

内部

编号

密级

内部资料

科研成果报告

加压离子交换用的 2×8 细粒度

强酸性阳树脂的合成

北京第五研究所

1977年3月18日

05

摘

要

将苯乙烯——二乙烯苯在 0.5% 聚乙烯醇溶液中聚合成粒度 30—70 微米的珠体，用氯磺酸磺化后可制得加压离子交换的细粒度强酸性阳离子交换树脂，并提出了质量指标。

加压离子交换用的 2×8 细粒度

强酸性阳树脂的合成

一、前言

用一般的常压阳离子交换法可以有效地从铀系元素中分离出铀系超铀元素和分离相邻的超铀元素。在发现镭、钋、镭、钋等元素时，用此法作化学鉴定，所用的树脂的粒度在 $100-200$ 微米〔1〕。但一般的常压交换法存在一些困难，主要是高放射性料液通过树脂床时，特别是在吸附阶段，使树脂受到辐射损伤并产生辐解气体，引起树脂床破坏，从而导致紊流和沟流现象出现。为了克服这些问题，近年来发展了一种加压离子交换法〔2〕。

加压离子交换法采用 $5-10$ 或 $30-70$ 微米的阳离子交换树脂。由于树脂很细，料液通过时阻力增加，于是改用排液泵给料。因为减少了树脂颗粒和围绕颗粒的液膜间的扩散距离，加压法较之常压法有很多优点：用细粒度树脂可以很快地在溶液和树脂之间建立平衡，用排液泵给料，使料液的流量均匀，在吸附和淋洗时都可加快流速，以减少高放射性料液在树脂上的停留时间，从而减少树脂的辐射损伤，即使产生辐解气体，然而加压可以把气泡压小而且能将气体立即排出。

目前用加压离子交换法已能分离 100 克量级的 Cm^{244} ，几毫克量级的超铀元素，毫克量级的超铀元素。

国内对加压离子交换法展开了研究，我们已为四个单位提供了

10 公斤以上的样品。

由于要求有较小的粒度，所以树脂合成中苯乙烯—二乙烯苯聚合工艺较一般的不同，我们对此作了着重研究。

二、试剂规格

1、苯乙烯 北京石油化工总厂向阳化工厂产

2、二乙烯苯 上海高桥化工厂

苯乙烯和二乙烯苯在使用前先用5%氢氧化钠洗涤两次，然后用水洗三次。

3、过氧化苯甲酰（实验试剂，含量98%）

上海金山化工厂

4、氯磺酸（三级） 北京化工厂

5、二氯乙烷（工业） 北京农药一厂

使用前蒸馏一次，沸程82—85℃，纯度95%以上。

6、明胶（三级，粒状） 北京化工厂

7、聚乙烯醇（工业） 天津有机化工实验厂

我们按北京有机化工厂《聚乙烯醇成品分析规程》测定的结果如下：

指 标 名 称	结 果
挥 发 分，%	4.2
氢氧化钠，%	0.33
残余醋酸根，%	6.07
醋酸钠，%	6.6

使用时配成不同浓度。方法是量一定量水倒入铝锅，再加入称好的聚乙烯醇，用搅拌器搅拌，加热到60℃左右约3小时，溶解后再量体积，补加挥发掉的水量。

三、实验设备和操作

1、进行悬浮聚合条件研究时，用3升三口瓶。搅拌器形状有两种，一为实验室常用的，即在玻璃杆下有两片玻璃搅拌片；另一为月牙形，用铝片制成。

配料比如下：

水相（相比1：8时） 1.6升

苯乙烯 153克

二乙烯苯 38克

过氧化苯甲酰 1.5克

加料毕升温至80℃，待珠体固化，在90℃保温8小时。

2、悬浮聚合放大实验时用不锈钢平底圆筒形反应器，体积24升，直径29厘米，高36厘米。装螺旋桨搅拌器，有上下两层，每层两片，两层间距离10厘米。搅掉时螺旋桨前进方向向下。

配料比如下，

水相（相比1：8时） 8升

苯乙烯 765克

二乙烯苯 190克

过氧化苯甲酰 2.5克

3. 珠体的洗涤方法：

在24升反应器中合成的珠体，倒入40升搪瓷桶，加水，静置过夜。第二天先掏出大部分水，再虹吸，尽可能吸尽。然后倒入直径310毫米铝锅中，加水约9升。用搅拌器搅拌，在电炉上加热至70℃左右，并保持此温度约2小时，随后倒入滤布袋，滤去水。这样完成一次加热洗涤过程。洗涤数次后，取样置于培养皿中，放入烘箱烘干。烘干后的珠体能自动分散成粉状，或稍稍加力后即能分散成粉状，就认为洗涤已完成。

4. 磺化反应操作

作条件研究时，用1升三口瓶。中间一口装搅拌器。另一口上装迴流冷凝管，上接橡胶管，橡胶管的另一端接漏斗，把漏斗置于溶有氢氧化钠的烧杯中，使漏斗的喇叭口与水面充分接触，仅留一小孔，以便充分吸收氯化氢气体。第三口上装滴液漏斗。用水浴加热，恒温控制器控制温度。

将珠体100克和二氯乙烷300毫升，放入三口瓶内。氯磺酸300克逐滴加入，此时水浴温度不能超过20℃，约30—40分钟加毕。加热至所需要温度。在反应过程中按时取样。

磺化反应放大实验在5升三口瓶中进行。装珠体600克，二氯乙烷1800毫升，瓶外用水冷却。反应完后，倒入装有30升水的搪瓷桶中，不断搅拌。过半小时后，倾出约 $\frac{3}{4}$ 体积的水，用氢氧化钠中和后排放。将树脂在布氏漏斗中过滤，回收二氯乙烷。滤

后将树脂倒入搪瓷桶，加水约10升，缓慢加入10%左右的氢氧化钠溶液，进行中和转型，约1小时加半，使 P^H 呈10—12，并保持此值约1小时不变，作为转型完毕。最后用大量水浸泡数次，每次放置半天，至无二氯乙烷味为止。

把回收的二氯乙烷用5%氢氧化钠溶液洗一次，用水洗两次，蒸馏，馏出液用氯化钙干燥。

四、实验结果和讨论

1、用不同浓度的聚乙烯醇做分散剂合成珠体

聚乙烯醇是一种常用的分散剂，有较好的分散效果，但难于把附在珠体表面的聚乙烯醇洗涤干净。我们用不同浓度的聚乙烯醇作分散剂，目的在于确定分散剂的浓度，以便洗涤。结果列于表1。

表1、用聚乙烯醇做分散剂的结果

聚乙烯醇 浓度， % (重量)	单体相：水相 (体积比)	搅拌器 形式	搅拌器转速 转/分左右	成珠情况
4	1:8	常用	200	能
2	"	"	"	能
0.5	"	"	250	能
0.3	"	"	"	有粘结现象
0.1	"	"	"	"

从上表可看出，用0.5%的聚乙烯醇可得到粒度范围30-70微米的珠体。少于此浓度，便产生粘结现象。

2、用不同浓度的明胶做分散剂合成珠体

为了比较，用明胶做分散剂合成了苯乙烯-二乙烯苯共聚物珠体，结果见表2、

表2、用明胶做分散剂的结果

明胶浓度， % (重量)	单体相：水相 (体积比)	搅拌器 形式	搅拌器转速 转/分左右	成珠情况
1	1 : 8	常用	400-500	能，有少量粘结
1.5	"	月牙	300	"
"	"	常用	"	"
2	1 : 4	"	"	"
"	1 : 6	月牙	"	能，粘结较少
"	1 : 8	"	400-500	能
"	"	"	300	"
"	"	常用	"	"
2.5	1 : 4	"	"	能，有少量粘结
"	1 : 6	月牙	"	能

从以上表可看出，用明胶做分散剂能合成细粒度珠体。但在显微镜下观察，较用聚乙烯醇作分散剂差。

在较快的转速下,搅拌器的形状不起明显作用;但在减慢转速时,月牙形搅拌器的转可较慢一些,因其面积较常用型的要大。

3、聚合细粒度珠体的放大实验

为了验证条件实验的结果,在24升的反应器中进行了放大实验。结果如表3、

表3、聚合工艺放大实验

分散剂的名称和 浓度,%(重量)	单体相:水相 (体积比)	搅拌器转速 转/分左右	成珠情况
聚乙烯醇, 0.5	1:8	250	能, 较好
明胶, 2.5	1:6	300	能, 有细小絮状物
明胶, 2.5	1:8	250	能
明胶, 2	1:6	250	能, 有粘结现象
明胶, 2	1:8	250	能, 有粘结现象

把所得珠体在显微镜下观察比较,其中以用0.5%聚乙烯醇溶液做分散剂的最好,其次为2.5%明胶溶液,相比1:8条件下所得的珠体。

4、珠体的洗涤

洗涤次数与分散剂的性质和浓度有关(见表4)。用聚乙烯醇做分散剂时,如尚未洗涤干净就进行磺化反应,得到的树脂是黑褐色的,如已洗涤干净,树脂是淡黄色。用明胶做分散剂,树脂是淡

黄色的。

表4、将珠体洗涤干净所需次数

分散剂名称	聚乙烯醇	聚乙烯醇	明胶	明胶
分散剂浓度, % (重量)	4	0.5	2.5	2
需要洗涤次数	34	10	6	6

5、不同交联度的细粒度珠体在苯中的溶胀度

合成了不同交联度的细粒度珠体并测定了在苯中的溶胀度。

表5、不同交联度的珠体在苯中的溶胀度

交 联 度	2	4	8	16
溶胀度, 毫升/克	5.8-6.0	4.0-4.2	2.8-3.0	2.3-2.5

6、磺化温度和时间的选择

由于所用珠体的粒度较小, 因此磺化反应的温度和时间将与粒度较大的(0.5毫米以上)有所不同。研究了交换容量与反应时间和温度的关系。从图1结果看, 磺化温度可选择45℃, 时间4小时。

7、磺化反应放大实验结果

600克珠体的体积为950毫升, 经磺化后得氢型树脂2400毫升, 或钠型树脂2500毫升。

二氯乙烷的回收率50%左右。

8、产品质量指标

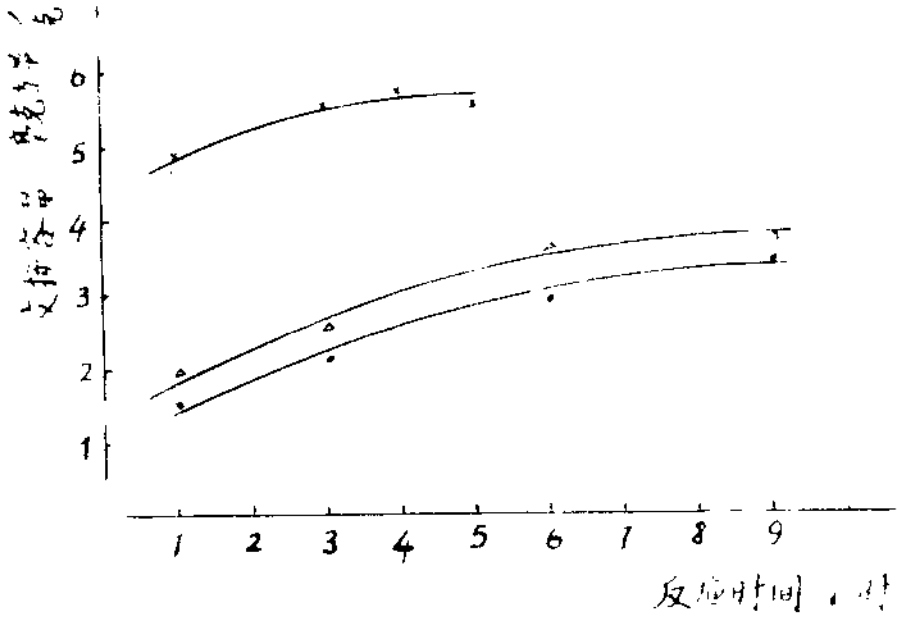


图 1 不同温度下交换量与磺化时间的关系
 $\times$ — 45°C , Δ — 35°C , $\bullet$ — 25°C

2 × 8 细粒度强酸性阳离子交换树脂外观淡黄色，钠型，有如表 6 所列质量指标。分析方法见文献〔3〕

表 6、2 × 8 树脂的质量指标

名 称	指 标
粒度 (30—70 微米, %) ≥	90
含水量 (%)	40—50
交换容量 (毫克当量/克, 钠型干树脂)	5.0—5.3
湿真比重 (20℃)	1.30—1.35
湿视密度 (克/毫升)	0.80—0.85

五、结论

1、用 0.5% 聚乙烯醇溶液做苯乙烯—二乙烯苯悬浮共聚合工艺的水相，较用明胶溶液好。

2、应将珠体洗涤干净，否则树脂的颜色为褐色。

3、用氯磺酸进行磺化反应，温度 45℃，时间 4 小时。

六、参考文献

1、E. M. Harbour Atomic Energy Review

1972, 10(3), 379.

2、M. D. Burch ORNL-4428 (1969)

3、石油化学工业部部标准 001×7 强酸性苯乙烯

系阳离子交换树脂（报批稿）

1976、

专题负责人：陆显尧

执笔人：陆显尧

参加工作人员：陆显尧、袁斯鸣、董玉荣。