胺型树脂的比较结果。

实 验 部 分

材料和试剂 树脂 201×4 树脂原为氯型, 2606 树脂原为碘型。使用前均转化为硝酸根型、风干、筛出 0.2~0.3 毫米直径部分备用。其某些性能如下:

树脂代号	结 构	总 交 换 容 量		说 明
		毫克当量/克(干)	毫克当量/毫升(湿)	
201×4		3.56	1.37	以 4% 苯二乙烯交联的凝胶树脂
2606		3.36	1.08	前已有说明, 为一种多孔性树脂

201×4 树脂由天津有机合成厂实验室合成;

2606 树脂由中国科学院化学研究所合成;

⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 指示剂 放化纯 硝酸溶液。原为草酸溶液, 在电炉上蒸干分解草酸后, 以 7 N HNO₃ 溶解。

¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh 指示剂 放化纯, 硝酸溶液。

²³⁹Pu 溶液 纯 PuO₂ 溶解后经阴离子交换纯化。四价铀系先以氨基磺酸亚铁还原后, 用亚硝酸钠氧化制得。

硝酸和其它化学试剂 均为二级试剂。

铀为天然铀。

结 果 和 讨 论

一、树脂的选择性 在相同吸附条件下, 树脂痕量吸附的分配系数 K_D 正比于交换反应平衡常数^[3]。因此, 可用分配系数作为树脂对不同元素(离子)吸附倾向(选择性)的度量。

准确称取约 0.100 毫克风干硝酸根型树脂, 置于 5 毫升磨口锥形瓶中, 加入 2.5 毫升含有待测分配系数的放射性核素(示踪量)的 7 N 硝酸溶液, 在室温(30°C)下振荡平衡两天。取样测平衡前后溶液相的放射性, 由下式计算分配系数 K_D :

$$K_D = \frac{(C_0 - C) \times 2.5}{C \cdot g}$$

式中, C_0 、 C 分别为平衡前后水相放射性核素的放射性比度; g 为树脂干重(克)。

表 1 列出两种树脂对铀(IV)、铀(VI)⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 和 ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh 的分配系数值。

对两种树脂说来, 相应的分配系数值无重大的不同, 二者有相似的选择性。

表 1 若干元素的分配系数(K_D)值
温度 30°C、介质 7 N HNO₃，平衡时间 二天。

树脂 \ 核 素	²³⁹ Pu (IV)	U (VI)	¹⁰⁶ Ru- ¹⁰⁶ Rh	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb
201×4	2,600	11.5	5.7	7.6
2606	2,800	10.8	9.2	10.6

二、树脂的辐照与化学稳定性 树脂的辐照降解是应用树脂于处理放射性元素（特别是在较强的辐照场中）时所应特别关注的问题。在氧化性的矿酸（如常用的硝酸）介质中进行离子交换过程，可能造成树脂的化学降解，也必须予以注意。

经钴-60 γ -源辐照至 5×10^8 拉德剂量后，201×4 树脂变为深褐色，浸泡于水中则溶胀而明显胶化，装柱后阻力明显增加；2606 树脂除颜色加深外，外观几无变化。测定了辐照后树脂的交换容量、含水量和失重百分率。从表 2 给出的结果看，201×4 树脂降解严重，而 2606 树脂的变化要小得多。虽然，未辐照时 201×4 的交换容量比 2606 的还稍大些（见前面对树脂性能的说明表），但经 5×10^8 拉德辐照后，相当于原 1 克树脂的容量，2606 的比 201×4 的要大约 65%。树脂的含水量反映了树脂的溶胀性。辐照后 201×4 树脂的含水量显著增高，表明其交联已受到辐解的极大破坏，2606 树脂则几乎无变化。

就在硝酸中的化学稳定性来说，2606 树脂也比 201×4 要好。表 3 列出对比结果。

表 2 辐照后树脂容量的变化
⁶⁰Co γ -辐照剂量： 5×10^8 拉德（剂量率 166 拉德/秒）

树脂代号	总交换容量，毫克当量/克树脂			含水量，%			树脂失重，%	原 1 克树脂的剩余容量，毫克当量
	辐照前	辐照后	损失，%	辐照前	辐照后	变化，%		
201×4	3.56	2.11	40.7	49.3	76.2	+54.5	20.5	1.68
2606	3.36	2.86	14.8	58.7	57.8	-1.6	3.1	2.77

在 50°C 下经 7.5 N HNO₃ 浸泡二星期后，201×4 树脂的总交换容量有显著下降，强硷交换容量的变化则更为明显。2606 树脂容量还有所增加，特别是弱硷容量，这与某些树脂在低剂量辐照下交换容量（主要是弱硷容量）增加的情况相仿^[4]。

综上，就辐照和化学稳定性而论，2606 树脂明显优于 201×4 树脂。

三、树脂的动力学性能 用同样尺寸的树脂柱，分别装入 201×4 和 2606 树脂。在加入小体积的 ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh 指示剂（强度约为 7×10^5 计数/分）的 7 N HNO₃ 溶液后，在相同流速下，以 7 N HNO₃ 淋洗钉。据流出液的放射性强度作出淋洗曲线（图 1）。

从图 1 看出，两条曲线的峰位相近（这表明两种树脂对钉的体积分配系数相近），然而，两条曲线的陡峭程度差别极大。2606 柱的淋洗曲线峰高而窄，约 3 柱体积（柱体积为 2.9 毫升）淋洗液即可定量洗下钉；201×4 柱的淋洗曲线峰低而宽平，淋洗 9 柱体积尚未完全将钉洗下。这表明 2606 树脂的动力学性能也优于 201×4 树脂。

四、应用于分离纯化铀的效果比较 上面的结果表明，2606 树脂的选择性与 201×4

树脂相近，而在辐照稳定性、化学稳定性和动力学性能上，前者远优于后者。因此，用2606树脂于处理放射性元素，很可能获得更满意的结果。我们以分离、纯化铀为例来加以验证。

1) 树脂的铀容量 测定了两种树脂的饱和铀容量和穿透容量，测定条件及结果见表4。

就饱和铀容量而言，两种树脂相近；而穿透容量，2606树脂的显然比201×4的高。这也说明2606树脂有着较好的动力学性能。

2) 分离纯化结果的比较 表5列出在相近的试验条件下，两种树脂对分离纯化铀-239的效果的数据。

虽然两种树脂对铀、钍、钍、铈、钍、钍等元素的选择性相近(见表1)，但经一次阴离子交换循环，2606树脂柱给出的铀的浓缩因数、铀收率和与钍及裂片元素的分离都比201×4柱的要好些。这显然都与前者有较好的动力学性能有关。例如，淋洗铀时，2606树脂所需的淋洗体积比201×4树脂所需的为小，因而产品浓度高、浓缩因数大。

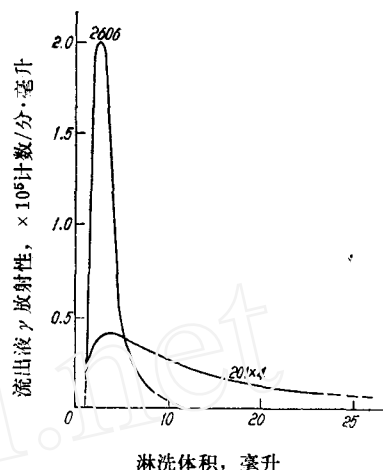


图1 铀的淋洗曲线
柱径5.4毫米，柱高13厘米，树脂粒度0.2~0.3毫米，7N HNO₃淋洗，50±1℃，流速10毫升/分·厘米²(加入¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh强度7×10⁵计数/分)。

表3 树脂在硝酸中的稳定性
在7.5N HNO₃中，50℃下浸泡2星期。

树脂代号	强硷交换容量*			弱硷交换容量*		总交换容量*		
	浸泡前	浸泡后	损失, %	浸泡前	浸泡后	浸泡前	浸泡后	损失, %
201×4	3.42	2.26	33.9	0.19	0.86	3.61	3.12	13.6
2606	2.52	2.64	-5.6	0.97	1.23	3.47	3.87	-11.5

* 单位均为 毫克当量/克干树脂。

表4 两种树脂的铀容量
温度50℃(测饱和容量为30℃)，树脂粒度0.2~0.3毫米。

树脂代号	饱和铀容量*	1% 穿透时的铀容量**	50%穿透时的铀容量**
	毫克铀/毫升树脂		
201×4	101	61	69
2606	103	79	90

* 用φ4×120毫米玻璃柱测定，连续通以含铀1.3毫克/毫升的7N HNO₃溶液，直至流出液中铀浓度等于进料浓度。解吸，测定树脂上吸附的铀。

** 树脂层高201×4 60厘米，2606 68厘米；进料液：1.3毫克铀/毫升-7N HNO₃；流速10毫升/分·厘米²。

此外，还观察到经多次吸附-解吸循环后，201×4柱的阻力显著加大，而2606树脂柱则无甚变化。此时，辐照剂量估计不到10⁶拉德，树脂不会因降解而降低实际的交联度，即溶胀性不会有太大变化。阻力的增大，意味着树脂在多次吸附-解吸循环中，反复

经历收缩和膨胀过程而引起了颗粒的破碎。由此推断, 201×4 树脂的机械强度也不及 2606 树脂。

表 5 两种树脂用于铀的分离-纯化的效果

2606 柱 高 68 厘米, 柱径 8 厘米。201×4 柱 高 62 厘米, 柱径 5 厘米。树脂粒度 0.2~0.3 毫米, 进料液酸度 7 N HNO₃。洗涤剂 7 N HNO₃, 洗涤 40 柱体积。吸附及洗涤流速: 10 毫升/分·厘米²。铀淋洗流速: 201×4 1 毫升/分·厘米²。2606 2 毫升/分·厘米²。淋洗剂 0.35 N HNO₃, 柱温 50°C。

树脂	吸附进料液			树脂平均 吸附铀量, 毫克铀/毫升	铀产品		浓缩 因数	对铀的 分离 因数	铀收 率, %	对裂片去污因数			
	铀浓度, 克铀/升	Pu/U	进料铀 量, 克		铀浓度, 克铀/升	Pu/U				总 γ	Zr	Ni	Ru
2606	1.62	7.6	1.14	33.5	16.2	3,770	10	510	99.94	178	1.2×10^3	59	5.3×10^3
	1.62	7.6	1.14	33.5	16.3	3,470	10	450	98.98	135	2.6×10^3	39	3.0×10^3
201×4	1.31	7.9	0.39	31.5	8.43	2,100	6.4	266	99.3	32	1.0×10^3	18	8.5×10^3
	1.31	7.9	0.39	31.5	8.45	2,400	6.4	305	99.3	37	1.8×10^3	24	4.3×10^3

进料液总 γ 放射性强度 $\sim 10^{-6}$ 克镭当量/毫升。

结 论

一、2606 树脂与 201×4 树脂对铀、铀、铯、铷、钷等元素的吸附选择性相近, 而辐照-化学稳定性和动力学性能上, 2606 树脂明显优于 201×4 树脂。在经高达 5×10^8 拉德的 γ -辐照后, 2606 树脂容量损失小, 而溶胀性等物理性能无多大变化, 说明它适于用在较强的辐照场中处理放射性元素。

二、在分离纯化铀-239 的试验工作中, 进一步证实由于 2606 良好的物理-化学稳定性和动力学性能所带来的好处。它给出了对欲提取物质(铀)的高的收率和浓缩倍数、对杂质的良好的去污效果以及交换柱的良好的水力学性能(在反复使用中, 树脂层阻力无明显变化)。

三、由于 2606 树脂具有明显的优点, 特别是良好的辐照稳定性及动力学性能, 虽然我们只在分离铀-239 的工作中将之与原筛选出的性能较好的 201×4 树脂进行了有关效果的对比, 但相信它可以更广泛地用于其它处理放射性元素的场合, 如: 超铀元素的分离, 从辐照靶中分离铀-238 和镅, 以及工业放射性废水和反应堆水处理等方面。

林金海、蔡武峰、秦忠宪、罗嗣旺、阎维广等同志参加了应用部分的某些工作。

化学所朱秀昌、许蕙君、梁文忠等同志为合成本文的吡啶树脂研究了合成方法并提供了成品, 给出了交换容量数据, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. L. Ryan et al., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 60 (1959).
- [2] A. H. Greer et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 166 (1958).
- [3] 林漳基, 聚苯乙烯型三甲胺树脂与聚苯乙烯吡啶树脂的性能比较。Z.K.Y.Y.B.R 0069 (中国科学院原子能研究所, 1963).
- [4] M. G. Buck, DP-414 (1959).