

AR-01 树脂对铼的吸附和解吸行为

王晓龙, 俎建华, 韦悦周*

上海交通大学 核科学与工程学院 核能化工实验室, 上海 200240

摘要: ^{99}Tc 是核电站运行过程中产生的裂变产物之一,是一种具有较高裂变产额的长寿命放射性核素,易在环境中迁移,因此高放废液中铼的分离对于核废料后处理具有重要意义。以铼模拟锝,通过静态实验和动态实验研究了 AR-01 树脂对铼的吸附和解吸行为,主要考察了温度、酸度、时间等因素对 AR-01 树脂吸附性能的影响,并通过还原解吸法探讨解吸条件。结果表明:AR-01 树脂吸附铼的反应为放热反应,酸度提高,吸附效率降低,在流速 1.0 mL/min 下,树脂的动态饱和吸附容量达到 105 mg/g,解吸剂中加入还原剂 SnCl_2 提高了解吸效率,树脂具备很好的重复利用性。以上结果为 AR-01 树脂应用于高放废液中铼的吸附分离提供了参考。

关键词: AR-01 树脂;吸附;还原解吸;铼;锝

中图分类号: TQ425.9;O647.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)04-0205-05

doi: 10.7538/hhx.YX.2014.2013078

Adsorption and Elution Behavior of Rhenium Using a Porous Silica-Based Anion Exchanger

WANG Xiao-long, ZU Jian-hua, WEI Yue-zhou*

Nuclear Chemical Engineering Laboratory, School of Nuclear Science and Engineering,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: ^{99}Tc is one of the fission products from nuclear power plant, it is a long-lived radio-nuclide with a relatively high fission yield. The separation of technetium from high level liquid waste (HLLW) plays an important role in the nuclear waste reprocessing. In this article, rhenium was selected as the simulating nuclide of technetium. The adsorption and elution behavior of rhenium(VII) with a porous silica-based anion exchanger AR-01 resin were investigated. The influence of temperature, acid concentration and the equilibrium time on the adsorption were studied. Reductive elution was also studied. The results show that the adsorption is exothermic with fast kinetics, increasing the acid concentration will reduce the adsorption. The dynamic adsorption capacity at flow rate of 1.0 mL/min is 105 mg/g. The addition of SnCl_2 to elute solution can improve the efficiency of elution significantly. The resin also has satisfying regeneration property. The research offers reference to study the application of AR-01 resin for the separation of technetium from HLLW.

Key words: AR-01 resin; adsorption; reductive elution; rhenium; technetium

收稿日期:2013-12-07;修订日期:2014-01-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(91226111,91026019,91126006)

作者简介:王晓龙(1990—),男,河南洛阳新安人,硕士研究生,核科学与工程专业

* 通信联系人:韦悦周(1962—),男,广西南宁人,博士,教授,博士生导师,核化学工程专业,E-mail: yzwei@sjtu.edu.cn

核电站运行过程中会产生核废料,其中 ^{99}Tc 和次锕系元素的存在是决定其长期潜在放射性危害的关键因素。 ^{99}Tc 的半衰期为 21 万年,具备较高的裂变产额,锝在高放废液中主要以高锝酸根形式存在,易在环境中迁移,且具有较强的氧化性,将其从高放废液中分离出来对于高放废液的处理具有重要意义^[1]。铯和锶具有相似的化学性质,研究表明,阴离子交换树脂对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的吸附行为非常相似^[2],研究从溶液中分离铯的方法可为从高放废液中分离锶提供参考。另一方面,铯是一种具有高熔点、高硬度和耐腐蚀等性质的稀有金属,在冶金、化工、航空航天以及国防科技等领域具有非常重要的用途。但是,自然界中铯的含量非常低,而且主要与辉钼矿伴生,没有独立的矿物^[3]。近年来铯的需求量不断上升,铯的提取和回收成为一个热门的研究方向。目前提取铯的主要方法有沉淀法、萃取法、离子交换法等,其中离子交换法由于工艺简单、经济高效和对环境的危害较小,近年来受到越来越广泛的关注^[4]。由于铯和锶在溶液中主要以高铯酸根和高锶酸根的形式存在,因此需使用阴离子交换树脂进行吸附。大孔型树脂由于孔径与比表面积都较大,因此交换吸附铯的速度快,近年来受到广泛研究和关注。阴离子交换树脂根据功能基团的性质可分为强碱性和弱碱性。弱碱性阴离子交换树脂在中性和低酸度条件下对铯的吸附能力较好,如张俊等^[5]研究的一种大孔弱碱性阴离子交换树脂 D-314 和蒋小辉等^[6]研究的 D302-II 型树脂等,但高放废液一般具有一定的酸度,因此该类离子交换树脂不适于高放废液中铯的吸附。强碱性阴离子交换树脂具有吸附能力强的优点,适用酸度范围更广,但解吸较为困难,通常需用高氯酸、盐酸或硫氰酸盐等解吸,而此类解吸剂有明显的缺点,如价格较贵、有毒或污染环境等^[6]。AR-01 树脂是一种新型的具有强碱性和弱碱性双功能基团的阴离子交换树脂,具备吸附容量大、吸附速率高等优点。本工作拟研究 AR-01 树脂对铯的吸附行为,确定最佳吸附条件,另外,针对强碱性阴离子交换树脂吸附的铯不易解吸的问题,提出一种还原解吸的方法,为使用 AR-01 树脂分离高放废液中的铯提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

高铯酸铵,白色晶体,优级纯,国药集团化学试

剂有限公司;铯标准溶液,质量浓度为 1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;AR-01 树脂,具有弱碱性和强碱性双功能基的复合阴离子交换树脂,其化学结构示于图 1。树脂的全交换容量为 3.4 mmol/g,先用 1 mol/L 的硝酸浸泡 1 h,然后用蒸馏水冲洗至中性,40 °C 烘干备用;SiPyR-N3 和 SiPyR-N4 树脂,实验室合成,其中 SiPyR-N3 为弱碱性阴离子交换树脂, SiPyR-N4 为强碱性阴离子交换树脂,其化学结构示于图 1;盐酸、硝酸和氯化亚锡等均为市售分析纯。

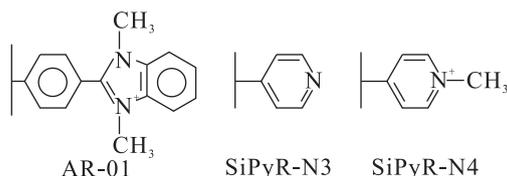
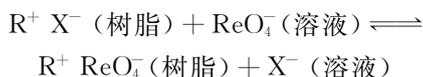


图 1 AR-01、SiPyR-N3 和 SiPyR-N4 树脂的化学结构
Fig. 1 Molecular structures of AR-01, SiPyR-N3 and SiPyR-N4 resin

ICPS-7510 顺序型等离子发射光谱仪、AUY220 型电子天平(感量为 0.000 1 g),日本岛津公司;NTS-4000C 型恒温振荡水槽、A-1000S 水流抽气机、DC-1500 型馏分收集器,日本 EYE-LA 东京理化公司;SP-T-3201U 型微流量泵、NPG-50UL 型压力计,日本精密科学株式会社;离子交换柱:直径 5 mm,高度 50 mm。

1.2 实验原理

AR-01 树脂是一种阴离子交换树脂,溶液中的铯以 ReO_4^- 的形式存在,AR-01 树脂对 ReO_4^- 的亲合力强于对硝酸根或氯离子等阴离子的亲合力,树脂对铯的吸附通过离子交换实现,其反应可由下式表示:



由于 AR-01 树脂对 ReO_4^- 的亲合力很强,因此 ReO_4^- 的解吸比较困难,但引入还原剂将 ReO_4^- 还原为低价态的形式,可以降低树脂对铯的吸附能力,从而促进铯的解吸。

1.3 实验方法

1.3.1 铯的测定 铯的浓度由等离子发射光谱仪分析测试,吸附率(E)、吸附量(Q)和吸附分配系数(K_d)分别由以下公式计算得出:

$$E = \frac{\rho_0 - \rho_c}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$K_d = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{\rho_e m} \quad (3)$$

其中: ρ_0 和 ρ_e 分别是水相中铈的初始质量浓度和反应后水相中铈的质量浓度,mg/L, V 是溶液体积,mL; m 是树脂质量,g。

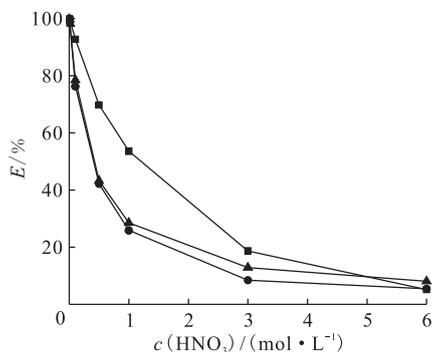
1.3.2 静态吸附和解吸实验 称取一定质量的AR-01树脂于12 mL样品瓶中,加入一定体积高铈酸铵的水溶液后,在恒温水浴振荡水槽中振荡一定时间,真空抽滤,用等离子发射光谱仪测定反应前后溶液中铈的浓度,计算 Q 和 K_d 。将已吸附铈离子的树脂于样品瓶中,加入一定体积的洗脱液,恒温水浴振荡一定时间后真空抽滤,测定洗脱液中铈的浓度,计算铈的解吸率。

1.3.3 动态吸附和解吸实验 准确称取一定质量的AR-01树脂,采用湿法装入离子交换柱,用氮气加压压紧,再用和料液相同酸度的硝酸水溶液平衡树脂。将铈的料液以一定的流速流经树脂柱床,采用馏分收集器接收流出液,分析测量其中铈的浓度。配置特定的洗脱液,以一定的流速淋洗已经吸附了铈的树脂柱床,分批接收流出液,测定其中铈的浓度。

2 结果和讨论

2.1 静态实验部分

2.1.1 酸浓度对吸附的影响 采用AR-01树脂在不同硝酸浓度下进行吸附实验,并和弱碱性阴离子交换树脂SiPyR-N3和强碱性阴离子交换树脂SiPyR-N4的吸附能力进行对比,所得结果示于图2。由图2可见,3种树脂对铈的吸附能力均



$m=100 \text{ mg}$, $\rho_0=200 \text{ mg/L}$, $T=298 \text{ K}$, $V=5 \text{ mL}$

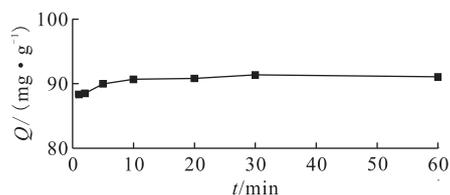
■—AR-01, ●—SiPyR-N3, ▲—SiPyR-N4

图2 酸度对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of acid concentration on adsorption

随着酸浓度的增大而降低,在硝酸浓度不大于0.1 mol/L的条件下,AR-01树脂对铈的吸附率达到95%以上;当盐酸浓度大于3 mol/L后,下降趋于平缓,吸附率低于20%。相比于SiPyR-N3和SiPyR-N4两种树脂,AR-01树脂对铈的吸附率更高。考虑到实际应用中需要一定的酸度避免某些金属阳离子的水解,以下实验均在0.01 mol/L的硝酸体系下进行。

2.1.2 吸附时间对吸附的影响 固定其他条件,测量不同反应时间条件下溶液内残留铈的浓度,得到AR-01树脂对铈的吸附量(Q)和吸附时间(t)的关系,结果示于图3。图3结果表明,在吸附时间达到10 min后,吸附量基本恒定,说明吸附过程达到平衡,而D201×4、D314和D318等树脂对铈的吸附平衡需要30 min甚至1 h以上^[7-9],说明AR-01树脂对铈的吸附具有非常快的动力学特征,以后实验的吸附振荡时间均为30 min。



$m=30 \text{ mg}$, $\rho_0=742 \text{ mg/L}$, $T=298 \text{ K}$, $V=5 \text{ mL}$

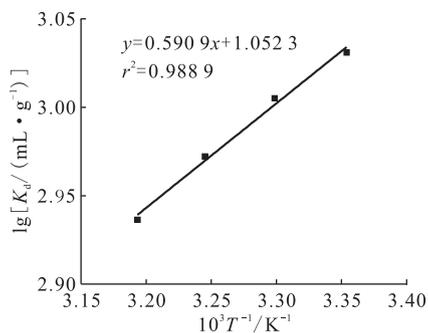
图3 AR-01树脂吸附量与吸附时间的关系

Fig. 3 Effect of time on adsorption

2.1.3 温度对吸附的影响 通过对吸附热力学的考察,分析了温度对吸附的影响。根据Gibbs-Helmholtz方程的积分形式:

$$\lg K_d = -\Delta H/(2.303RT) + C$$

将 $\lg K_d$ 对 $1000/T$ 作图得图4,直线斜率为



$m=10 \text{ mg}$, $\rho_0=245 \text{ mg/L}$, $V=5 \text{ mL}$

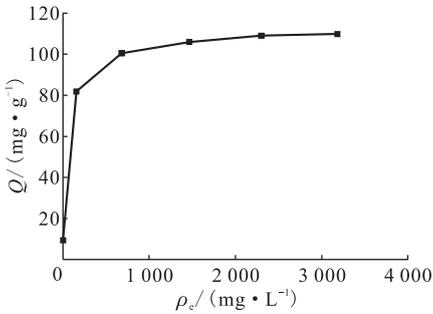
图4 温度对吸附分配系数的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption

0.59, 可求得 $\Delta H = -11.28 \text{ kJ/mol}$, 证明该吸附反应为放热反应, 升高温度对吸附不利。在后续实验中, 吸附反应均在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行。

2.1.4 饱和吸附容量 改变铈的初始浓度为 $5 \sim 50 \text{ mmol/L}$ 进行实验, 吸附量与铈的平衡浓度的关系示于图 5。根据 Langmuir 公式^[10]: $\frac{\rho_e}{Q} =$

$\frac{1}{Q_m} \rho_e + \frac{1}{Q_m b}$, 对 ρ_e/Q 和 ρ_e 的关系作图, 得到 Langmuir 吸附等温线, 如图 6 所示, 根据拟合直线的斜率可以得到 AR-01 树脂对铈的静态饱和吸附量为 111 mg/g 。



$m = 100 \text{ mg}, V = 5 \text{ mL}$

图 5 吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm curve

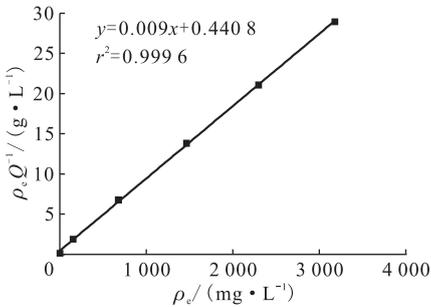


图 6 Langmuir 吸附等温线

Fig. 6 Langmuir adsorption isotherm curve

2.1.5 解吸液的选择 解吸强碱性阴离子交换树脂吸附的高铈酸根通常需要较高浓度的酸、碱或者硫氰酸盐溶液等, 根据文献[11]的研究, AR-01树脂对电解高铈酸根后得到的低价态的铈的吸附较弱或不吸附, 推断加入还原剂将铈从高铈酸根还原为低价态可以提高铈的解吸效率。通过实验对比了不同还原剂包括甲酸、盐酸羟胺和氯化亚锡还原剂的解吸效果, 结果表明, 氯化亚锡可以很好地提高解吸效率。进而研究了盐酸浓度

和氯化亚锡浓度对解吸行为的影响, 结果示于图 7。由图 7 可知: 盐酸浓度越高, 解吸率(E')越高, 加入氯化亚锡可以明显地提高解吸率。同时还发现加入氯化亚锡进行解吸, 解吸液颜色为黄褐色, 说明铈的化合价为 +4 或者 +5 价^[12], 表明解吸过程中发生了氧化还原反应。

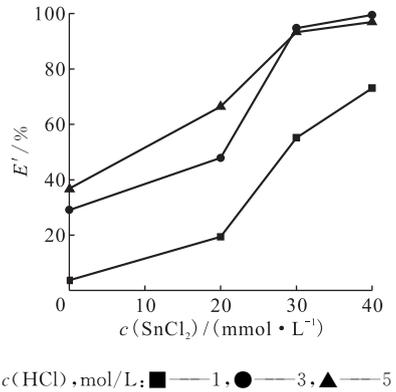


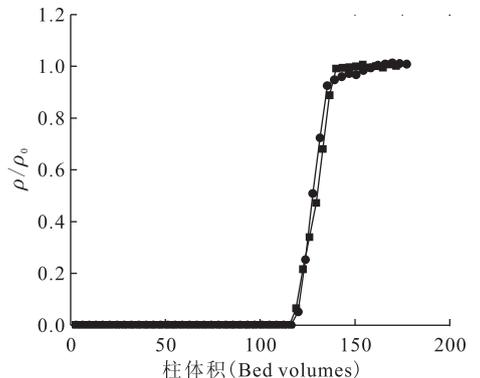
图 7 盐酸浓度和氯化亚锡浓度对解吸的影响

Fig. 7 Effect of HCl and SnCl_2 concentration on elution

2.2 动态实验部分

2.2.1 穿透曲线 将含有铈的水溶液以一定的流速通过树脂柱, 采用馏分收集器接收流出液, 分析测定其中铈的浓度, 结果示于图 8。由图 8 可知, 在流速为 $0.2, 1.0 \text{ mL/min}$ 的条件下, 树脂的动态吸附效果很好, 在穿透点之前经过树脂的溶液中的铈全部被吸附, 动态饱和和吸附容量为 105 mg/g 。静态和动态吸附实验证明, AR-01 树脂对铈有很好的吸附性能。

2.2.2 淋洗曲线 对以上达到吸附饱和的树脂



$m = 4.5 \text{ g}, \rho_0 = 363 \text{ mg/L}, T = 298 \text{ K}$

流速 (Flow rate), mL/min : ■ — 0.2, ● — 1.0

图 8 不同流速的穿透曲线

Fig. 8 Breakthrough curves at different flow rates

柱,用0.01 mol/L的硝酸淋洗以去除树脂中未吸附的铯,直至流出液中铯的浓度为零,然后以一定的流速使预先配好的解吸液通过树脂,分析测定流出液中铯的浓度。采用不同解吸液的淋洗曲线示于图9。由图9可知,采用8% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 10\%$ NH_4NO_3 作为解吸液需要用25倍于树脂柱床体积的解吸液可以将99.5%的铯解吸下来,而采用1 mol/L HCl+30 mmol/L SnCl_2 作为解吸液需要16倍于树脂柱床体积的解吸液就可以将99.5%的铯解吸下来,说明还原解吸法有一定的优势。

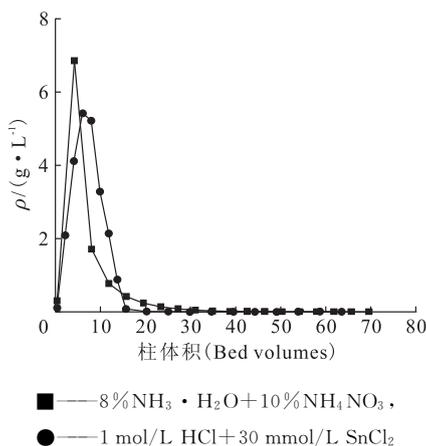


图9 不同解吸液的淋洗曲线

Fig. 9 Elution curves with different elute solutions

2.2.3 树脂的再生性能 对以上解吸完全的树脂依次用5倍柱床体积的1 mol/L硝酸和5倍柱床体积的蒸馏水洗涤,再次进行铯的动态吸附实验,重复3次,树脂的动态饱和吸附容量基本保持不变,说明AR-01树脂具有很强的再生能力,经过简单的处理即可重复使用。

3 结论

采用静态吸附, $c(\text{HNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 下树脂对铯的饱和吸附量为111 mg/g,平衡时间为10 min,该吸附反应放热。进一步通过动态实验考察了树脂对铯的吸附效率,流速为1.0 mol/L下将2 mmol/L铯溶液穿透树脂柱,得到动态饱和吸附量为105 mg/g。在解吸实验中发现,解吸液中加入还原剂 SnCl_2 可以有效提高淋洗效率,采用1 mol/L HCl+30 mmol/L SnCl_2 作为解吸液

需要16倍于树脂柱床体积的解吸液就可以将99.5%的铯解吸下来。综上所述,AR-01树脂对铯的吸附速率快,吸附容量大,同时,还原解吸法使AR-01树脂在低酸条件下拥有较高解吸效率,而且树脂具备很强的再生能力,可以重复使用。因此可以推断,AR-01树脂对于分离高放废液中的铯有很好的应用前景,可做进一步研究。

参考文献:

- [1] Wei Y Z, Liu R Q, Wu Y, et al. Chromatographic separation of actinides and fission products[J]. Energy Procedia, 2013, 39: 110-119.
- [2] Suzuki T, Fujii Y, Yan W, et al. Adsorption behavior of VII group elements on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282: 641-644.
- [3] 刘峙嵘,刘欣萍. SMF-425树脂吸附和解吸铯研究[J]. 湿法冶金, 2002, 21(2): 70-75.
- [4] 于世昆,伍艳辉. 铯的分离提取研究进展[J]. 中国铝业, 2010, 34(2): 7-12.
- [5] 张俊,姚林,吕改芳,等. D-314树脂动态分离铯的研究[J]. 稀有金属, 2010, 34(1): 85-89.
- [6] 蒋小辉,罗明标,花榕,等. D302-II树脂吸附铯的性能研究及应用[J]. 稀有金属, 2012, 36(4): 610-616.
- [7] 吴香梅,熊春华,姚彩萍,等. D201×4树脂对铯(VII)的交换性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(5): 424-430.
- [8] 蒋克旭,邓桂春,张倩,等. D314树脂静态分离铯与钼的实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2011, 39(1): 8-16.
- [9] Shu Z N, Yang M H. Adsorption of rhenium(VII) with anion exchange resin D318[J]. Chin J Chem Eng, 2010, 18(3): 372-376.
- [10] Jia M, Cui H M, Jin W Q, et al. Adsorption and separation of rhenium(VII) using N-methylimidazolium functionalized strong basic anion exchange resin[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2013, 88(3): 437-443.
- [11] Hoshi H, Wei Y Z, Kumagai M, et al. Electrolytic reduction of Tc(VII) in nitric acid solution using glassy carbon electrode[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2004, 262(3): 601-605.
- [12] Maun E K, Davidson N. Investigations in the chemistry of rhenium I: oxidation states IV, V and VII[J]. J Am Chem Soc, 1950, 72(5): 2254-2260.