

U(VI)-U(IV)氧化还原排代色谱学研究

II. 阳交换的全回流、交换平衡和 ρ - $\bar{\rho}$ 关系

邱 陵 陈景仁

(兰州大学现代物理系)

本文提出了全回流解析法以研究 U(VI)-U(IV) 氧化还原阳离子排代色谱中的多元交换平衡, 推导出各竞争离子的交换平衡式。在此基础上, 导出了 ρ - $\bar{\rho}$ 关系式: $\bar{\rho} = (1-\phi) / \frac{1}{\rho} + \phi$ 。 $\bar{\rho}$ 和 ρ 分别为固、液相中 U(VI) 对 U(IV) 摩尔浓度比, 它们是决定铀同位素分离系数的主要参数。 ϕ 是有效排代率 β 的函数: $\phi = \frac{1}{2} M_{F(III)} (1-\beta) / M_{U(VI)}$ 。从 ρ - $\bar{\rho}$ 式可预见, 不可能找到使 $\rho \rightarrow \infty$ 而同时 $\rho \rightarrow 0$ 的理想实验条件。

关键词 U(VI)-U(IV) 离子交换平衡, 排代色谱, 铀同位素浓缩。

一、前 言

氧化还原排代色谱分离铀同位素已进行了二十多年之久^[1-3], 垣花等前十年的基础研究为此法奠定了理论依据。此后, 日本旭化成开展了该过程的应用性研究, 取得了瞩目的成功, 目前已进入确定实用化技术阶段。尽管这种用于铀同位素浓缩的氧化还原排代色谱学对于开发更有效的分离体系是十分必要的, 但对它本身还未见有所研究。

阐明铀区段中各竞争离子间的交换平衡关系是氧化还原排代色谱学的基础之一。在稳定铀区段内至少有五种以上的阳离子参加交换, 这些竞争离子一方面彼此达到了交换平衡, 另一方面必以一定的形式进行全回流, 否则, 铀区不可能达到稳定。所以, 若将每种竞争离子的全回流形式解析清楚, 则有可能把复杂的多组份交换平衡问题还原成单个组份在两相间的平衡分配问题, 从而得出有价值的结果。

本文以 Ti(III) 为还原剂, Fe(III) 为氧化剂, 对 U(VI)-U(IV) 阳离子氧化还原排代过程中 Fe(II)、U(IV)、U(VI)、Ti(IV) 和 H⁺ 五种竞争组份的全回流问题作了解析, 求得了它们的交换平衡分配式。据此, 推导出和铀同位素单级分离系数 S_5^* 有关的主要参数 ρ 和 $\bar{\rho}$ 间的关系式。由它可以预见, 对阳交换而言, 不可能找到 $\bar{\rho} \rightarrow 0$ 而同时 $\rho \rightarrow \infty$ 的、使 S_5^* 达到最佳值的理想实验条件。

1982年11月1日收到。

二、铀区中的全回流解析

在铀区达稳定后,排代剂区段中存在两个组成稍有不同的区段,在床顶部由 Fe(III) 和 H^+ 组成的称铁(I)区,紧接的是由 Fe(III) 、 H^+ 和 Ti(IV) 组成的另一个区段,称铁(II)区。但 Ti(IV) 浓度很低,上述两个区内液相中的 Fe(III) 浓度实际是相等的,用 $M_{\text{Fe(III)}}$ 表示。铁(II)区中的 Fe(III) 直接对铀区起氧化兼排代作用,具体而言,它氧化包含在界面推移途径中的 U(IV) ,并置换出树脂相内的 U(VI) 、 Fe(II) 和 Ti(IV) 。

设起置换作用的那部分 Fe(III) 浓度为 $M_{\text{Fe(III)}}^*$,称有效排代离子浓度,则 $M_{\text{Fe(III)}}^* = \beta \cdot M_{\text{Fe(III)}}$, β 称有效排代率。用于氧化 U(IV) 的 Fe(III) 摩尔浓度为 $(1-\beta)M_{\text{Fe(III)}}$,它也就是由此而生成的 Fe(II) 摩尔浓度;又因氧化 1 摩 U(IV) 需 2 摩 Fe(III) ,故生成的 U(VI) 摩尔浓度必等于 $\frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$ 。现在可以解析:

(1) Fe(II) 的全回流 在铀区后界面生成的 Fe(II) 在区段推移过程中全部进入了铀区。但铀区是稳定的,故必有等量的 Fe(II) 从铀区进入铁区。设铀区内 Fe(II) 的液相摩尔浓度为 $M_{\text{Fe(II)}}$,液相中参与全回流的 Fe(II) 浓度应为 $M_{\text{Fe(II)}} - M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$ (图 1)。令 K_d 为稳定态下的两相分配比, $\bar{M}_{\text{Fe(II)}}$ 为铀区中 Fe(II) 的固相浓度,则按全回流的定义,

$$K_d = \bar{M}_{\text{Fe(II)}} / [M_{\text{Fe(II)}} - M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)] \quad (1)$$

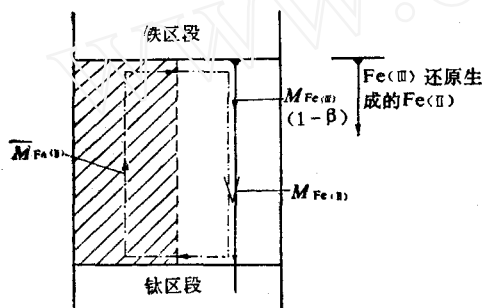


图 1 Fe(II) 的全回流

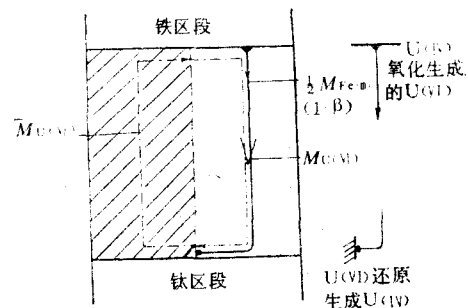


图 2 U(VI) 的全回流

(2) U(VI) 的全回流 铀区后界面因氧化反应生成的 U(VI) 摩尔浓度为 $\frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$,因铀区已达稳定,故必有等量的 U(VI) 通过铀区到前界面处被 Ti(III) 还原成 U(IV) ,因而参与全回流的 U(VI) 液相浓度为: $M_{\text{U(VI)}} - \frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$,其中 $M_{\text{U(VI)}}$ 为 U(VI) 在铀区中的液相摩尔浓度,故

$$K_d = \bar{M}_{\text{U(VI)}} / [M_{\text{U(VI)}} - \frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)] \quad (2)$$

式中 $\bar{M}_{\text{U(VI)}}$ 为树脂相中 U(VI) 的摩尔浓度。 U(VI) 的全回流如图 2 所示。

(3) **U(IV) 的全回流** 既然铀区组成已达稳定, 在它后界面处 U(V) 的氧化速率必等于前界面处 U(VI) 的还原速率。这样, 生成的 U(IV) 浓度应为 $\frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$, 它全部由液相转入固相而参与了 U(IV) 的全回流。故参与全回流的 U(V) 液相浓度为: $M_{\text{U(IV)}} + \frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$, $M_{\text{U(IV)}}$ 是铀区中 U(V) 的液相浓度, U(V) 的回流可看成由两个全回流组成 (图 3)。故

$$K_d = \frac{\bar{M}_{\text{U(IV)}}}{M_{\text{U(IV)}} + \frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)} \quad (3)$$

式中 $\bar{M}_{\text{U(IV)}}$ 是树脂相中 U(V) 的摩尔浓度。

(4) **Ti(IV) 的全回流** 在铀区前界面处, Ti(III) 被 U(VI) 氧化成 Ti(IV), 生成的 Ti(IV) 浓度应等于铀区后界面处 Fe(III) 被 U(V) 还原成 Fe(II) 的浓度, 即 $M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$ 。因 Ti(IV) 对树脂的亲合力足以能和 Fe(II) 及 U(VI) 竞争, 所以它在区段推移过程中部份地保留在铀区。不仅如此, Ti(IV) 对树脂的亲合力和 Fe(III) 相比也并非可以忽略, 它以相当低的浓度延伸到推移着的铁区中, 使铁(II)区不断增加, 与此同时, 新鲜的排代离子不断置换铁(II)区尾部的 Ti(IV), 使铁(II)区缩短, 这两种相反的作用使铁(II)区随过程之进行而不断增长。

设铁(II)区内 Ti(IV) 的液相摩尔浓度为 $M_{\text{Ti(IV)}}^1$, 固相摩尔浓度为 $\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1$, 因为铀区是稳定的, 故浓度为 $M_{\text{Ti(IV)}}^1$ 的 Ti(IV) 仅通过铀区液相进入铁区而不参加回流; 同样的理由, 浓度为 $\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1$ 的 Ti(IV) 仅穿过铀区固相到达铁(II)区而不参加回流, 回流图如图 4 所示。故

$$K_d = \frac{\bar{M}_{\text{Ti(IV)}} - \bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1}{M_{\text{Ti(IV)}} - M_{\text{Ti(IV)}}^1} \quad (4)$$

或

$$K_d = \frac{\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}}{M_{\text{Ti(IV)}} + (\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1 / K_d - M_{\text{Ti(IV)}}^1)} \quad (5)$$

(5) 式所表示的全回流图如图 5 所示。(5) 式分母中 $(\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1 / K_d) - M_{\text{Ti(IV)}}^1$ 的物理意义如下: 在铀区段后界面推移过程中, 考虑单位时间“沉积”入铁(II)区段中的 Ti(IV) 量为 $\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1 \bar{V} + \bar{V} \alpha_0 M_{\text{Ti(IV)}}^1$, 越过铁(II)区前界面的 Ti(IV) 量为 $M_{\text{Ti(IV)}}^1 \bar{V}$, 故增加的 Ti(IV) 量为 $\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1 \bar{V} + \bar{V} \alpha_0 M_{\text{Ti(IV)}}^1 - M_{\text{Ti(IV)}}^1 \bar{V}$, 除以流过的体积 $\bar{V} - \alpha_0 \bar{V}$, 求得单位时间内铁(II)区内增加的 Ti(IV) 浓度为: $(\bar{M}_{\text{Ti(IV)}}^1 / K_d) - M_{\text{Ti(IV)}}^1$ 。因为铀区段是稳定的, 所以它应等于铀区段前界面处生成并参与回流的那部份 Ti(IV) 浓度, 可写成 $f_{\text{Ti(IV)}} \cdot M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$, $0 < f_{\text{Ti(IV)}} < 1$ 。

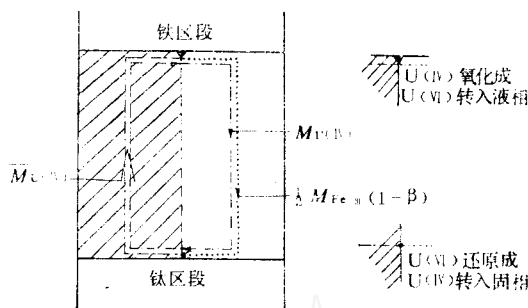


图 3 U(V) 的全回流

(5) H^+ 的回流 设铁(I)区固、液两相中的 H^+ 浓度分别为 $\bar{M}_{H^+}$ 和 $M_{H^+}^I$, 在铀区推移过程中, 树脂相中相当于 $\bar{M}_{H^+}$ 的 H^+ 浓度经铀区进入铁区而不参加铀区内的全回流; 而在液

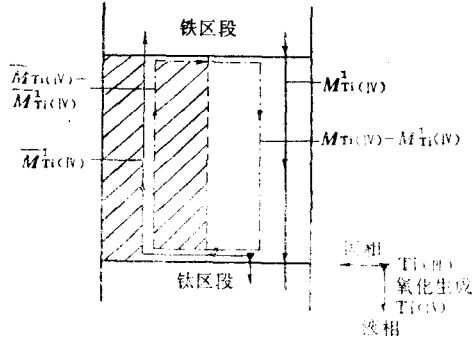


图4 钛(IV)的全回流(1)

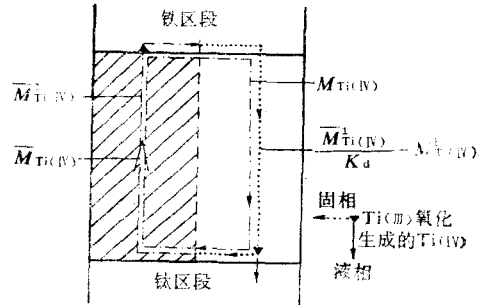


图5 钛(IV)的全回流(2)

相, 浓度为 $M_{H^+}^I$ 的 H^+ 离子从铁区流入铀区; 与此同时, 在铀区段后界面处因氧化还原反应生成的 H^+ , 其浓度为 $\gamma_{H^+} M_{Fe(III)}$ 也进入了铀区, γ_{H^+} 为 1 摩 $Fe(III)$ 所生成的 H^+ 的摩尔数。但铀区是稳定的, 故必有 $M_{H^+}^I + \gamma_{H^+} M_{Fe(III)}(1-\beta)$ 从铀区流入铁区, 它们不参加铀区中的回流。所以, H^+ 的全回流如图 6。

根据回流图, 得:

$$K_d = \frac{\bar{M}_{H^+} - M_{H^+}^I}{(M_{H^+} - M_{H^+}^I) - \gamma_{H^+} M_{Fe(III)}(1-\beta)} \quad (6)$$

或

$$K_d = \frac{\bar{M}_{H^+}}{M_{H^+} + \left[\frac{\bar{M}_{H^+}^I}{K_d} - M_{H^+}^I - \gamma_{H^+} M_{Fe(III)}(1-\beta) \right]} \quad (7)$$

根据上述全回流的解析式, 以及考虑

$$M_{Fe(III)}^* = \beta \cdot M_{Fe(III)} = \frac{M_{Fe(III)}^{[4]}}{K_d} \quad (8)$$

便可列出稳定铀区段中五种竞争离子在两相间的平衡分配式:

$$\bar{M}_{Fe(II)} = K_d M_{Fe(II)} - K_d M_{Fe(III)}(1-\beta) = K_d M_{Fe(II)} - \bar{M}_{Fe(III)} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_{U(VI)} &= K_d M_{U(VI)} - \frac{1}{2} K_d M_{Fe(III)}(1-\beta) \\ &= K_d M_{U(VI)} - \frac{1}{2} \bar{M}_{Fe(III)} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_{U(IV)} &= K_d M_{U(IV)} + \frac{1}{2} K_d M_{Fe(III)}(1-\beta) \\ &= K_d M_{U(IV)} + \frac{1}{2} \bar{M}_{Fe(III)} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \end{aligned} \quad (11)$$

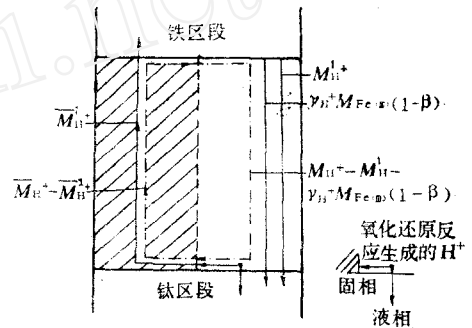


图6 氢离子的全回流

$$\begin{aligned}\bar{M}_{\text{Ti(IV)}} &= K_d M_{\text{Ti(IV)}} + (\bar{M}_{\text{Ti(IV)}} - K_d M_{\text{Ti(IV)}}) \\ &= K_d M_{\text{Ti(IV)}} + f_{\text{Ti(IV)}} \bar{M}_{\text{Fe(III)}} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right)\end{aligned}\quad (12)$$

$$\bar{M}_{\text{H}^+} = K_d M_{\text{H}^+} - \left[K_d M_{\text{H}^+} - \bar{M}_{\text{H}^+} + \gamma_{\text{H}^+} \bar{M}_{\text{Fe(III)}} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \right] \quad (13)$$

式中 K_d 从 $\bar{V}$ 、 $\bar{V}$ 和 α_0 按式^[4]:

$$K_d = \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}} \right) - \alpha_0 \quad (14)$$

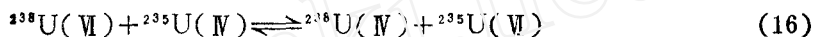
算出, β 按式 (8) 算出。

二、 ρ - $\bar{\rho}$ 关系式的导出及讨论

对氧化-还原排代色谱法浓缩铀同位素, 垣花^[5] 曾提出一个表示铀同位素单级分离系数 S_2^* 和两相中不同价态的铀浓度之比的关系式:

$$S_2^* = S_2 \left(1 + \frac{K_e - 1}{1 + \rho} \right) \left[1 + \frac{(\bar{K}_e)^{-1} - 1}{\bar{\rho}} \right] \quad (15)$$

式中 K_e 和 $\bar{K}_e$ 分别为液相和固相中同位素交换反应:



的交换平衡常数, 且:

$$\bar{K}_e = K_e \cdot \frac{S_2}{S_1} \quad (17)$$

S_1 和 S_2 分别为 $\text{U}(\text{IV})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 单独作相分配时的铀同位素单级分离系数, ρ 和 $\bar{\rho}$ 分别为液、固相中 VI 价铀对 IV 价铀浓度之比。改变液相中的组成和浓度, K_e 、 $\bar{K}_e$ 、 S_1 和 S_2 改变甚微, 但可对 ρ 和 $\bar{\rho}$ 发生很大影响。 S_2^* 随 ρ 的增加、 $\bar{\rho}$ 的减小而变小, 当 ρ 趋于无限大而 $\bar{\rho}$ 趋于无限小时, S_2^* 趋于极限。在阳交换时, ^{235}U 浓集于液相, 故此时 S_2^* 有最佳值, 但未见有获得这种成功的报道。为此, 有必要从理论上求得解答, 弄清 $\rho \rightarrow \infty$ 而同时 $\bar{\rho} \rightarrow 0$ 的实验条件是否可以得到。

现把全回流得出的解析式 (10) 和 (11) 彼此相除, 得:

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{M}_{\text{U(VI)}}}{\bar{M}_{\text{U(IV)}}} = \frac{M_{\text{U(VI)}} - \frac{1}{2} M_{\text{Fe(III)}}(1 - \beta)}{M_{\text{U(IV)}} + \frac{1}{2} M_{\text{Fe(III)}}(1 - \beta)} \quad (18)$$

令 $\frac{1}{2} M_{\text{Fe(III)}}(1 - \beta) = \Delta$, 则

$$\bar{\rho} = \frac{M_{\text{U(VI)}} - \Delta}{M_{\text{U(IV)}} + \Delta} = \frac{M_{\text{U(VI)}}}{M_{\text{U(IV)}} + \Delta + \Delta/\bar{\rho}} \quad (19)$$

令 $\frac{\Delta}{M_{\text{U(VI)}}} = \phi$, 得:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\frac{1}{\rho} + \phi \left(1 + \frac{1}{\bar{\rho}}\right)}$$

化简得:

$$\bar{\rho} = \frac{1 - \phi}{\frac{1}{\rho} + \phi} \quad (20)$$

式中 ϕ 的物理意义为: 因氧化还原反应产生的 U(V) 摩尔浓度 $\frac{1}{2}M_{\text{Fe(III)}}(1-\beta)$ 在 $M_{\text{U(VI)}}$ 中所占百分率。从(20)式可知, 要使 $\rho \rightarrow \infty$ 而同时 $\bar{\rho} \rightarrow 0$, 只有 $\phi \rightarrow 1$ 才有可能。又因 $\bar{\rho} \rightarrow 0$ 时, $M_{\text{U(VI)}} \rightarrow 0$, 这时 $M_{\text{U(VI)}}$ 全部由 U(V) 被 Fe(III) 氧化而生成, 故按 ϕ 的定义, 要使 $\phi \rightarrow 1$, 只有 $\beta \rightarrow 0$, 就是说, 全部排代离子用于氧化而不进行排代, 显然这是不可能的。

同时, 实验条件的变动对 ϕ 的影响常常很小, 因此, $\bar{\rho}$ 和 ρ 常向同一方向变动, 特别在较小的 ρ 值范围内更为明显。这时, 实际可行的途径是寻找 ρ 足够大而 $\bar{\rho}$ 足够小的实验条件。为此, 找到一个 ϕ 值足够大的体系便成为关键, 对这一问题的理论探讨在另文中进行。

参 考 文 献

- [1] Kakihana, H. et al., Proc. Third Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, New York, 12, 342 (1965).
- [2] 垣花秀武, 藤井靖彦, 原子力工業, 23 (12), 31 (1977).
- [3] Tetsuya, M. Miyake, Chemical Economy & Engineering Review, 12, 24 (1978).
- [4] 陈景仁等, 核化学与放射化学, 6 (2), 59 (1984).
- [5] 垣花秀武, 日本化学杂志, 84 (10), 784 (1963).

STUDIES ON U(VI)-U(IV) REDOX DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY II. TOTAL REFLUX, EXCHANGE EQUILIBRIUM AND ρ - $\bar{\rho}$ RELATION ON CATIONIC EXCHANGE BED

QIU LING CHEN JINGREN

(Modern physics Department of Lanzhou University)

ABSTRACT

A method of analysing total reflux state is suggested to study the multicomponents ionic exchange equilibrium involved in the U(VI)-U(IV) redox cationic displacement chromatography and a series of exchange equilibrium formulas for individual ions are derived. Based on these results, relation between ρ and $\bar{\rho}$ which are determinate parameters for the single-stage separation coefficient is established as follows:

(下转第170页, Continued on p.170)

THE USE OF MELT SUBSTRATE IN THE WILZBACH EXPOSURE METHOD

YI MINGGUANG

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

DING SHAOFENG MENG ZHAOXING

(Department of Chemistry, Beijing Normal University)

ABSTRACT

A modified Wilzbach method—the melt substrate exposure method is developed, which gives a tritium labelling efficiency 5.2 times higher than that of the original Wilzbach exposure, and, if during the melt exposure a high frequency electric discharge is passed through the tritium gas for 10 minutes, the tritium labelling efficiency becomes 46 times higher than the original method.

It seems that the labelling is more efficient at the melting point of the substrate than at room temperature (25°C).

The tritium labelling efficiency obtained is directly proportional to the pressure of the tritium gas when the pressure is less than 40 mmHg, but it is nearly constant when the pressure is raised above 40 mmHg.

Key words Melt substrate, Wilzbach exposure method, Tritium labelling, High frequency electric discharge, Sterol.

(上接第136页, Continued from p.136)

$$\bar{\rho} = \frac{1 - \phi}{\frac{1}{\rho} + \phi}$$

$\bar{\rho}$ and ρ are the molar concentration ratio of U (VI) to U(IV) in resin and in liquid phase, respectively; ϕ is a function of the effective displacement percentage β :

$$\phi = \frac{1}{2} M_{Fe(III)} (1 - \beta) / M_{U(VI)}$$

It can be predicated from the above equation that ideal experimental conditions by which $\bar{\rho} \rightarrow \infty$ while $\rho \rightarrow 0$ can not be found.

Key words U (VI)-U (IV) ionic exchange equilibrium, Displacement chromatography, Enrichment of uranium isotope.