

离子交换色谱法分离铀同位素

杨恩波

关键词 铀同位素分离, 化学交换法, 氧化还原置换色谱, 单级分离系数。

离子交换色谱法分离铀同位素与一般化学交换法一样都包括以下三个过程的循环,

1. 两种铀化合物的形成;
2. 在这两种化合物中间 ^{235}U 和 ^{238}U 达到同位素交换平衡, 并实现同位素的不等机率分配;
3. 达到同位素交换平衡的两种铀化合物的两相分离。

离子交换色谱法分离铀同位素与一般化学交换法不同之处仅在于两相分离过程是在一种特殊的离子交换色谱体系中进行的。这种色谱柱上的一个塔板相当于一个分离单级。

由此可见, 离子交换色谱法分离铀同位素仅是化学交换法的一种特殊类型。因此, 本文在介绍离子交换法时, 常常涉及到一般化学交换法的问题。

化学交换法分离铀同位素的历史、现状和特点

自尤里 (H.C.Urey) 发现同位素交换反应以来, 应用化学交换法分离同位素已经取得了巨大的成就特别是在分离轻同位素方面, 早已成为工业生产的重要手段。例如重水的生产, Li 和 B 等重要同位素的分离等等。但是, 随着元素原子量增加, 用化学交换法分离同位素也越来越难。这是因为元素的原子量越大, 化学交换法的分离系数越来越接近于 1。表 1 中给出了一些不同元素的同位素单级分离系数。

表 1 化学交换法单级分离系数

同位素	H-D	$^6\text{Li}-^7\text{Li}$	$^{10}\text{B}-^{11}\text{B}$	$^{12}\text{C}-^{14}\text{C}$	$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	$^{235}\text{U}-^{238}\text{U}$
单级分离系数	3.0	1.04	1.03	1.02	1.026	1.001

从表中可以看出, 用化学交换法分离重同位素是相当困难的, 对于铀同位素来说, 以前甚至认为用化学交换法分离是根本不可能的。然而, 由于现代科学技术的发展, 特别是高效液体色谱的应用, 铀的新化合物的发现, 以及化学动力学的发展, 使化学交换法分离铀同位素终于成为可能。今天已经在实验室和中间工厂中证实, 化学交换法分离 ^{235}U 是一种经济的、有工业价值的方法而再次引起人们的普遍重视^[1]。

化学交换法分离铀同位素起源于美国。早在四十年代和五十年代, 特别是第二次世界大战前后, 由于 ^{235}U 在军事上和科学研究中的重要性, 美国在开展物理方法分离铀同位素的同时, 就开展了化学交换法的研究, 成为曼哈顿计划的一部分。当时, 曾对气-液, 气-固, 液-液, 液-固多种体系进行了广泛的研究, 但是没有找到一种稳定的、交换速度足够快的、有适当大小分离系数的体系^[2]。实验结果使不少人对化学交换法分离铀同位素产生了怀疑。Ames 实验室曾认为化学交换法分离铀同位素不能在工业上应用。六十年代以后, 美国基本上停止了这项研究。而日本和法国, 在坚持基础理论研究的同时, 继续寻找新的分离条件和新的化合物, 并取得了一定的进展。垣花秀武^[3]和下川等^[4]采用阴离子交换树脂和 U(IV)-U(VI) 交换得到了当时最好的分离效果, 实验中测定的分离系数达到 1.0012。然而, 由于其他问题, 特别是反应速度太慢没有得到解决。这种进展对工业应用来说还是遥远的。1972 年, 美国原子能委员会对下川^[4]的方法进行过评定。该法是将铀 (IV) 化合物先吸附在阳离子交换树脂上, 然后以氧化剂 FeCl_3 淋洗。评定时用的基本数据是: 分离系数 $\alpha=1.0005$, 塔板高 $H=2\text{ mm}$, 柱内径 $\phi=10\text{ mm}$, 树

脂 100~200 目, 流速 12 ml/d, 产品 3.2% 浓缩铀, (尾料为 0.25%)。评定结果, 要得到上述产品需要 500 年^[6]。如此苛刻的评价曾挫伤了一些研究者的积极性, 致使一些有益的研究工作停止了。但是, 日本和法国的科学家们仍是满怀信心坚持他们的研究工作, 终于在七十年代前后取得了突破性的进展: 法国发现一种新的铀化合物, 单级分离系数比目前最好的体系提高一倍^[6]。日本解决了动力学问题, 单级平衡时间小于 1 秒^[7,8]。这些重大进展使化学交换法的面貌为之一新。下面把日本 ACEP (旭化成化学交换过程) 的估计值与 1972 年美国原子能委员会的评定值做一比较 (见表 2), 就能清楚了解今天的化学交换法已经有了多大进展^[6]。

表 2 年产 1500 吨分离功单位浓缩厂的评定

评 定 项 目	1972 年 评 定 值	1978 年 ACEP 计算值
铀装载量, 吨	2,700,000	500
树脂装载量, 吨	48,000,000	2000
提取 3.0% 浓缩铀所需时间, 年	500	0.1~0.5

目前, 法国和日本已经完成了化学交换法的第一阶段研究, 进入中间工厂的试生产阶段。

1977 年法国原子能委员会宣布^[6], 化学交换法分离铀同位素获得成功。采用两种不常见的铀化合物, 生产费用相当于扩散法的十, 每公斤分离功单位耗电 600 度, 厂房占地面积比扩散厂小得多, 装置能力为每年每米³生产 100 公斤分离功单位 (现在最好的方法为 40 公斤分离功单位/年·米³)。

1978 年日本宣称用离子交换色谱法分离铀同位素获得成功。在由阴离子交换树脂分离塔组成的分离单元内, 可将天然铀的浓度由 0.71% 提高到 3.2%。1980 年 3 月日本决定建立中间工厂。同年 9 月在杂志上介绍了这个中间工厂的简要设计流程^[6], 但对一些关键技术没有透露。

1979 年, 美国和法国宣布联合研究化学交换法。

早在 1975 年苏联^[9]对化学交换法进行了评论, 澳大利亚, 罗马尼亚等国也在研究化学交换法。

化学交换法之所以受到普遍重视, 是因为这种方法比现有的浓缩铀方法有很多优点^[6]:

1. **低能耗** 化学交换法的依据是同位素交换反应。这种交换反应达到热力学平衡时, 两种同位素在两种化合物 (或两相间) 中的浓度不同, 这一过程并不需要体系以外的能量。虽然在回流过程或相分离时要消耗一定的能量。但比物理方法的能耗要小得多。如法国化学法的能耗只有扩散法的十。垣花秀武认为只用扩散法十的费用就能生产 3.0% 的浓缩铀。表 3 中比较了工业上已经应用的方法和正在研究中的方法的能耗和总费用。

表 3 各种浓缩铀方法的比较^[10]

方 法		单级分离系数 α	能耗, 度/分离功单位	分离费, 美元/分离功单位
I*	扩 散	1.0043	2600	120
	离 心	1.1	100	120
II**	激光(原子)	∞	100~200	20~80
	激光(分子)	∞	100~200	20~120
	喷 嘴	2~10	100~200	100~200
	化学交换	1.0012	100~300	100

* 已用于工业生产的方法;** 正在研究中的方法。

2. **有效利用天然铀资源** 扩散法尾料中含²³⁵U 约为 0.25%。为了利用这部分²³⁵U, 一些发达国家正考虑从尾料中提取剩余的²³⁵U。离子交换法的尾料可达到 0.1%, 这就有可能更充分地利用天然铀资源。

3. 工厂设备简单, 易于运行维修 离子交换法的主要设备是分离塔和连接管线, 阀门等。所用转动设备很少。例如十个分离单元用五台压缩泵就可运行。这比扩散法和离心法中使用大量转动机械要少得多。这种工厂的建设, 运行和维修不难, 没有超出现有化学工业的范围。但是, 酸性介质的腐蚀性是值得注意的。

4. 有利于解决能源短缺而不宜军用 化学交换法浓缩铀工厂生产动力堆用低浓铀很方便, 不需要级联就可以在单元内将铀浓缩到 20% 以下, 但是, 由于化学法平衡时间长, 生产用于军事目的的高浓铀周期也就相当长。另外, 由于高浓铀在交换塔内的堆积也容易发生临界。这些都使化学交换法难于在军事中采用。

5. 有利于环境保护 离子交换法分离铀同位素的介质是铀的溶液, 不向外扩散有害气体和氟化物等。

化学法分离铀同位素的基本理论

化学交换法的原理是 H.C. 尤里^[11]首先提出的。开始时只用于轻同位素的分离, 后来又用于中重元素(氧、氮等)同位素的分离。将化学交换法用于像铀这样的重同位素的分离是近年来才被证实的。元素的轻重不同, 只是分离的难易程度不同, 其原理是相同的。现以铀的同位素交换反应为例说明化学交换法的一般原理。

设 UA 和 UB 为两种铀化合物。当这两种化合物共存于一个体系之中并达到热力学平衡时, 两种化合物中铀同位素的浓度会有所差异。可用下述反应式表示这个过程:



式中 k 为平衡常数。若令 X 和 Y 为 ^{235}U 在 UA 和 UB 中的同位素含量, 则

$$\frac{X}{1-X} = \frac{Y}{1-Y}$$

或

$$\frac{Y}{1-Y} / \frac{X}{1-X} = \alpha \quad (2)$$

α 称为单级分离系数。在分子数不变的反应中, α 值与反应式 (1) 的平衡常数 k 相等, 即

$$\alpha = k = \frac{[^{235}\text{UB}][^{238}\text{UA}]}{[^{238}\text{UB}][^{235}\text{UA}]} \quad (3)$$

当 $\alpha > 1$ 时 ^{235}U 在化合物 UB 中浓缩, 当 $\alpha < 1$ 时, ^{235}U 在化合物 UA 中浓缩。如果反应 (1) 达到平衡后, 将 UA 和 UB 两种化合物用化学(或物理)方法分离, 就会在其中一个化合物中得到浓缩铀。若将这个已经浓缩了 ^{235}U 的化合物再作成 UA 和 UB 两种化合物并多次重复以上过程, 就能得到更高浓缩度的铀。从式 (2) 和 (3) 可知, α 值越大, 分离效果越好。那么分离系数 α 又与什么因素有关呢? 下面我们简要地叙述一下分离系数与同位素量子效应的关系。

按量子统计力学原理, 体系中量子状态数最大时就是化学平衡态^[12]。因此, 可以建立下列热力学平衡态与表示系统状态数目的“配分函数”的关系:

$$\Delta Z = -RT \lg \frac{\prod Q_i}{\prod Q_j} \quad (4)$$

式中 ΔZ 为反应自由能变化; Q_i 为反应物的配分函数, Q_j 为产物的配分函数。

比较一下式 (4) 与下述公式:

$$\Delta Z = -RT \lg k \quad (k \text{ 为平衡常数})$$

得到

$$k = \frac{\prod Q_i}{\prod Q_j} \quad (5)$$

对反应 (1), 式 (5) 可写成

$$\alpha = k = \frac{Q_{^{235}\text{UB}} Q_{^{238}\text{UA}}}{Q_{^{238}\text{UB}} Q_{^{235}\text{UA}}} \quad (6)$$

因此，只要能估算出各反应物和产物的配分函数值 Q ，就能计算出分离系数 α 。

一种化合物分子的配分函数 Q ，取决于该分子能级的数目，能值的大小以及各能级的简并态数目，即

$$Q = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{KT}} \quad (7)$$

式中 g_i 为简并态数， E_i 为分子的第 i 能级能量， K 为波尔兹曼常数， T 为绝对温度。

配分函数 Q 可以表示为下列各因子的乘积：

$$Q = Q_t Q_v Q_r Q_l Q_e \quad (8)$$

其中 Q_t 、 Q_v 、 Q_r 、 Q_l 和 Q_e 分别为平动、振动、转动、核自旋和电子配分函数。

在一般情况下， $Q_e \approx 1$ ， $Q_l \approx 1$ ，因此，

$$Q = Q_t Q_v Q_r \quad (9)$$

因为在任何温度下可以把平动看成是连续的；在常温下可认为转动也是连续的，振动可看成为简谐振动，此时同位素的配分函数比可以写成振动配分函数比的形式^[10]：

$$f = \frac{Q}{Q'} = \prod_i \frac{U_i e^{-\frac{\nu_i}{2}} (1 - e^{-\nu_i}) - 1}{U'_i e^{-\frac{\nu'_i}{2}} (1 - e^{-\nu'_i}) - 1} \quad (10)$$

式中 $U_i = \frac{h\nu_i}{KT}$ ， h 为普朗克常数， ν_i 为第 i 振动频率，因此，只要知道两种同位素络合物振动频率，

应用式(10)可以直接计算某些基元反应的同位素分离系数。权田^[14]等通过测定铀酰与 TBP、TnOA 和 Dowex 2×10 阴离子交换树脂的氯化络合物的红外光谱同位素位移，并按式(10)计算了 U(IV)—U(VI) 交换反应的平衡常数，这些计算值与实验中得到的平衡常数值非常符合(表 4)。因此，对某些铀络合物进行红外光谱研究，测得其同位素位移并计算平衡常数和估计分离效果，就可能选择出分离系数大的两种化合物。

表 4 U(IV)-U(VI)同位素交换反应平衡常数的计算值

配位素	Q/Q'	平衡常数*
8.4 N HCl	1.00150	1.0020
TBP	1.00157 1.00091	1.0013
TnOA	1.00157 1.00093	1.0010
Dowex 2×10	1.00127 1.00061	1.0013

* 实验中测得平衡常数值为 1.0010—1.0020。

将式(10)简化^[16]，并用同位素质量和力常数表示频率 ν_i ，则同位素配分函数比的对数为：

$$\ln f = \frac{\bar{K}}{24} \frac{F}{T^2} \frac{\Delta m}{m_A m_{A'}} \quad (11)$$

式中 $\bar{K} = (h/2\pi cK)^2$ ； F 为力常数，与化合物中铀原子和配位原子的键强度有关； m_A 和 $m_{A'}$ 为同位素质量； $\Delta m = m_A - m_{A'}$ 。在两种化合物中，同位素分离系数之对数：

$$\ln \alpha_{1,2} = \ln f_1 - \ln f_2 = \frac{\bar{K}}{24} \frac{F_1 - F_2}{T^2} \frac{\Delta m}{m_A \cdot m_{A'}} \quad (12)$$

从式(12)中可知：

1. 分离系数之对数与同位素质量差成正比，与质量平方(或同位素质量之乘积)成反比；
2. 分离系数之对数与两种化合物中同位素原子与另一原子或原子团之间的力常数差，亦即键强度的差成正比；

3. 分离系数的对数与绝对温度的平方成反比;
4. 当 $F_1 - F_2 > 0$ 时, $\alpha_{1,2} > 1$, 表明重同位素在强键化合物中浓缩。

式(10)和式(12)只是表明一个基元反应过程中产生的同位素效应。对于由多个基元反应构成的复杂反应和生成多种配位体的多级络合反应来说, 它的总同位素效应是所有基元反应产生的同位素效应的总和。垣花秀武^[10]等在研究两相分配体系的同位素效应时, 特别强调化学反应过程的各种同位素效应, 提出了化学同位素效应的理论。

这个理论假设:

1. 在水相中存在着水合反应和配位反应;
2. 在有机相(或树脂相)存在溶剂化作用和配位反应;
3. 在水相和有机相间存在同位素交换反应。

垣花秀武认为, 以上各种基元反应都可能产生同位素效应。

根据以上的假设推导出两相分配体系的分离系数表达式:

$$\ln S_{235}^{238} = \ln K_{235}^{238} + \ln(1 + e_c) \quad (13)$$

式中 K_{235}^{238} 为配位反应以外的各种同位素效应,

$$\ln K_{235}^{238} = \ln(1 + \Delta t) - \ln(1 + \Delta S) + \ln(1 + \Delta \bar{S}) \quad (14)$$

其中 Δt 为纯物理分配产生的同位素效应, ΔS 为水合反应产生的同位素效应, $\Delta \bar{S}$ 为溶剂化作用产生的同位素效应。从式(14)可知:

1. 如不发生水合反应 $\Delta S = 0$, $\ln K_{235}^{238}$ 最大;
2. 如不发生溶剂化作用, $\Delta \bar{S} = 0$, $\ln K_{235}^{238}$ 最小;
3. 如水合与溶剂化皆发生, 且 $\Delta S = \Delta \bar{S}$, 则 $\ln K_{235}^{238} = \ln(1 + \Delta t)$, 此时只有物理分配起作用。

式(13)中 $\ln(1 + e_c)$ 为配位反应产生的同位素效应:

$$\ln(1 + e_c) = -\ln(1 + \Delta c) + \ln(1 + \Delta \bar{c}) \quad (15)$$

其中 Δc 为水相络合反应产生的同位素效应; $\Delta \bar{c}$ 为有机相(或树脂相)络合反应产生的同位素效应。从式(15)中可以看出, 两相中络合反应产生相反方向的同位素效应。某些复杂体系中观察到的同位素效应比预想结果低得多, 甚至为零或负值, 可能是相反方向的同位素效应相互抵消或者水相同位素效应比有机相的大所致。为得到较大的化学同位素效应必须满足以下条件:

1. 两相中有一相不发生络合(或配位)反应;
2. 两相中的化学反应在完全不同的情况下进行, 如氧化和还原反应;
3. 某种络合物在两相中的克分子分数的差别较大, 如离子交换。

对于 U(IV)-U(VI) 电子交换反应来说, 其分离系数可以表示为如下的形式^[17]:

$$\ln S_{235}^{238} = \ln S(\text{VI}) - \ln[1 + x(K_e - 1)] + \ln[1 + \bar{x}(\bar{K}_e - 1)] \quad (16)$$

式中 x , \bar{x} 各为水相和树脂相中 U(IV) 的克分子分数; $S(\text{VI})$ 为只含有 U(VI) 时的分离系数, 该项通常很小, 可以忽略。 K_e 和 \bar{K}_e 各为溶液相和树脂相中 U(IV) - U(VI) 同位素交换反应的平衡常数。

按化学同位素效应的理论, 同位素分离系数与两相中是否发生化学反应以及化学反应的类型有关。因此, 在用化学法分离同位素时, 必须对体系中的各种反应, 例如水合(或水解)反应, 溶剂化作用, 配位反应以及氧化还原反应等等有清楚的了解, 以便找到最有效的分离体系。

分离体系和分离效果

前面已谈到, 分离系数的大小与同位素效应有关, 而同位素效应的大小又与反应类型与反应体系有关。若选择的体系合理, 可望达到最好的分离效果。当然最好的体系除了分离系数大以外, 还要求稳定性好, 以及动力学速度快等重要条件。

在采用离子交换色谱法分离铀同位素时, 最常用的体系(按反应类型分类)可分为三种:

1. U(VI) 络合物体系;

2. U(IV)络合物体系;

3. U(IV)-U(VI)电子交换(或氧化还原)体系。

这三种体系各有不同的特点。U(VI)络合物体系简单、稳定,反应速度快,但由于单级分离系数太小,没有实用价值。U(IV)络合物体系比U(VI)络合物体系复杂,稳定性亦不如U(VI),但分离系数比U(VI)体系大得多,而且反应速度也很快,人们认为U(IV)络合物体系是一个较好的体系。U(IV)-U(VI)电子交换体系复杂,比较稳定,分离系数最大。但该体系反应速度慢,常温下 $[H^+] = 1-4 M/l$ 时,速度常数为 $10^{-4} l/M \cdot s^{-1}$ [8]。多数作者认为U(IV)-U(VI)氧化还原体系是最有前途的,但要解决动力学问题。以下分别叙述这三种体系。

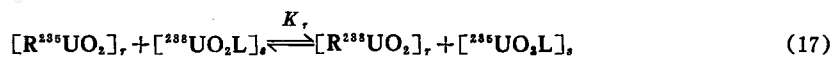
1. U(VI)络合物体系

溶液中或树脂上的U(VI)是以 $UO_2L_n^{(2-n)+}$ 的形式存在, $n=0, 1, 2 \dots$ 。当 $n=0$ 时,U(VI)以 UO_2^{2+} 的形式存在。不论是 UO_2^{2+} 还是 $UO_2L_n^{(2-n)+}$ 都含有两个金属-氧键。即在配位数不同的两种化合物中,U=O键未发生任何变化,可以认为铀在两种化合物(或两相)中,具有相近的存在形式,因此同位素效应很小。

实验的结果证明,U(VI)络合物体系的分离系数在1.00006—1.0002之间。大多数研究者认为, ^{235}U 都以配体络合物的形式在水相中浓缩,分离系数的大小与所用络合剂的种类及其与铀酰离子生成络合物的稳定程度有关。垣花秀武[18]等最近的研究指出:在用阳离子交换树脂和不同的络合剂时,得到如下的分离系数:1.00008(醋酸),1.00012(酒石酸)和1.00018(柠檬酸)。

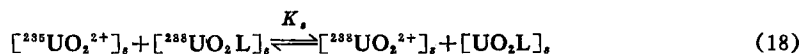
U(VI)络合物体系的分离系数可以认为由以下两个反应决定[10]:

树脂相和水溶液相之间的交换反应



式中R为树脂,L为配位体,r,s分别代表树脂相和水溶液相, K_r 为平衡常数,

水溶液中的同位素交换反应



根据以上反应导出分离系数的表达式:

$$\ln \alpha = \ln K_r [1 + x(K_s - 1)] \quad (19)$$

式中 x 为水溶液中 UO_2L 的克分子分式。从式(19)中可以看出,当 K_r 和 K_s 同时大于1或同时小于1时(即同位素浓缩方向一致时), x 值越大,分离系数 α 越大。如络合物非常稳定, $x \approx 1$, α 得最大值;

$$\lg \alpha = \lg K_r + \lg K_s \quad (20)$$

若络合物很不稳定, $x \approx 0$, α 取最小值:

$$\lg \alpha = \lg K_r \quad (21)$$

2. U(IV)络合物体系

溶液或树脂相中U(IV)以 UL_n^{4-n} 的形式存在,L为配位体, $n=0, 1, 2 \dots$ 为配位数。在两相间U(IV)与配位体之间配位键的形成和破坏产生较大的同位素效应。因此U(IV)络合物体系比U(VI)络合物体系的分离系数大。

按化学同位素效应理论,如果络合反应只在一相发生,就会产生较大的同位素效应。例如,在采用U(IV)络合物体系分离铀同位素时,将阴离子交换树脂转化为配体型。这种配体能与U(IV)生成配位化合物。当U(IV)离子通过树脂床时,生成配位化合物并吸附在树脂上,而在外部溶液中,使U(IV)以 U^{4+} 离子形式存在,这样就能得到较好的分离效果[20,21]。

表5中列出了一些U(IV)络合物体系分离铀同位素的条件和结果。其中例号1,2,3,4等就是用配体型阴离子交换树脂,因此分离效果较好。

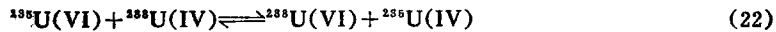
表 5 U(IV)络合物体系离子交换色谱分离铀同位素的条件和结果

例号	柱, 内径 × 高, cm	树脂	淋洗剂组成及浓度, M	U(IV)溶液浓度, M	柱上 U(IV) 吸附带数	带宽, cm	谱带通过柱时间, 小时	流出液中 ²³⁵ U丰度, %		
								前段	中段	后段
1	10 × 1200	阴, SO ₄ ²⁻ 型 0.310g/c.c. 5%交联度	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7	UCl ₄ 0.01	10	108	177	0.8210	0.7245	0.6302
2	10 × 1200	同上	H ₂ SO ₄ 1.0	UCl ₄ 0.01	10	108	177	0.8210	0.7245	0.6302
3	10 × 1200	阴, SO ₄ ²⁻ 型 0.303g/c.c. 8%交联	HCl 0.8 H ₂ SO ₄ 5	UCl ₄ 0.01	1	53	125	0.7670	0.7250	0.6830
4	10 × 1200	阴, SO ₄ ²⁻ 型 0.250g/c.c. 6%交联	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.4 pH 1	UCl ₄ 0.01	12	33	67	0.8058	0.7251	0.6450
5	10 × 5000	阳, H ⁺ 型	NaF 0.01 H ₂ SO ₄ 0.5	U(SO ₄) ₂ 0.1	40	56		0.7230	1.4330	

U(IV)络合物体系除去上述特点以外, 还比较容易实现连续生产。表 5 中的例号 5 是采取间断加料和淋洗剂的方法, 在一个柱上形成多个铀吸附带平行向前移动, 并在柱出口收集产品(浓缩铀)和尾料(贫铀)。表 5 中例号 5 通过长 50 米柱, 共生成 40 个铀吸附带, 将²³⁵U 之丰度从 0.72% 提高到 1.4%。

3. U(IV)-U(VI)电子交换体系

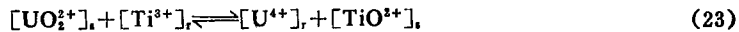
U(IV)-U(VI)电子交换体系十分复杂。该体系中包括U(IV)、U(VI)和其他阳离子的络合物, 由于多级络合物的存在, 人们估计体系中的络合物多达百种以上^[57]。另外, 体系中还有U(IV)和U(VI)的电子交换即同位素交换过程:



上式只表明反应的表现过程, 而实际反应要复杂的多, 可能包括多步反应。其中U=O键的破坏和生成产生很大的同位素效应。但这种反应的活化能很高, 反应速度非常慢^[8, 22, 23]。

在U(IV)-U(VI)交换体系的研究过程中, 曾经采用过多种方式, 如直接穿透法, 反穿透法, 置换色谱法, 混合穿透法以及U(IV)或U(VI)淋洗U(VI)或U(IV)型树脂法等等。

1. 直接穿透法^[24] 操作程序: 先将强酸性阳离子交换树脂转换为还原剂型, 如Ti³⁺型, 然后使U(VI)溶液通过交换柱。当U(VI)在柱上与Ti³⁺离子接触时, 发生还原反应:



生成的U⁴⁺吸附在交换柱上部, 随着UO₂²⁺的加入, 柱上形成的U⁴⁺吸附带逐渐加宽; 当继续加UO₂²⁺时, UO₂²⁺穿过U⁴⁺吸附区, 发生式(22)所示的同位素交换反应并在溶液相中浓缩²³⁵U。

直接穿透法也可以用U⁴⁺溶液穿过氧化型树脂柱的方式进行。这时一般要用阴离子交换树脂, 使生成的UO₂²⁺在柱中生成负离子吸附于柱上。

2. 反穿透法 反穿透法与直接穿透法相反, 是先将树脂转化为U(VI)型或U(IV)型, 制成交换柱, 然后以还原剂或氧化剂进行淋洗, 随着氧化、还原剂的加入, 在铀吸附区和氧化、还原剂吸附区之间形成的界面向前移动。由于这种方式在柱上发生氧化或还原两种过程, 也可以称为柱上氧化交换法和柱上还原交换法。

柱上还原交换法的反应过程以及两相中同位素的分配如图 1 所示^[25]。

当UO₂²⁺吸附在交换柱上时, 是以丰度比R₀(原始UO₂²⁺溶液中²³⁵U/²³⁸U的丰度比)均匀地分布于柱上。当还原剂, 如Ti³⁺将UO₂²⁺还原为U⁴⁺时, 产生的U⁴⁺与UO₂²⁺进行同位素交换, 则²³⁵U和²³⁸U两种

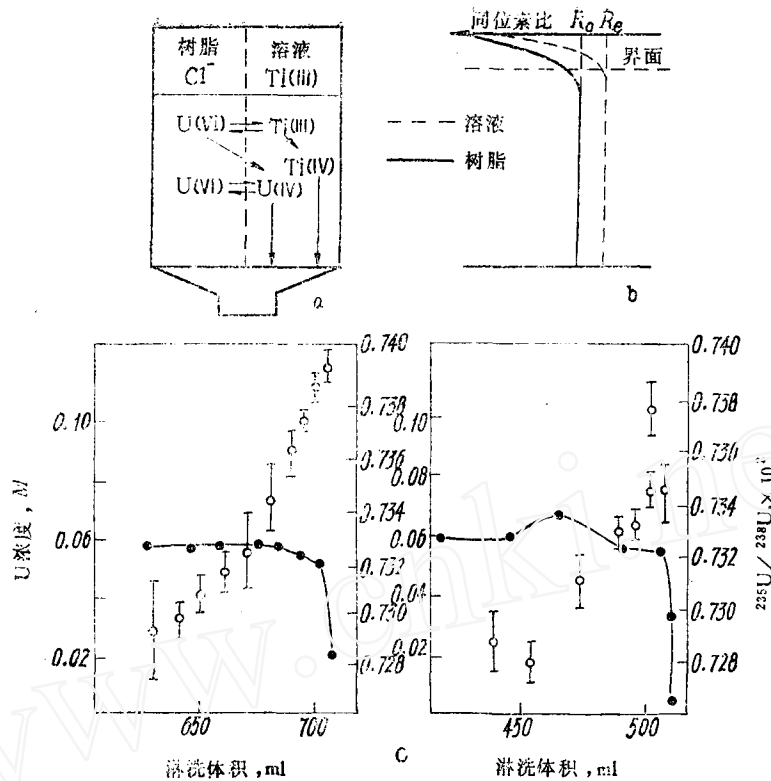


图 1 柱上还原过程的反应及同位素分布

a——反应图；b——同位素分布；c——两次实验测得的后界面区铀浓度(·)及丰度 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (○)

同位素在两种化合物及两相中分配，结果 ^{235}U 较多地进入树脂相而 ^{238}U 则较多地从树脂转入溶液相。这样流出液中 ^{235}U 贫化，而在界面上 ^{235}U 浓缩。按物料平衡关系，流出液中 ^{235}U 的贫化总量必然与界面上 ^{235}U 的富集总量相等。界面区的富集总量可用下式表示：

$$\Delta d = \sum q_i (R_i - R_0) \tag{24}$$

式中 Δd 为界面上 ^{235}U 的富集总量， q_i 为流出液第*i*流份铀总量， R_i 为第*i*流份 ^{235}U 的丰度。

如图 1 (b) 所示，在界面达到柱出口以前的流出液中 ^{235}U 之丰度为 R_e ，树脂上的 ^{235}U 之丰度近似于 R_0 ，根据分离系数的定义，

$$\alpha = 1 + e = \left(\frac{R_0}{1 - R_0} \right) / \left(\frac{R_e}{1 - R_e} \right) \tag{25}$$

又
$$\Delta d = Q(R_0 - R_e), \tag{26}$$

从式 (24)，(25) 和式 (26) 可得到

$$e = \sum q_i (R_i - R_0) / QR_0(1 - R_0) \tag{27}$$

式中 Q 为柱上吸附铀总量。按式 (27) 只要从实验中测得 q_i 和 R_i 值，就能计算出 e 或 α 值。

柱上氧化交换法是用一种含氧化剂的溶液，例如含铁 Fe^{3+} 离子的溶液淋洗 $\text{U}(\text{IV})$ 型阳离子交换树脂。在淋洗过程中一边发生氧化反应，一边发生同位素交换反应，结果使 ^{235}U 在铀吸附区和氧化剂吸附区之间的界面上贫化^[4, 26, 27]。

柱上还原交换法和柱上氧化交换法常常用于测定体系的同位素交换反应平衡常数以及分离系数。表6中表明了垣花秀武和下川等人用反穿透法测定的分离系数。

3. 置换色谱法 置换色谱法也称色带推移法。这种方法是把上述的两个过程——直接穿透法和反穿

表 6 反穿透法测定 U(IV)-U(VI) 同位素交换反应平衡常数

例号	柱高 × 内径, cm	树脂粒度, 目	温度, °C	铀溶液浓度, M	淋洗剂浓度, M	[H ⁺], M	界面速度	平衡常数 (或分离系数)	参考文献
1	1040 × 0.6	Dowex 50 × 4 30~50	18	UCl ₄ , 0.4	FeCl ₃ 0.2	0.24	21 cm/d	(1.0004)	[4]
2	1070 × 0.6	Diaionsk × 8 30~50	21	UCl ₄ 0.35	FeCl ₃ 0.2	0.22	9 cm/d	(1.0005)	[4]
3	1050 × 0.8	Dowex 50 × 4 30~50	20	UCl ₄ 0.4	FeCl ₃ 0.1 乙醇 60%	0.13	7 cm/d	(1.0005)	[4]
4	203 × 1.0	Dowex 50 × 8 100~200	40	UCl ₄ 0.48	FeCl ₃ 0.063 NaCl 0.25	0.3	3.5 cm/d	(1.0006)	[4]
5	200 × 0.8	Dowex 50 × 8 200~400	23	UCl ₄ 0.12	Fe(NO ₃) ₃ 0.1	0.5	2.5 cm/d	1.0022	[27]
6	200 × 0.8	Dowex 50 × 8 200~400	23	UCl ₄ 0.12	Fe(NO ₃) ₃ 0.15	0.5	2.5 cm/d	1.00106	[27]
7	200 × 0.8	Dowex 50 × 8 200~400	23	UCl ₄ 0.12	Fe(NO ₃) ₃ 0.2	0.5	2.5 cm/d	1.00063	[27]
8	100 × 1.0	强碱, 阴	70	UO ₂ Cl ₂ 0.1	TiCl ₃ 0.1	5.0	0.53 cm/h	1.0032	[25]
9	95.3 × 1.0	强碱, 阴多孔	80	UO ₂ Cl ₂ 0.1	TiCl ₃ 0.12	4.0	2.25 cm/h	1.0022	[25]

透法结合起来, 在同一交换柱上发生的多级氧化还原交换过程。

置换色谱法可以用阳离子交换树脂, 也可以用阴离子交换树脂。其化学反应以及同位素交换反应过程如图 2 所示。

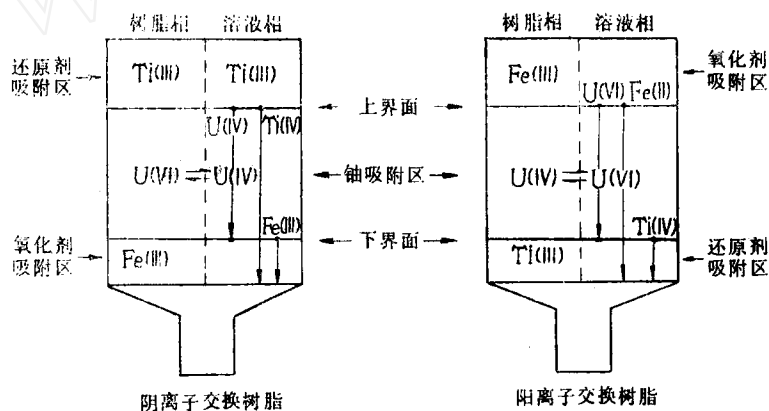
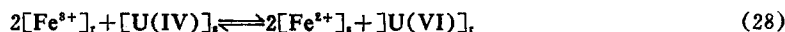
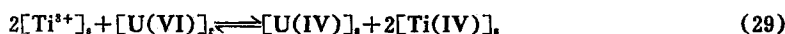


图 2 置换色谱过程中化学反应及同位素交换反应示意图

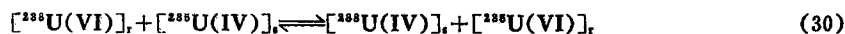
在采用阴离子交换树脂时^[1,28-30], 先将一种氧化剂例如 Fe³⁺ 以适当的络阴离子形式吸附在树脂上, 然后将含有 U(IV) 的溶液加至柱上, 溶液中的 U(IV) 立即与树脂中的 Fe³⁺ 发生反应:



生成的 U(VI) 以络阴离子的形式吸附于柱上, 形成铀吸附带。当铀吸附带达到要求的宽度后, 再将一种含有还原剂 (如 Ti³⁺) 的溶液引至柱上, 此时, 柱上发生还原反应:



生成的 U(IV) 在柱上吸附能力很弱, 随溶液向下流动, 穿过 U(VI) 吸附区, 发生同位素交换反应:



U(IV) 在柱上经多次同位素交换平衡, 最后达到下界面, 即氧化界面。在这里 U(IV) 又被氧化为 U(VI), 吸附在树脂上。这样, 使铀吸附带逐步向下迁移。在铀吸附带迁移的同时, ²³⁵U 在前界面贫化, 而在后

界面上浓缩。

在采用阳离子交换树脂的情况下^[28]，铀以 U(IV) 的形式吸附在树脂上形成铀吸附区。氧化剂吸附区和还原剂吸附区在柱上的位置与用阴离子交换树脂时的情况恰好相反。

在交换达到定态之前，铀吸附带迁移距离越长，界面上同位素浓度越高。当界面浓度达到设计要求时，可将两个界面同时洗脱下来，浓缩界面作为产品，贫化界面作为尾料，中间部分留在柱上，继续向前迁移。从开始进料到第一次取产品这段时间称准备阶段 (Preparation Stage) 或平衡阶段。目前，取得 3% 浓缩铀的平衡时间为一个月或半年左右。第一次取产品后，可在带中间补充料液，使补充的料液与取出的铀总量相等。由于取产品和加料后谱带上铀同位素的分布没有破坏，第二次取产品所需时间比准备阶段短得多。同样，第三次，第四次……的产品可在同样时间间隔里取得，这称生产阶段 (Production Stage)^[29]。

以上叙述的三种分离体系中，U(IV)-U(VI) 交换体系是最重要的，而在 U(IV)-U(VI) 交换体系中，置换色谱法最有实际意义。因为，化学交换法能否用于工业生产取决于以下条件：

1. 足够大的分离因数；
2. 适宜的回流方法；
3. 合适的两相逆流过程；
4. 足够快的反应速度。

置换色谱法实际上已具备了前三个条件，因此，只要把动力学过程加快到一定的程度，就可以说化学交换法基本上可在工业中应用。这样，动力学研究就成了最关键的问题。

置换色谱法分离铀同位素的动力学问题主要包括：U(IV)-U(VI) 同位素交换反应速度，界面上的氧化和还原反应的速度以及 U(IV) 和 U(VI) 离子及其络合物在树脂和溶液间的离子交换速度 (或扩散速度)。一般来说，U(IV)-U(VI) 同位素交换反应是整个过程的决定速度阶段。近年来采用加催化剂和提高温度的方法加速反应过程^[18]，使反应速度提高几千倍。当同位素交换速度加快到一定程度后，离子在树脂中的扩散速度，决定整个过程的速度。离子交换法分离同位素用的树脂，扩散系数要求达到 $1.0 \times$

表 7 U(IV)-U(VI) 氧化还原置换色谱法分离铀同位素的实验条件和结果

例号	柱内径×高, mm	树脂	铀溶液浓度, M	酸度, M	氧化剂浓度, M	还原剂浓度, M	催化剂组成, M	温度, °C	界面浓度 235/238, %	
									前	后
1	10×8000	Dowex 50×8 200~400目	UO ₂ ²⁺ 0.05	HCl 0.5	FeCl ₃ 0.5	TiCl ₃ 0.1	FeCl ₂ 0.5 Alloxan 0.1	70	0.7433	
2	20×1600	阳, 多孔	UO ₂ ²⁺ 0.05	HCl 1.0	FeCl ₃ 0.1	TiCl ₃ 0.08	FeCl ₂ 0.5	90	0.7749	0.6804
3	20×1600	阳 多孔	UO ₂ ²⁺ 0.045	HCl 1.0	FeCl ₃ 0.08	TiCl ₃ 0.09	乙二胺 0.5 Dioxane 50%, V/V VCl ₄ , 0.05 吡啶 0.5	90	0.7622	0.6860
4	20×1600	阳 多孔	UO ₂ ²⁺ 0.06	HCl 1.0	FeCl ₃ 0.12	TiCl ₃ 0.10	Acetyl Acetone, 0.5 Formic acid 10%	90	0.7636	0.6860
5	20×820	阴	U(IV) 0.2	HCl 3.0 H ₂ SO ₄ 3.0	FeCl ₃ 0.02	Cu ⁺ 0.6			0.6927	0.7589
6	20×803	阴	U(IV) 0.2	HNO ₃ 4.0 乙醇 40% (V/V)	Fe(NO ₃) ₃ 0.025	Cr ²⁺ 0.4			0.6878	0.7584
7	20×814	阴	U(IV) 0.2	HCl 8.0 HNO ₃ 2.0	FeCl ₃ 0.04	Sn ²⁺ 0.4			0.6854	0.7684
8	20×826	阴	U(IV) 0.2	HCl 6.0 HAc 2.0	FeCl ₃ 0.01	Mo ³⁺ 0.2			0.6893	0.7604
9	8×1000	阴 多孔	U(IV) 0.09	HCl 3.2	FeCl ₃ 0.2	TiCl ₃ 0.08	FeCl ₂ 1.5M		0.6092	0.8633

$10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ 。为提高扩散速度,在制造树脂时加入各种造孔剂。由于动力学问题涉及很广泛的理论和实验问题,这里不宜详述。

表7中给出了一些置换色谱法分离铀同位素的实例。由于采用了U(IV)-U(VI)同位素交换体系,同时又加入了催化剂,使用了动力学性能好的离子交换树脂,因此,对 ^{235}U 的浓缩效果是显著的。

结 束 语

从世界范围来看,如何利用和开发新能源是极为重要的研究课题。地球上可开发的能源分为三类:其一是以煤、石油和天然气为代表的化石类燃料;其二是铀和钍等裂变材料;其三是重氢等热核材料。这三类的总能量之比为 $1:4:10^8$ 。第一类能源是有限的,而且是宝贵的化工原料;第三类可以说是取之不尽的能源,但离实际应用还相当遥远。因此,如何利用天然铀资源是特别重要的。如上所述,化学和离子交换法在生产动力堆用低浓铀方面具有很多优点,是一个很有前途的方法。可以估计,今后日本和法国的方法会有更新的发展,而其他各国也将加快这方面的研究。我国有些科研部门亦开始了应用基础研究,可以期望,今后会有更大的进展。

参 考 文 献

- [1] 垣花秀武,原子力工业(日),23(12),31(1977).
- [2] C. A. Hutchison et al., TID-5224(1952).
- [3] 垣花秀武,原子力学会誌,5,990(1963).
- [4] J. Shimokawa et al., *Isotopenpraxis*, 4, 170; 121(1970).
- [5] 世古真臣,原子力学会誌,20,(8),457(1978).
- [6] C. Frejaques, International Conference on Nucl. Power and It's Fuel Cycle, IAEA, Sulzburg, (1977).
- [7] M. Seko et al., U. S. Patent, 4, 049, 769(1977).
- [8] M. Seko et al., Nuclear Technology, 50 Sep., 178(1980).
- [9] М. Ласкарин, Успехи Химии, 44, 736(1975).
- [10] 中根良平,原子力调查时报,37,50(1979).
- [11] H. C. Urey et al., *J. Chem. Phys.*, 1, 137(1933).
- [12] 刘树义,物理化学上册(Ⅱ),中国科学技术大学出版社,97—137(1962).
- [13] J. Bigeleison et al., *J. Chem. Phys.*, 15, 261(1947).
- [14] K. Gongg et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2997(1971).
- [15] 中根良平,同位体的化学,日本化学会编,80(1979).
- [16] 垣花秀武,日本化学会誌,89,734(1968).
- [17] H. Kakhana et al., Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, No. 12, 342, Vienna (1968).
- [18] M. Okamoto, H. Kakhana, *Isotopenpraxis*, 16, 293(1980).
- [19] 邓延倬等,武汉大学学报,1,85(1980).
- [20] M. Seko et al., U. S. Patent, 3, 593, 569.
- [21] M. Seko et al., U. S. Patent, 3, 593, 568.
- [22] T. M. Florence et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1961(1975).
- [23] C. J. Hardy, International Conference on Uranium Isotope Separation, London, (Mar. 5—7, 1975).
- [24] A. Ponta et al., *Isotopenpraxis*, 11, 442(1975).
- [25] Y. Fujii et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 27, 745(1978).
- [26] N. Paunescu et al., *Isotopenpraxis*, 13, 214(1977).
- [27] N. Paunescu et al., *Isotopenpraxis*, 5, 160(1978).
- [28] D. T. James, 特许公报(日)昭55-16694(1980).
- [29] M. Seko et al., U. S. Patent, 4, 118, 457(1978).
- [30] 三宅哲也,公开特许公报,昭54-103995(1979).

(编辑部收到日期:1980年12月4日)