

同位素色谱分离中 塔板高度与树脂颗粒度的关系

徐惠群 凌达仁 郑祖英

杨坤山 王娅妮

(兰州大学现代物理系)

关键词 同位素分离, 离子交换, 理论塔板当量高度。

引言

化学交换法分离同位素已成为离子交换色谱研究中的一个重要课题, 并获得了较大进展^[1-3]。和元素分离比较, 改进同位素分离的实验条件, 提高柱性能是一个更显突出的问题。通常用理论塔板当量高度(HETP)表示柱的性能。它和体系的温度、流速、排代剂浓度和树脂颗粒度关系密切。有关这些因素和HETP之间的定量关系的系统研究报道甚少。树脂颗粒度与HETP之间的定量关系的研究仅见于元素分离过程^[4,5]。

本文将用不同粒度的树脂, 以锂同位素分离为对象, 研究树脂颗粒度对HETP的影响。并用精馏型平衡塔板理论处理数据^[6], 找出它们之间的定量关系。

实验

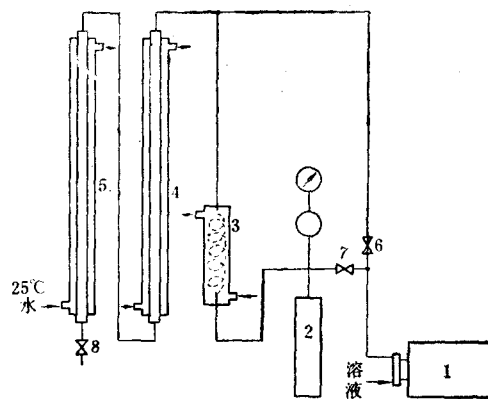
经二次水力分选^[7]的001×20磺酸型树脂(由北京铀矿选冶研究所陆显尧同志提供)用标准方法处理。各种树脂颗粒度见表1。

表1 各树脂颗粒度

树脂	I	II	III	IV
直径, μm	71—90	51—65	36—50	31—40
%	65	88	91	93

图1 实验装置示意图

1——柱塞式计量泵; 2——缓冲槽; 3——换热器;
4, 5——离子交换柱; 6, 7, 8——阀门。



1983年4月25日收到。

选用管柱挺直、内径均匀的玻璃柱作交换柱。各柱内径约为1cm, 最大操作压力 50—60 kgf/cm²。在有恒温夹套的玻璃柱中, 以10ml/min的流速恒流装填饱和硝酸锌溶液配制的树脂浆。然后, 用4N硝酸将树脂转换成H⁺型, 水洗至中性备用。此时两柱床高共210±3cm, 总交换容量570±10毫克当量。

实验在图1所示的装置上进行。在 $t=25\pm1^{\circ}\text{C}$ 的实验温度下, 用IZJT型柱塞计量泵(1)经阀(6)将一定量的0.979M的LiAc泵入交换柱, 使形成带长 l 为14cm的锂吸附带。然后经由阀(7)和热交换器(3)将0.5M $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 排代剂以 $\bar{V}=5\text{ml/min}$ 的线性流速泵入交换柱进行排代。由火焰检测器在柱(5)出口检出锂起, 分部收集样品。此时排代距为14.75带长。

用WFD-Y₂型原子吸收分光光度计测定锂流出液浓度, 绘出排代曲线(见图2)。

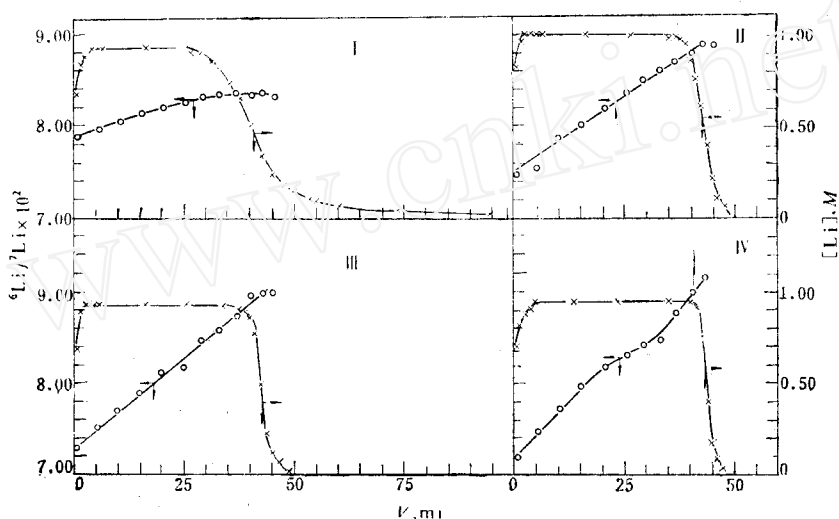


图2 锂元素排出曲线和锂同位素分布曲线

实验条件: $t=25\pm1^{\circ}\text{C}$; $\bar{V}=5\text{ml/min}$; 吸附带长14cm; $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 浓度0.5M; 排代距14.75。I, II, III, IV为表1中的树脂粒度。

用离子交换法将醋酸锂流出液转换成硝酸锂, 在ZhT-1301质谱计上测定锂同位素丰度比, 绘出同位素丰度分布曲线(图2)。

结果和讨论

根据图2的曲线, 用数值积分的矩形公式^[9], 计算各轮实验的富集总量 E' , 结果列于表2。

实验测得料液中 ^6Li 的摩尔分数 $x_0=0.0749$, 在一定范围内, 富集系数 $e=0.0034\pm0.0004$ 和经验常数 $a=0.65$ ^[9]。由以上各值及实验所测得的 E' 值, 用描述同位素稳定谱带的方程^[6]算出规定的一组用理论塔板数表示的带长 P 所对应的锂同位素稳定谱带的表征值(表3)。用作图法^[9]求出各轮实验的 E' 值对应的理论塔板数, 并由式 $H=l/P$ 算出对应的理论塔板当量高度 H (表2)。做出HETP和树脂颗粒度的关系图(见图3)。

从表2和图3可以看到, 在本实验的粒度范围内, 在双对数坐标图中HETP与树脂的平

均半径 r 呈线性关系。由此得到:

$$H = C\bar{r}^\alpha$$

式中 C 为常数, $\alpha = 2.4$ 。

Jardy^[4]研究元素分离时, 高压离子交换过程中, 流速、树脂颗粒度和HETP的关系, 曾

表2 各种颗粒度树脂所对应的塔板高度

树脂	I	II	III	IV
$\bar{r}, \mu\text{m}$	41.2	29	22.5	18.5
E'_e	0.0269	0.0613	0.0732	0.0861
P	27	90	115	250
H, cm	0.52	0.16	0.12	0.056

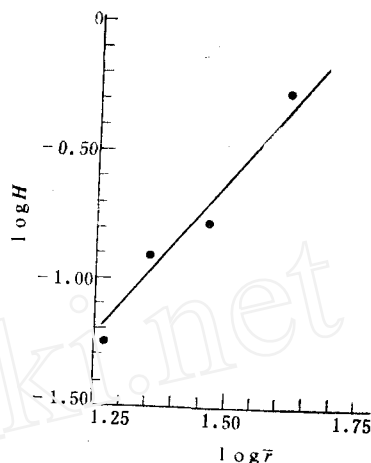


图3 HETP和树脂颗粒度的关系曲线

得到关系式 $H = K d_p^\alpha$, 式中 K 为常数; d_p 为树脂直径; α 随溶液相流速增大而下降, 其值介于1.4和2.1之间。作一定近似后能得到与Snyder^[5]相近的结论, 即近似认为 $H = C' \bar{V}^\beta d_p^\alpha$, 式中 C' 为常数; $1.4 \leq \alpha \leq 1.8$; $0.3 \leq \beta \leq 0.6$ 。以前的实验^[9]中曾得到 $\beta = 0.4$ 的结果。本实验求得 $\alpha = 2.4$, 略大于Jardy和Snyder的结果。这可能是因本实验采用的树脂交联度(20%)较他们所用的(8%)大得多, 从而使树脂颗粒度对HETP的影响更为显著, 使 α 变大。这就证明了Snyder公式适用于简单排代机制的同位素分离体系。

表3 锂同位素稳定谱带的表征值

P	40	80	150	200	300	400
p'	21.1	40.2	77.6	104.8	160.5	219.1
α_e	0.0794	0.0848	0.0939	0.101	0.115	0.130
E_e^L	0.0767	0.368	1.31	2.27	5.02	8.62

p' 为稳定谱带的前端点到 $x = \alpha_e$ 处的距离(用理论塔板数表示); α_e 为稳定谱带内, 待富集组分在富集端的丰度(用摩尔分数表示); E_e^L 为稳定谱带的富集部分内, 待富集组分的富集总量[即各塔板富集量(摩尔分数)之总和]。

从图2的锂元素排出曲线可以看到, 谱带后沿的拖尾, 随树脂颗粒度的减小而相应变小。这是由于在简单排代机制的离子交换色谱中, 交换速度由粒内扩散和液膜扩散控制。本实验中采用了高交联度树脂(20%), 这使粒内扩散的影响更为显著, 从而形成了以粒内扩散为主控作用的后沿拖尾的谱带。

根据以上的结果和数据处理, 得到如下结论: (1)根据同位素不稳定谱带的富集总量, 用精馏型平衡塔板理论处理实验结果, 可以获得HETP和树脂颗粒度之间的定量关系; (2)

Snyder公式适用于简单排代机制的同位素分离体系;(3)高交联度树脂传质过程以粒内扩散为主。

参 考 文 献

- [1] 世古真臣等, *Nucl. Technol.*, **50**, 178 (1980).
- [2] 凌达仁等, 科学通报, **21**, 1305 (1982).
- [3] 垣花秀武, 日本原子能委员会1980年年会文集, H. 60 (1980).
- [4] Jardy, A., *J. Chromatogr.*, **83**, 195 (1973).
- [5] Snyder, *J. Chromatogr., Sci.*, **7**, 352 (1969).
- [6] 凌达仁等, 高等学校化学学报, **4** (1), 70 (1983).
- [7] 岳廷盛等, 科技, **4**, 481 (1983).
- [8] 凌达仁等, 高等学校化学学报, **4**(4), 481(1983).

EFFECT OF RESIN SIZE ON HETP IN SEPARATION OF ISOTOPES BY CHROMATOGRAPHY

XU HUIQUN LING DAREN ZHENG ZUYING

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

In this report, the quantitative relation between the height equivalent to a theoretical plate (HETP) and the size of ion exchange resin is studied by enriching lithium isotopes with high pressure ion exchange displacement chromatography. The dependence of HETP on the size of the resin can be expressed as $H = C\tau^\alpha$, in which $\alpha = 2.4$ and it is found that Snyder's equation is suitable for such a system of isotope separation as may be explained by the simple displacement mechanism.

Key words Hight equivelent to a theoretical plate, Ion exchange, Separation of isotopes.