

木质素基离子交换树脂 在放射性核素分离上的应用

李 强¹, 陈志强¹, 李宏宇^{1,2}

(1. 安阳师范学院功能材料研究所, 河南 安阳 455000; 2. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要:离子交换是铀及其他放射性核素水冶过程中从浸出液实现浓缩分离的重要工艺之一, 离子交换树脂是此过程应用的最主要材料。探讨并展望了木质素基离子交换树脂作为新型放射性核素吸附材料在核工业水冶系统中的应用前景, 指出其将成为木质素高值化利用的一个新领域。

关键词:木质素; 离子交换; 放射性核素分离

中图分类号: O636.2; TL212.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0027-03

Application of lignin ion-exchange resins in sorption of radioactive elements from solutions

LI Qiang¹, CHEN Zhi-qiang¹, LI Hong-yu^{1,2}

(1. Institute of Functional Materials, Anyang Normal University, Anyang 455000, China;

2. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: The ion-exchange process is one of the most important steps in separation of uranium and other radioactive elements from leaching solutions, in which the ion-exchange resin is the main materials. As the new radioactive-element absorbed materials, the application of lignin-based ion-exchangers in the separation processes of these elements from solutions in nuclear industry is brought to the foreground in this paper. Furthermore, it is pointed out that it will be a new field for the higher appending value in utilization of lignin.

Key words: lignin; ion-exchange; radioactive elements separation

自 1952 年南非 West Rand 公司建立世界上第一个采用离子交换工艺提取铀的工厂至今^[1], 采用离子交换技术的铀水冶厂在铀矿采冶领域占据着不可替代的位置, 特别是从低浓度含铀体系中提取分离铀, 离子交换工艺较萃取方法具有很大的优势, 不但在铀水冶厂大量使用, 而且广泛用于原地浸出或地表堆浸的浸出液、矿坑水、含铀废水处理以及海水中提取铀等方面。

传统使用的离子交换树脂都是以有机高分子材料制备的聚合物树脂, 如苯乙烯-二乙烯苯交联树脂、酚醛树脂等, 通过引入离子交换基团达到对金属离子的分离。目前主要依靠石油和天然气为原料的合成高分子材料以及其他有机化工产品将面临原料来源逐渐枯竭的困境, 因此人们把眼光转移到可再生资源上。

作为地球上最丰富的可再生资源之一, 对于木质素的高附加值利用, 从 19 世纪末就已经有研究,

到目前为止, 国外一些先进的工业国家中, 木质素的化学产品已经蓬勃发展, 产品达到数百种^[2-4], 被广泛用作混凝土减水剂、水泥助磨剂、沥青乳化剂、染料分散剂、稠油降黏剂、采油用表面活性剂、橡胶补强剂、水煤浆添加剂、树脂胶粘剂、土壤改良剂及农药缓释剂等^[5]。虽然我国对木质素综合利用的研究起步较晚, 但是在已有的研究基础上也开发了多种木质素产品。近年来, 国内外专家更加注重对木质素本身反应性能的研究, 希望能够在木质素合成高分子领域有所突破, 木质素吸附剂或木质素基离子交换树脂, 是木质素高值化利用的一个新起点, 可用于环保、生物、医药、冶金、电镀、材料等领域, 具有广阔的前景^[6]。

本文通过系统调研, 并结合核工业材料研究实际, 从铀湿法冶金过程中离子交换工艺和含铀废水处理等过程入手, 探讨木质素基吸附材料在核工业领域的应用前景, 并对相关的国内外研究状况做一综述。

收稿日期: 2008-07-01

作者简介: 李强(1963-), 男, 大学, 副教授, 主要从事功能高分子材料研究; 李宏宇(1963-), 男, 博士, 主要从事放射性核素分离材料研究, 通讯联系人, 010-51675371, lihy2006@126.com。

1 木质素直接作为吸附剂在核工业中的应用

将木质素作为吸附材料直接用于放射性核素分离方面的研究工作,国内外一直鲜见报道。2003 年俄罗斯 Rachkova 领导的研究团队报道了一些相关的工作^[7]:首先,他们利用水合木质素对含 Th、U 和 Ra 的不同酸度的溶液进行了吸附研究,发现在 pH 3~9 时对 Th 和 Ra 有很好的吸附,在 pH 6~9 时对 U 有很好的吸附,并提出了几种不同的吸附机理,包括胶束和准胶束表面吸附、离子交换、络合以及强的有机化学键合作用。这种强的键合作用的形成主要是木质素中含有的多种功能团所致,比如由于木质素中的羧基、酚羟基的存在,使氢离子与铀酰离子可以产生离子交换、与氧 ■ 形成配位络合等,这些都导致有效吸附的产生。随后,又进一步研究了共存离子存在下木质素对 U 的吸附^[8],结果表明当铀质量浓度在 35.7~392.7 mg/L,钾、钙、铵、镁等金属离子共存下,木质素对铀的吸附容量保持不变,吸附百分率达到 98% 以上。

这些研究结果对木质素在放射性核素分离方面的研究工作具有一定的指导意义,但是由于所用的木质素是粉状材料,无法进行装填,也就无法直接用于堆积床或离子交换柱,与实际应用有较大的距离。因此将木质素制成具有一定强度的粒状或球形产品,是形成离子交换树脂的关键。

2 木质素基球形树脂研究现状

作为工程上使用的离子交换树脂,不但要达到吸附或交换容量高、吸附解吸(再生)速率快、化学稳定性和热稳定性高等技术要求,同时,作为装填材料,还必须达到机械性能好,耐大水流冲刷。因此,研究木质素基离子交换树脂的第一步,是制备出粒径可控、具有球形颗粒形貌且机械强度高的树脂产品,这也是该领域研究的一个热点和难点。

利用工业木质素制备离子交换树脂的研究始于 20 世纪 50 年代。1950 年 Hachihama 等将固含量为 20% (质量分数)的亚硫酸盐制浆废液与甲醛和硫酸在 95℃ 缩合 2~3 h,制得交换能力为 0.30~0.35 meq/g 的阳离子交换树脂。Kin 将发酵了的木质素磺酸浓缩后与硫酸或盐酸、甲醛在 140℃ 加热 24 h,制得阳离子交换树脂;还用木质素磺酸与苯酚、甲醛缩合研制出效果较好的离子交换树脂。后来, Kin 又以浓缩了的钙基亚硫酸盐废液为原料,以盐酸或硫酸为催化剂,以甲醛或糠醛为交联剂制备了一系

列离子交换树脂,离子交换容量为 1.7~2.1 meq/g。1960 年 Zervev 将粒状的水解木质素在 300~700℃ 加热分解,热解产物经磺化后,得到阳离子交换树脂。1972 年 Salayamova 等用木质素磺酸的低分子质量氢解产物与甲醛、糠醛缩合后再磺化也制得离子交换树脂。同年, Oclay 用亚硫酸盐废液或纯木质素磺酸作原料与甲醛、硫酸聚合制备离子交换树脂,合成温度越高,得到的树脂在碱性条件下的稳定性越强;而甲醛用量越多,所得树脂的交换容量越低;用纯木质素磺酸制得的树脂交换容量较高(为 2.34 meq/g)^[9]。

从 20 世纪 50—70 年代的研究工作都只限于凝胶型离子交换树脂,产品为无定形颗粒,收率低,柱性能差,交换容量小。70 年代末开始有人研究木质素树脂的成球及其功能化,先后研制了大孔磺化木质素树脂、球形木质素磺酸型阳离子交换树脂和球状碱木素阴离子交换树脂等。如用碱木素为原料、环氧氯丙烷作交联剂,通过悬浮聚合制备的碱木素凝胶球,可用于凝胶渗透分离,或进一步功能化制备磺化木质素、羟丙基木质素、羧甲基木质素等^[10]。

近些年来,国内在木质素基离子交换树脂的研究方面进展很快,国家在这方面的科研投入力度(国家“863”、“973”计划、自然科学基金等)很大,相关的研究报道也很丰富,研究热点主要集中在球形树脂合成和功能化改性方面。应用性研究也取得很大进展,主要集中在废水处理方面,如对阳离子染料的吸附、重金属离子(铜、锌、镍、铅、铬等)吸附以及对氨基酸的吸附研究等^[10-15]。将木质素基离子交换树脂用于放射性核素的分离研究方面,国内尚未见报道。

球形树脂制备方面的研究工作主要是通过反相悬浮聚合来实现。刘明华等^[11]利用甲醛、环氧氯丙烷等与木质素的缩合反应,在一定表面活性剂的存在下,以煤油、变压器油、液体石蜡以及氯苯等有机溶剂为分散相,通过程序升温等手段,直接采用造纸黑液制备了相应的木质素珠体,并研究了所得木质素珠体对 L-天门冬氨酸的吸附动力学和热力学特性^[12],结果表明,当溶液 pH 为 3.0 时,平衡吸附容量高达 518.0 mg/g。詹怀宇等^[13,15]也做了类似的工作,以木质素磺酸盐为原料,在分散剂存在下,利用反相悬浮制备了球形木质素离子交换树脂,并研究了其对阳离子染料的吸附性能^[14]。

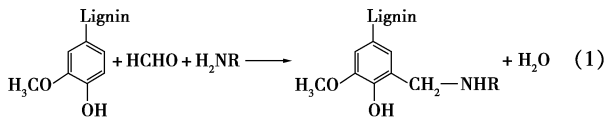
通过反相悬浮技术制备的木质素珠体,通过调整相比可将粒径控制在 0.2~1.2 mm,吸附容量不同的产品制备条件有所不同,全交换容量可高达 3.46 mmol/g,但强度方面还存在一些问题,尚未见

球体强度的数据报道。解决强度的方案主要有:反向悬浮聚合工艺改进(如采取程序升温^[15]等手段)、交联剂用量控制等;以及以木质素为基材,通过与其他高分子材料(如聚丙烯酰胺^[16]、环氧^[17]、酚醛树脂^[18-19]等)的共聚、接枝等手段达到。

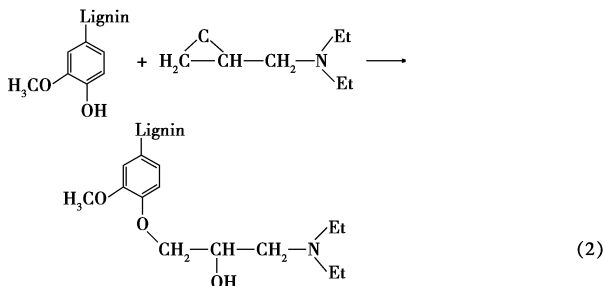
3 木质素基离子交换树脂功能化研究进展

根据制浆工艺的不同,从造纸废液中提取的木质素分为以下三大类:①水解木质素,大部分已经缩合,溶解性和反应活性低;②碱木素,来自硫酸盐法、烧碱法、烧碱蒽醌法等制浆过程,可溶于碱性介质,具有较低的含硫量和较高的反应活性;③木质素磺酸盐,来自传统的亚硫酸盐法制浆过程,含硫质量分数高达10%,有很好的水溶性。它们的基本结构和性质相似:都含有酚羟基和苯环上的活泼氢等活性基团。根据不同用途和不同要求,可对木质素进行不同的改性处理,通过木质素中的酚羟基引入各种化学基团以满足产品需要。功能化方法主要有酚化、羟甲基化、氧化、环氧化、酚醛化、脲醛化、聚酯化等^[6]。

胺基化是制备强碱或弱碱阴离子交换树脂的主要手段之一,木质素基吸附剂的胺基化也是很容易的,这就给制备相应的阴离子交换树脂提供了可靠基础。木质素的胺基化主要是通过 Mannich 反应达到,即利用多胺类化合物和甲醛,与木质素进行缩合实现氨基的引入,见式(1)。



利用环氧氯丙烷的双功能基作用,也可以达到木质素的功能化。Dizhbite 等^[20]以二乙基环氧丙胺为胺化试剂,与木质素进行胺化处理,得到了具有阴离子交换能力的胺化木质素,见式(2),其对阴离子具有良好的吸附能力。



从结构上与强碱阴离子交换树脂类似,由此可以确定,利用木质素基珠体,通过选择合适的胺化试剂,可以制备相应的强碱或弱碱阴离子交换树脂,实

现代替现存工艺中聚合物基离子交换树脂的目的。

4 结语

通过上述分析介绍,利用木质素这一来源丰富的可再生资源,通过一定的改性手段,将其应用于核工业铀矿水冶过程中铀及其他核素的分离提取和含铀废水处理等,是具有巨大的潜力和研究价值的,具体有以下几个研究方向:

(1)由于木质素结构中存在大量的酚羟基、羧基和烷氧基等功能基团,可以直接与放射性核素结合,达到吸附分离不同核素的目的。因此,可用于含铀废水、放射性废料以及高放废液(HLW)的处理。

(2)直接以木质素为原料,利用反相悬浮技术研制出球形木质素珠体,然后以木质素珠体为骨架,经过进一步化学改性,研制出不同粒径范围的阴离子型或者阳离子型球形木质素吸附剂,代替传统的强碱或弱碱阴离子交换树脂,用于放射性核素的提取分离。

(3)将木质素和其他高分子单体(如丙烯酸、丙烯酰胺、*N,N*-二甲基二烯丙基氯化铵等),或者交联剂(如环氧氯丙烷、甲醛等)通过微乳液反相悬浮技术、程序控温反相悬浮技术,研制出具有一定强度的球形木质素-高分子复合珠体,然后经过不同手段的功能化,制备相应的离子交换树脂,用于放射性核素的水冶过程和废水处理过程。

总之,将木质素基吸附材料通过改性处理,用于放射性核素的提取分离,一方面为我国核工业新材料的开发探索一个新的研究方向;另一方面,木质素基强碱离子交换树脂与传统离子交换树脂相比,由于其特殊的结构特征(木质素的结构单元上连有各种功能基团,如苯环上的甲氧基、反应性能活泼的羟基和羧基等),制备出适合不同水冶环境核素分离的离子交换树脂,也是一个很好的研究方向,可解决水冶现场的一些现实问题,具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] Mindler A B, Termini J P. The vital role of ion exchange in uranium production[J]. Eng Mining J, 1956, 157(9): 100 - 114.
- [2] Lewis N G, Yamamoto E. Lignin: Occurrence, biogenesis and biodegradation[J]. Annu Rev Plant Physiol And Plant Mol Biol, 1990, 41: 455 - 496.
- [3] Glasser W G, Northey R A, Schultz T P. Lignin: Historical, biological, and materials perspectives[C]. Los Angeles: American Chemical Society, 2000: 92 - 100.

(下转第 31 页)

在此后的改造中对同类技术进行了诸多改进,表现在提高可靠性、修改在线参数、提高产率和减少操作费用几个方面,具体如:密封性的改进延长了装置运行周期;新型原料喷嘴改善了反应混合程度并提高了产率和质量;管线筛板改进了急冷分布,在提高产率同时减少操作费用;分段进料恰如其分地将烯烃送入反应区域和异丁烯接触,酸浓度和温度得以优化;助剂的使用减少了酸的消耗,提高了产率和产品质量;原料预处理去除了微量杂质,使工艺更为高效。该公司称其烷基化油与氢氟酸烷基化油相比具有辛烷值高的优点,如表1。在设计和建造领域不断推陈出新,其势头胜过氢氟酸烷基化。不过氢氟酸烷基化仍具有投资和操作费用相对较低的优点。

表1 由2种液体酸生产的烷基化油抗爆指数的比较

原料	氢氟酸法	硫酸法
丙烯	91.00	91.25
1-丁烯	89.50	95.50
2-丁烯	94.50	95.50
异丁烯	93.00	93.50
戊烯	89.75	89.75

2.1.2 美国催化蒸馏技术公司技术

美国催化蒸馏技术(CDTech)公司是荷兰壳牌(Shell)公司和美国鲁姆斯(LGI)公司共同组建的新

公司,致力开发新型的清洁生产技术,在一些传统领域及更新上取得了突出成绩。其中在烷基化技术上推出可降低硫酸消耗的CDALKY工艺,实验室规模装置运行表明:该技术可以降低硫酸耗量50%以上。此外,烷基化油产率不变或更佳;烷油的辛烷值提高1以上;简化了酸与烷基化油的分离,无需碱洗和矿物处理;减少了配套设施,降低了投资;操作灵活,可使产品辛烷值最大优化。

在该系统中,使用的是一种专利的不搅拌反应器,能显著改善催化剂性能、提高高辛烷值产品产率,可避免酸残留和碱洗、下游设备腐蚀和堵塞;突破了机械混合上的局限,并开发了一种开关,降低了反应温度,提高了产品质量,显著减少酸耗,可使工艺在低温下操作,酸与产品的分离效果好。

2.2 氢氟酸烷基化

氢氟酸烷基化工艺改进不多,代表性的有美国康菲石油公司(COPC)降低挥发物的ReVAP工艺。该工艺添加一种助剂,降低了蒸汽压,减少了排放中形成气溶胶的可能性,该技术具有安全性,且符合社会要求。

环球油品公司也开发了类似的添加剂及工艺。除了具有安全性,该添加剂还可使烷油辛烷值提高1, C_7 的产率也可提高5%,雷德蒸气压下降1~2 kPa,从而弥补了乙醇作为汽油调合组分的缺陷。

ReVAP工艺流程中没有急冷段,从而降低了

(上接第29页)

[4] Zuman P, Rupp E. Lignin: The raw material for industry in the future [J]. *Biomass Proc Biomass Co & Am*, 1999, 1: 555 - 562.

[5] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, 14(1): 52 - 59.

[6] 洪树楠, 刘明华, 范娟, 等. 木质素吸附剂研究现状及进展[J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(2): 38 - 43.

[7] Rachkova N G, Shuktomova I I, Taskaev A I. Influence of acidity and uranyl nitrate concentration on the efficiency of recovery of uranium(VI) from aqueous solutions with hydrolytic wood lignin[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 77(3): 474 - 477.

[8] Rachkova N G, Shuktomova I I, Taskaev A I. Sorption of Uranium, Radium, and Thorium from saline solutions on hydrolyzed wood lignin[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, 79(5): 715 - 721.

[9] Rao G V, Jagannadhan V, Venkatasubramanian N. Utilization of lignin and its derivatives for industrial purpose[J]. *India Pulp and paper*, 1978 (6/7): 11 - 15.

[10] 覃江燕, 朱建华, 黄如火, 等. 球形碱木素阴离子交换剂的研制和初步应用[J]. *离子交换与吸附*, 1993, 9(3): 204 - 210.

[11] 刘明华, 叶丽. 球形木质素珠体及程序升温 and 交联固化的反相悬浮技术的清洁化制备方法: 中国, 1483753A[P]2004 - 03 - 24.

[12] 郑福尔, 刘明华, 黄金阳, 等. 一种球形木质素吸附剂对L-天冬氨酸的吸附行为研究[J]. *离子交换与吸附*, 2007, 23(5): 400 - 407.

[13] 刘明华, 詹怀宇, 刘千钧, 等. 球形木质素珠体的制备及其粒径分别研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, 11(2): 8 - 13.

[14] 范娟, 詹怀宇, 尹覃伟. 球形木质素基离子交换树脂的合成及其对阳离子染料的吸附性能[J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(5): 26 - 28.

[15] 范娟, 詹怀宇, 付时雨. 一种球形木质素基吸附剂材料的制备方法: 中国, 1817443A[P]. 2006 - 08 - 16.

[16] 叶凌, 陈桐. 丙稀酰胺与木质素磺酸盐共聚接枝的研究[J]. *贵州工业大学学报: 自然科学版*, 2007, 36(5): 35 - 38.

[17] 赵斌元, 李恒德, 胡克鳌, 等. 木质素基环氧树脂合成及其表征[J]. *纤维素科学与技术*, 2000, 8(4): 19 - 26.

[18] 张艳芳, 曾祥钦. 磺化木质素改性脲醛树脂的研制[J]. *贵州工业大学学报: 自然科学版*, 2004, 33(1): 82 - 84.

[19] 李爱阳, 唐有根. 木质素改性酚醛树脂胶的研究[J]. *中华纸业*, 2006, 27(3): 76 - 77.

[20] Dizhbite T, Zakis G, Kizima A. Lignin: A useful bioresource for the production of sorption-active materials[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 67: 221 - 228. ■