

铀同位素离子交换色谱分离过程的研究

吕本英 陈秋生 苏友仁 李书芳 蒋桂玉 张承凯

(原子能研究所)

本工作研究了铀同位素的离子交换色谱浓缩过程, 讨论和验证了带迁移过程中坪区消失前浓缩区、贫化区同位素浓度分布分别与穿透、反穿透过程中的浓缩区、贫化区同位素浓度分布相同的观点, 提出用三角形面积近似计算总富集量, 并由此引入了校正塔板高度的概念, 给出了铀同位素浓缩过程中主要参数间相互关系的几个公式, 并做了实验验证。

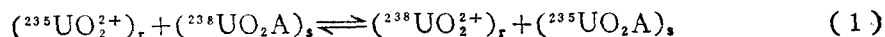
关键词 色谱, 铀同位素分离, 带迁移, 校正塔板高度。

前 言

本文继前文^[1]以柠檬酸体系为例, 研究铀同位素色谱浓缩过程。类似的工作在文献[2—6]中曾有报道。本文在实验的基础上, 把穿透过程中²³⁵U浓缩分布曲线的浓缩区近似为一个三角形, 贫化区近似为一个矩形, 根据物质守恒原则, 利用塔板理论, 导出了铀同位素色谱浓缩过程中若干参数间相互关系的几个公式, 并以实验作了验证。

理 论 部 分

文献[1]指出, 在铀酰盐(UO₂A)的水溶液和磺酸型阳离子交换树脂之间有下述同位素交换反应:



基于上式的同位素浓缩过程, 其单级分离因子 $\alpha > 1$, 令 $\alpha = 1 + \epsilon$, ϵ 称为单级浓缩系数。 ϵ 有三种“倍增”方式: 穿透、反穿透和带迁移。

1. 穿透过程 穿透过程是使铀酰盐的水溶液穿过离子交换树脂柱, 穿出液中²³⁵U相对浓缩程度($\Delta C/C_0$)对铀的穿出量作图, 如图1所示。

文献[7]给出了由穿透法测 ϵ 的公式:

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \frac{V_i C_i (R_i - R_0)}{QR_0} \quad (2)$$

其中 V_i 为第 i 份穿出液体积, C_i 为第 i 份穿出液中铀的化学浓度, R_i 和 R_0 分别为穿

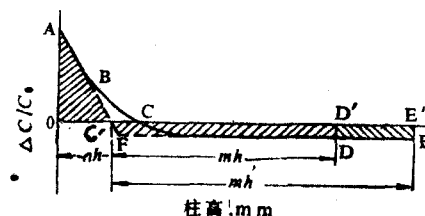


图1 穿透过程²³⁵U浓缩分布示意图

出液及供料中 ^{235}U 和 ^{238}U 的比值, Q 为柱中树脂对铀的总吸附容量。

如果把柱分成若干塔板, 图 1 中浓缩区的直线部分服从如下关系式:

$$C_j = C_0 \alpha^j = C_0 (1 + \varepsilon)^j \quad (3)$$

其中 C_j 为第 j 块板上 ^{235}U 浓度, 原点取分布曲线浓缩区直线部分与横轴的交点, C_0 为供料中 ^{235}U 浓度。对铀同位素由于 ε 甚小, (3) 式可写为:

$$C_j = C_0 (1 + j\varepsilon) \quad (4)$$

由 (4) 式可求出:

$$j = (C_j - C_0) / C_0 \varepsilon = \frac{\Delta C_j}{C_0 \varepsilon} \quad (5)$$

设与 j 块板相应的柱长为 s , 理论塔板高度为 h , 则

$$h = s / j \quad (6)$$

把图 1 中浓缩区近似为一个三角形 AOC' , 贫化区近似为一个矩形 $\text{C}'\text{D}'\text{DF}$, 按物质守恒原则, 其面积应相等。由此可得:

$$\frac{1}{2} q_c n^2 C_0 \varepsilon = m q_r C_0 \varepsilon \quad (7)$$

其中 q_c 为一块板高的柱中铀的总容量 (液、固两相), q_r 为一块板高的柱中树脂对铀的吸附量 (不包括液相中的铀), n, m 分别为浓缩区和贫化区的板数。设 $q_c = K q_r$, 代入 (7) 式可得:

$$n = \sqrt{2m/K} \quad (8)$$

实现 $n\varepsilon$ 的 ^{235}U 的相对浓缩所需穿过的色谱柱的塔板数为 $m+n$, m 可由式 (8) 求出:

$$m = \frac{1}{2} K n^2 \quad (9)$$

设 n 块板的浓缩区从前沿起第 x 块板上 ^{235}U 的浓度为 C_x , 由式 (4)、(8) 可得:

$$C_x = C_0 \left[1 + \left(\sqrt{\frac{2m}{K}} - x \right) \varepsilon \right] \quad (10)$$

式中 $x \leq n$ 。

实际上, 穿透过程中浓缩曲线并非完全是一条直线, mh 长的贫化区所提供的 ^{235}U 只能补偿浓缩区的 AOC' 部分, 而 BCC' 部分也需要一定长度的贫化区补偿。为此, 我们引入校正塔板高度的概念, 并以 h' 表示。

$$h' = C'E' / m \quad (11)$$

令 $K_h = h' / h$, K_h 可称为板高校正系数。

将式 (9) 代入 (11) 式可得:

$$h' = 2C'E' / K n^2 \quad (12)$$

显然, $h' > h$, 设 ^{235}U 达到 $n\varepsilon$ 的最大浓缩程度所需穿过的色谱柱高度为 H , 则

$$H = mh' \quad (13)$$

把铀酰穿过一块校正塔板高度的色谱柱所需要的时间 t 称为单级推移时间, 达到最大浓缩程度所需要时间为 T , 则

$$t = T / m \quad (14)$$

2. 反穿透过程 反穿透过程是用适当的置换剂置换铀酰型树脂柱上的铀酰, 铀酰收集液中 ^{235}U 相对浓缩程度分布曲线如图 2 所示。

反穿透过程表现为铀酰型树脂柱尾部的反复贫化。与式(4)相类似, 贫化区 ^{235}U 分布服从公式:

$$C_j = C_0(1 - j\varepsilon) \quad (15)$$

3. 带迁移过程

(1) 带迁移与穿透、反穿透的关系 带迁移过程是用推移剂溶液推动一定长度的铀酰带在树脂柱中移动。未达到定态时带中 ^{235}U 相对浓缩程度分布如图 3-1, 达到定态时如图 3-2。

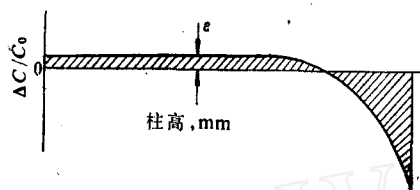


图 2 反穿透过程 ^{235}U 浓缩分布示意图

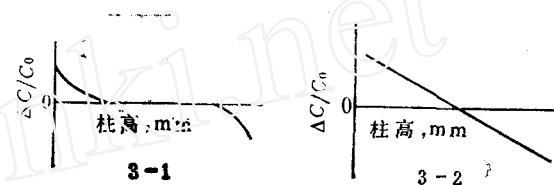


图 3 带迁移过程 ^{235}U 浓缩分布示意图
3-1非定态; 3-2定态。

我们认为, 相同条件下带迁移过程“坪区”消失前浓缩区、贫化区同位素分布分别与穿透和反穿透相同, 对此可作如下解释。

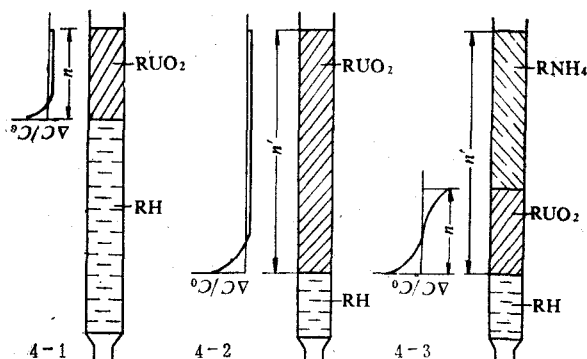


图 4 带迁移与穿透过程的比较

在相同条件下向两个氢型树脂柱连续加入柠檬酸铀酰溶液, 使柱上端均形成 n 个板高的铀酰带, 带中应有相同的同位素分布 (如图 4-1)。一个柱连续加柠檬酸铀酰进行穿透过程, 显然铀酰在经过贫化区 (^{235}U 浓度比供料低一个 ε) 时, 不产生两相间 ^{235}U 的净转移, 当铀酰进入浓缩

区以后, 则不断产生 ^{235}U 由树脂相向液相的净转移, 最后达到 ^{235}U 最大浓缩程度并到达铀酰型树脂带前沿。铀酰穿过的树脂增加到 n' 个塔板时, 树脂相 ^{235}U 浓缩分布如图 4-2 所示。

另一个柱以柠檬酸氢二铵为推移剂做带迁移实验, 铀酰带上部是 ^{235}U 的贫化区。带末端铀酰离子被置换下来进入液相, 向下流动时与树脂相的铀酰反复进行同位素交换, 不断产生 ^{235}U 从树脂相向液相的净转移, 直至液相同位素组成与供料相同。而当这些铀酰离子进入浓缩区以后则产生与穿透完全相同的浓缩过程。铀酰带被推移到 n' 个塔板数时, 带中 ^{235}U 浓缩分布如图 4-3 所示。由此可见, 带迁移实验 ^{235}U 的浓缩过程与穿透实验完全一样。同样可以说明带迁移实验 ^{235}U 的贫化过程与反穿透完全一样。弄清这一关系, 便可以用带迁移实验测 ε , 此时式(2)中的 Q 值应为带迁移过的树脂对铀的总吸附容量。带迁移实验与穿透实验相比, 铀的操作量小得多, 而且可以免去制备柠檬酸铀酰的麻烦, 但需对理论塔板高度有所估计, 推移距离不能超过“坪区”消失所需要的距离。

(2)带迁移过程同位素分布的定态条件 在带迁移过程带中同位素分布不再变化称为定态。对铀同位素,当带不很长,推移距离不很大时,同位素分布可以近似认为是一条直线。浓缩区、贫化区的 ^{235}U 浓度分布分别符合式(10)、(15)。

同位素带迁移浓缩过程带中同位素分布达到定态所需推移的距离与带长的关系在文献[2—6]曾有论述。文献[8]认为带中同位素分布达到定态所需推移距离为带长的50倍。

我们认为,铀带中同位素分布达到定态所需推移的距离可用下述方法估计:设有一个总板数为 P 的铀带,推移至定态后分别产生 n 个板的浓缩区和贫化区。由于带迁移与穿透实验同位素的浓缩过程相同,由式(9)求出的穿透过程产生 n 个理论塔板数的浓缩区所需穿过的校正塔板数 m ,也就是带迁移过程产生 n 个理论塔板数的浓缩区铀带所需推移的校正塔板数。以 $n=P/2$ 代入式(9)即可求得:

$$m = \frac{1}{8} K P^2 \quad (16)$$

设所推移的实际柱长为 H ,时间为 T ,则

$$H = mh' = \frac{1}{8} K h' P^2 \quad (17)$$

$$T = \frac{1}{8} K t P^2 \quad (18)$$

穿透及反穿透过程推导出来的公式适用于坪区消失前的带迁移过程,穿透过程铀酰穿过的(或反穿透过程穿过的)校正塔板数 m 等于带迁移中带被推移的校正塔板数。

实 验 部 分

实验所用树脂为磺酸型阳离子交换树脂(中国科学院上海有机所产品),200—400目,交联度8%,交换容量为4毫克当量/克干树脂,推移剂为柠檬酸氢二铵(0.29M, pH4.4),室温、质谱计为 $\text{CH}_4\text{-UF}$ 型。

1.穿透实验和基本参数的测定 使0.29M, pH4.4的柠檬酸铀酰以4厘米/小时的速度穿过内径2.5厘米、长4米的氢型树脂柱,逐份接收穿出液,前七份有关数据列于表1。

表1 穿透实验和基本参数测定数据表

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
含铀量 m_i , mg	2048.0	1824.0	1755.0	2835.0	5450.0	8220.0	10960.0
铀总量, mg	2048.0	3872.0	5627.0	8462.0	13912.0	22132.0	33092.0
$\frac{\Delta C}{C_0}$, %	0.88	0.67	0.50	0.34	0.50	0.01	0.04

表1各份穿出液的 $\frac{\Delta C}{C_0}$ 值对该份穿出液含铀量的中间值在横坐标上的位置如图5所示。

本文式(2)可写为 $\varepsilon = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{Q} \cdot \frac{\Delta C_i}{C_0}$,其中 m_i 为各份穿出液中铀含量。本实验测得 Q

值为 492.660 克铀，将表 1 数据代入此式，求出 $\varepsilon=0.00016\pm 0.00003$ 。

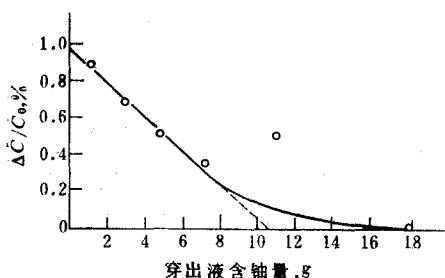


图 5 穿液过程²³⁵U 浓缩分布图

时间为 100 小时，由式(14)求出单级推移时间 $i=3$ 分。

2. 带迁移与穿透的比较 在与上述穿透实验相同的条件下，推移 16 厘米的铀带时的 $\Delta C/C_0$ 与穿透时结果对照列于表 2。

表 2 带迁移与穿透实验的 $\Delta C/C_0$ 比较

实验方法	穿 透	带 迁 移	
$\frac{\Delta C}{C_0}, \%$	0.96	1.02	1.05

在内径 2.5 厘米，长 1.2 米的色谱柱上，以 2 厘米/小时的速度，分别推移 6—42 厘米的铀带，带前沿 ²³⁵U 与供料相比的相对浓缩程度列于表 3。

表 3 ²³⁵U 相对浓缩程度与带长的关系

带长, cm	6	10	22	42
$\frac{\Delta C}{C_0}, \%$	1.10	0.96	1.04	1.06

由表 2 可见，相同条件下，坪区消失前带迁移与穿液过程前沿 ²³⁵U 相对浓缩程度基本相同。由表 3 可见，相同条件下，带迁移过程坪区消失前，前沿 ²³⁵U 相对浓缩程度（尾部贫化程度）取决于带前沿穿过的（后沿被反穿透的）塔板数，而不是铀带本身包含的板数。

3. 带迁移实验的定态条件 在内径 2.5 厘米、长 1.2 米的色谱柱上，以 2 厘米/小时的速度推移 6 厘米的铀带，带中 ²³⁵U 相对浓缩程度的分布如图 6。

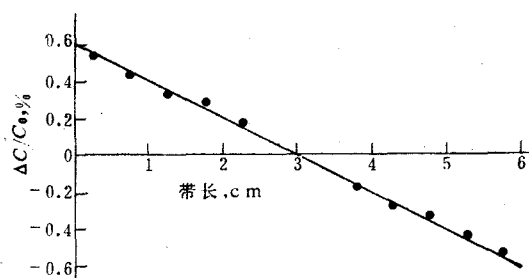


图 6 定态条件下²³⁵U 的浓缩分布

由图 6 可见，²³⁵U 分布已达定态。由分布曲线外推求得前沿对后沿 ²³⁵U 的相对浓缩程度为 1.22%。由式(5)求出铀带总板数

$P=76, h=0.8$ 毫米, $h'=K_h \cdot h=1.2$ 毫米, 由式(14)求出树脂柱实际包含的校正塔板数为 1000; 由公式 $m=\frac{1}{8}KP^2$ 求出达到定态所需要的校正塔板数为 794。由此可见, 实际推移的

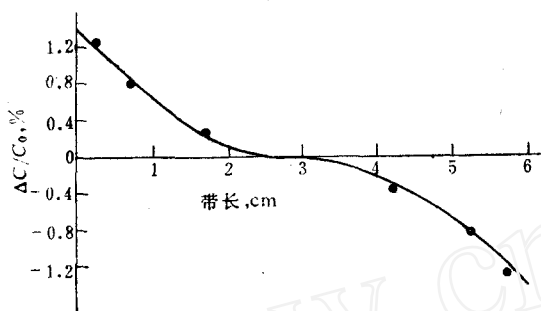


图7 非定态条件下 ^{235}U 的浓缩分布

距离已超过达到定态所需要的距离。

在上述色谱柱上, 以 1.2 厘米/小时的速度, 推移 6 厘米的铀带, 带中 ^{235}U 相对浓缩程度分布如图 7。

由图 7 可见, 带中同位素分布未达定态。带两端相对浓缩和贫化程度为 1.4%, 由图 7 求出 $h=0.25$ 毫米, $h'=0.38$ 毫米, 树脂柱包含的校正塔板数为 3158, 带包含的理论塔板数为 240; 按 $m=\frac{1}{8}KP^2$ 求出达到定态所需推移的校正

塔板数为 7920。本实验带被推移的距离只达到定态所需推移距离的 40%, 故未达到定态。

4. 浓缩程度与推移距离的关系 在与穿透实验完全相同的条件下, 将 1.5 米的铀带推移 72 米, 用 γ 谱测得前沿 ^{235}U 绝对浓度为 $(0.750 \pm 0.008)\%$, 后沿为 $(0.690 \pm 0.007)\%$, 前后沿 $\Delta C/C_0=8.6\%$ 。穿透实验测得的理论塔板高度为 1.3 毫米, 校正塔板高度为 2 毫米, 1.5 米长的铀带所含理论塔板数为 1154 块, 由式(17)求出达到定态所需推移的总距离应为 366 米, 头尾 ^{235}U 浓度相对差别 $\Delta C/C_0$ 应为 18.5%。实际推移距离为 72 米, 相当于 36000 块校正塔板数, 由式(9)求出所产生的浓缩区、贫化区板数分别为 256 块, 带两端 ^{235}U 浓度相对差别应为 8.2%, 实验值比计算值相对高 5%。由实验部分 3 和 4 可以看出, 按公式(16)和(9)估计定态条件和浓缩程度是可行的。

参加工作的还有伍国贤、王积龙、陈玉艾、古端等同志。吕耀昌、张恩琇、林原芳等同志承担了化学分析工作, 黄玉山、孟楚年等同志承担了质谱分析工作, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 李书芳等, 核化学与放射化学, 4 (2), 126 (1982).
- [2] P. Conrard et al., *Sep. Sci.*, 7 (5), 465 (1972).
- [3] P. Conrard, *Sep. Sci.*, 8 (1), 129 (1973).
- [4] P. Conrard, *Sep. Sci.*, 8 (2), 269 (1973).
- [5] H. Kakihana et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 14 (8), 572 (1977).
- [6] H. Kakihana et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 15 (4), 272 (1978).
- [7] F. H. Spedding et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6125 (1955).
- [8] M. Ciric, *Energ. Nucl.* 10 (6), 376 (1968).

STUDIES ON THE ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF URANIUM ISOTOPES

LÙ DUOYING CHEN QIUSHENG SU YOUREN LI SHUFANG
JIANG GUIYU ZHANG CHENGKAI

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

ABSTRACT

In this paper a process for the chromatographic enrichment of uranium isotopes is studied. A hypothesis is put forward which sets forth that during the process for band displacement chromatography the isotope distribution within the band in the ^{235}U enriched zone and the ^{235}U depleted zone is the same as in the breakthrough and the inverse breakthrough process respectively. A concept about the calibrated plate height is introduced. Several formulas describing the relationship between some main parameters in the process for the chromatographic enrichment of uranium isotopes are derived. The experimental results are in good agreement with the calculated values by these formulas. The calculations in the process for the chromatographic enrichment of uranium isotopes are thus simplified.

Key words Chromatography, Separation of uranium isotopes, Band displacement, Calibrated plate height.

简讯 国际标准化组织核燃料技术分委员会 (ISO/TC85/SC5) 于1984年4月10日在意大利罗马召开了第七次会议。

核燃料技术分委员会的主要任务是从事核燃料的制造、运输、贮存、核燃料后处理、放射性废物管理的标准化工作,同时搞一些诸如防临界裂变材料控制、物理保护和裂变材料质量保证等标准化工作。

会上,各工作组召集人报告了自1982年9月伦敦会议以来各组工作进展情况,详细讨论了各工作组今后的发展计划。

中国核工业部原子能研究所张积舜、李文焱两同志出席了这次会议并在会上发了言。