

离子交换色层法 分离铀同位素的实验研究

李书芳 苏友仁 吕夺英 伍国贤 陈秋生

(原子能研究所, 北京)

本文利用色带迁移法研究了树脂交联度、树脂粒度、树脂床温度、带迁移速度(流速)、以及推移剂的性质与组成等因素对铀同位素分离的影响, 给出了铀同位素分离的较佳条件, 得到了比以往U(VI)络合物体系较好的分离结果, 并对结果进行了一定的讨论。

关键词 铀同位素分离, 带迁移, 离子交换色层法。

引 言

在以前的工作^[1]中, 我们研究了铀酰盐水溶液和磺酸型阳离子交换树脂间的铀同位素浓缩过程。本文通过大量带迁移实验, 研究树脂性能, 树脂床温度, 带迁移速度(流速)以及推移剂组成等因素对铀同位素分离的影响。以便从中得出规律性的认识, 作为确定分离条件的依据。这对利用树脂法分离铀同位素的研究无疑具有比较重要的意义。

实 验

将一定量的铀酰溶液(UO_2Cl_2 或 UO_2SO_4)以尽可能大的浓度缓慢加入到树脂床的顶部, 使之形成界面清晰、端面整齐的铀酰树脂带。加入与推移剂浓度相同的相应有机酸, 洗去色带形成时所产生的物质(如 Cl^- , SO_4^{2-} 及可能的盐)。然后用选定的推移剂推移, 控制一定的流速。当色带迁移至柱底部时分段接收其流分并分析铀的浓度, 从带头和带尾各取相当于1g铀的淋出液, 分别作为精料和贫料。用30% H_2O_2 沉淀铀, 灼烧成 U_3O_8 , 再经氟化成 UF_6 , 供质谱分析用。

结果与讨论

1. 树脂性能对铀同位素分离的影响

1983年7月20日收到。

本组实验在内径25mm,长2000mm的交换柱内进行,以pH=4.4,0.29M的柠檬酸氢二铵推移10cm的铀带,树脂为磺酸型阳离子交换树脂(凝胶型),实验温度25℃。

粒度200—400目,不同交联度的树脂分离效果列于表1。

表1 树脂交联度对²³⁵U和²³⁸U分离的影响

实 验 序 号	交 联 度	$\frac{\Delta C}{C}, \%$
1	× 2	1.77
2	× 4	1.93
2	× 6	2.39
4	× 8	2.60
5	× 12	1.29

* 质谱仪分析误差为±0.15,以下各表相同。

结果表明,交联度在2%至8%范围内,分离效果 $\Delta C/C$ 值随交联度增加而增大。但当交联度为12%时, $\Delta C/C$ 值就突然下降。一般来说,提高交联度有利于铀同位素分离,但交联度太高,树脂相网络孔径太小,反而增加了离子在树脂相内的扩散阻力,使同位素交换速度变慢,因而导致 $\Delta C/C$ 值变小。

选用树脂交联度8%,在上述实验条件下,对不同粒度的树脂进行带迁移实验,获得的结果列于表2。

表2 树脂粒度对²³⁵U和²³⁸U分离的影响

实 验 序 号	粒 度, 目	$\frac{\Delta C}{C}, \%$
6	120—150	0.90
7	150—200	1.27
8	200—400	2.62
9	200—300	3.18

由表2可见,树脂目数增大, $\Delta C/C$ 值显著增高。对分离同位素,均采用目数大的微粒树脂以获得较高的分离效果。树脂颗粒小,比表面大,反应速度快且易达到交换平衡,这都对分离同位素有利。8号和9号实验还说明,经过严格匀选的微粒树脂的分离效果显著增高,因此,选用颗粒规整,粗细一致的微粒树脂来制备装填均匀的交换柱是获得高效分离的必要条件。

2. 温度及流速对铀同位素分离的影响

选用交联度8%,粒度200—300目的磺酸型阳离子交换树脂,在1.的实验条件下,对不同温度和流速进行实验,获得的结果列于表3。

结果表明:(1)在同一温度下,流速增加, $\Delta C/C$ 降低;(2)在同一流速下,温度增加, $\Delta C/C$ 明显增大。由此可见,提高树脂床的温度,能加快化学反应速度,增大分离效果。这是对凝胶树脂而言,因为这种树脂比表面小,提高温度能加快树脂相的化学交换和同位素交换速度。

从表3几次实验看,流速增加都导致分离效果的降低,在流速<3cm/h时, $\Delta C/C$ 基本

表3 温度及流速对²³⁵U和²³⁸U分离的影响

实验序号	温度, °C	流速, cm/h	$\frac{\Delta C}{C}$, %	
10	25	1.5—2.5	3.18	3.05
11	25	6.0	1.61	1.50
12	75	6.0	2.79	2.83
13	75	10.5	2.05	2.06
14	75	16.0	1.24	1.35
15	75	35.0	0.52	0.56

不受流速变化的影响,看来化学反应速度与同位素交换速度相差不多。当流速为6.0cm/h, $\Delta C/C$ 就下降,这说明化学反应速度已不能满足同位素平衡的需要。当把树脂床的温度提高到75°C时,流速同样为6.0cm/h, $\Delta C/C$ 就比25°C时的结果显著提高了。然而当75°C时,流速提高至10.5cm/h以上, $\Delta C/C$ 又明显下降。这说明树脂的化学交换性能还有待提高,树脂方面还有潜力。

3. 推移剂对铀同位素分离的影响

文献[2]指出,只有在一相中为离子,而在另一相中为很少分解的络合物(或化合物)的情况下,才能得到比较高的分离因子。在分离过程中,推移剂决定着铀酰络合物的形成与稳定性,因此它对同位素的分离起着关键性的决定作用。我们选择了几种典型的无机酸和有机酸的铵盐为推移剂,并改变推移离子和推移剂的浓度,研究了它们对同位素分离的影响,实验结果列于表4。

I和II组实验分别说明,对于无机和有机推移剂, $\Delta C/C$ 增大的趋势与其和铀酰离子 UO_2^{2+} 形成络合物能力增大的趋势相一致,即铀酰络合物稳定性增大, $\Delta C/C$ 也随之增大,其顺序为 $F^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$ 和 $HCit^{2-} > Tart^{2-} > Mal^{2-}$ 。表4结果说明,有机推移剂远比无机推移剂的 $\Delta C/C$ 值要大,这是由于有机阴离子一般都比无机阴离子络合能力强的缘故。

III组实验仅改变推移离子,其 $\Delta C/C$ 值基本不变。这是因为在色带迁移过程中,推移离子仅起在色带后沿界面置换铀酰离子的作用,并不参与色带内部同位素交换反应。

IV组实验仅改变推移剂的浓度,其 $\Delta C/C$ 随推移剂浓度的降低而增大。这是由于降低推移剂浓度导致了板高降低、板数增加的缘故。另外,我们注意到,降低浓度使色带内部的pH值稍有增大。推移剂的pH值应选择形成铀酰络合物的最佳pH值,但在色带内部远小于此值,一般为pH=2左右,当推移剂浓度降低时,此值略有增大,从而使铀酰络合物的稳定性增加,这对分离同位素是有利的。

4. 分离铀同位素的较佳条件及其结果

通过以上大量实验,确定出在室温下分离铀同位素的较佳条件是:树脂为交联度8%、粒度200—300目的磺酸型阳离子交换树脂,流速为2cm/h,铀带长10cm,推移剂以柠檬酸氢二铵为最佳。并在该条件下改变推移剂的浓度,获得的结果列于表5。

由表可见,在上述所选条件下,柠檬酸氢二铵所获得的 $\Delta C/C$ 值均在3%以上,而流速却比25号和26号实验提高2倍,比27号实验提高4倍。因此,从分离效果和流量两方面综合衡量,上表的结果与分离条件都是最佳的。

黄玉山、林原芳、张恩琇等同志承担了本工作有关分析工作，一并致谢。

表4 推移剂对²³⁵U和²³⁸U分离的影响

组别	实验序号	推 移 剂	树 脂	树脂床尺寸, mm	铀带长, cm	流速, cm/h	$\frac{\Delta C}{C}, \%$
I	16	NH ₄ ClO ₄ , 0.3M pH=4.4	磺 酸 型 ×4,200—400目	φ 20 h 1800	10.0		0.14
	17	(NH ₄) ₂ SO ₄ , 0.5M pH=4.2		φ 20 h 1800	13.5	1.6	0.23
	18	NH ₄ F, 0.54M pH=4.4		φ 24 h 1200	10.0	1.6	1.04
II	19	(NH ₄) ₂ HCit, 0.3M pH=4.4	磺 酸 型 ×4,200—400目	φ 20 h 1800	10.0	1.2	2.57
	20	(NH ₄) ₂ Tart, 0.3M pH=4.4			13.5	1.1	2.40
	21	(NH ₄) ₂ Mal, 0.3M pH=4.4			13.5	0.5	2.15
III	22	NH ₄ Ac, 0.2M pH=4.95	磺 酸 型 ×6,200—300目	φ 20 h 1700	14.0	1.4	2.07
	23	NaAc, 0.2M pH=4.95			15.0	2.1	2.08
	24	Mg(Ac) ₂ , 0.2M pH=4.95			15.5	2.2	2.15
IV	25	(NH ₄) ₂ HCit, 0.29M pH=4.4	磺 酸 型 ×8,200—400目	φ 25 h 1800	9.0	0.7	2.64
	26	(NH ₄) ₂ HCit, 0.19M pH=4.4			9.5	0.7	3.60
	27	(NH ₄) ₂ HCit, 0.15M pH=4.4			9.0	0.4	4.26

表5 分离²³⁵U和²³⁸U的较佳条件及其结果

实验序号	推 移 剂	树 脂	树脂床尺寸, mm	铀带长, cm	流 速, cm/h	$\frac{\Delta C}{C}, \%$
28	(NH ₄) ₂ HCit, 0.31M, pH=4.4	磺 酸 型 × 8 200—300目	φ 25 h 1800	10.0	2.2	3.05
29	(NH ₄) ₂ HCit, 0.29M, pH=4.4			10.0	2.0	3.18
30	(NH ₄) ₂ HCit, 0.19M, pH=4.4			10.5	1.9	3.60

下转第41页(Continued on p.41)

FANG SHENGQIANG FU LIAN

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

It is found that the relation among single bond length ($r_{\text{HC}}, r_{\text{AB}}$), covalent radius ($r_{\text{H}}, r_{\text{C}}, r_{\text{A}}, r_{\text{B}}$) and percent ionic character (i) is quite accurately given by the expressions $r_{\text{HC}} = r_{\text{H}} + r_{\text{C}} - (0.18i r_{\text{C}}^{-\frac{1}{2}} + 0.05)$ for hydrogen bond (H-C) in hydride and $r_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - 3^{-1} i r_{\text{A}}^{\frac{1}{2}} r_{\text{B}}^{-\frac{1}{2}}$ for bond (A-B) in other compound, in which the electronegativity of atom B is greater than that of atom A. From the calculated bond lengths the reduced partition function ratios of various molecular species are estimated.

Key words Chemical bond, Bond length, Isotope effect, Reduced partition function ratio.

上接第16页(Continued from p.16)

参 考 文 献

- [1] 李书芳等, 核化学与放射化学, 4(2), 126(1982).
 [2] Ciric, M., *Energie Nucleaire*, 10(6), 376(1968).

EXPERIMENTAL STUDY ON THE SEPARATION OF URANIUM ISOTOPES BY ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

LI SHUFANG SU YOUREN LÜ DUOYING
 WU GUOXIAN CHEN QIUSHENG

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

ABSTRACT

Resin cross linkage, resin size, temperature of resin bed, migration rate of band, characteristics and composition of displacer affecting separation of uranium isotopes are studied in displacement chromatography.

Preferable conditions for uranium isotopes separation are given.

Key words Separation of uranium isotopes, Migration, Ion exchange chromatography.