

铀和铀同位素的离子交换过程研究

吴王锁 邱陵* 杨坤山

(兰州大学现代物理系, 兰州)

在浓缩铀同位素的阳离子交换法中, UO_2^{2+} 在离子交换树脂中的传质问题具有特别重要的意义。但迄今未见有详细的报道。本文对阳离子交换树脂—HCl 溶液体系中的 UO_2^{2+} — H^+ 正、逆交换, 特别是对 $^{235}\text{UO}_2^{2+}$ — $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 交换动力学及机制作了研究和探讨。

实 验

采用浅床法^[1]用两种聚苯乙烯磺酸型大孔树脂 SA-925($\times 10$) (编号 No. 1, 交换容量 $3.32 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, 比表面 $22 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径 $0.12 \mu\text{m}$) 和 SA-209($\times 8$) (编号 No. 2, 交换容量 $3.12 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, 比表面 $33 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 用水力分选机^[2]匀选了 H^+ 型湿树脂, 以读数显微镜测其直径, 分别为 $(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ 和 $(5.2 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。实验温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

UO_2^{2+} — H^+ 过程, 吸附液是含 $7.8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{UO}_2^{2+}$ (c_0) 的 HCl 溶液 ($\text{pH}=1.15$); UO_2^{2+} — H^+ 过程, 上述溶液充分地通过床使 UO_2^{2+} 平衡分配在两相中, 以 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液为 UO_2^{2+} 的解吸剂, 数据处理同前报^[1]。对 $^{235}\text{UO}_2^{2+}$ — $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 过程, 先把 U-235 丰度约 3% (Q_0) 的 $7.80 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{UO}_2^{2+}$ —HCl 溶液 ($\text{pH}=1.15$) 充分地通过浅床, 以无水乙醇冲净树脂表面, 快速通过 U-235 丰度约 0.4% (Q_∞) 的相同溶液, 一定时间后, 以 $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液洗出树脂相的铀 (丰度为 Q_t)。用质谱分析测定 Q_0 、 Q_t 和 Q_∞ , 按 Boyd 方程^[3]求得 F , 由表查得 B_i , 再从 B_i — t 图求 B 值, 根据湿树脂半径 r_0 , 算出内扩散系数 \bar{D} ^[4]。

结果及解析

得到的 B_i — t 图如图 1 所示:

图 1 表明三类扩散过程的起始阶段都不是粒内扩散主控。Boyd 曾推导出纯液膜扩散主控的方程^[5]:

$$F = 1 - \exp(-3D_i t / r_0 \delta \lambda_i) \quad (1)$$

式中 D_i 是化学物种 i 在溶液中的扩散系数; r_0 是湿树脂半径; δ 是液膜厚度; λ_i 是化学物种 i 示踪量时的分配系数; t 是扩散时间。(1)式可改写为:

$$\ln(1-F) = -(3D_i / r_0 \delta \lambda_i) t \quad (2)$$

同一实验中的 D_i 、 r_0 、 λ_i 和 δ 均不改变, $\ln(1-F)$ — t 应呈线关系。

试把 $^{235}\text{UO}_2^{2+}$ — H^+ 和 $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ — H^+ 交换的曲线部分(图 1 中 B_i — t 关系)以 $\ln(1-F)$ 对 t 作图, 得图 2。

从 $-\ln(1-F)$ — t 呈直线的事实可以认为, 交换的起始阶段是液膜扩散主控的。当 t 增到一定大小后, 实验点开始偏离直线, 这表明由液膜扩散主控逐步过渡到粒内扩散为主控阶段; 从图 2 中各直线大致平行的事实可近似认为, 膜厚度 δ 不因这种树脂的孔结构及交换度而

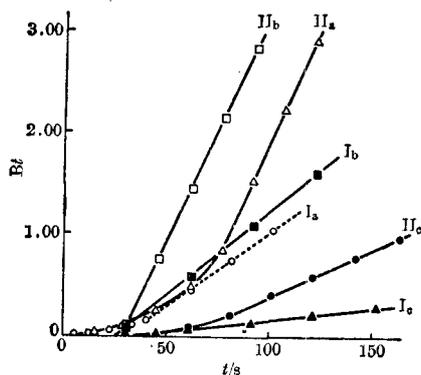


图1 三种交换过程的 B_t-t 图
 I_a、II_a: $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$; I_b、II_b: $^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$;
 I_c、II_c: $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$.
 (I—No. 1 树脂; II—No. 2 树脂)

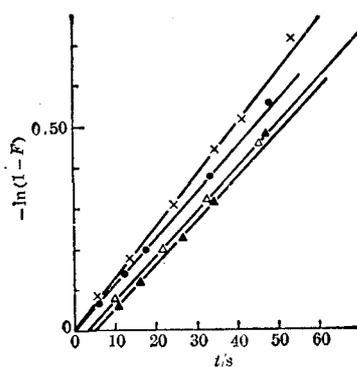


图2 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 、 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的 $-\ln(1-F)-t$ 图
 Δ : $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ (No. 1 树脂); \blacktriangle : $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ (No. 2 树脂);
 \bullet : $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ (No. 2 树脂) \times : $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ (No. 1 树脂)

变,也看不出与过程的正、逆有关。还可看到,对 UO_2^{2+} 的吸附过程,直线通过原点,它表明液膜扩散在两相接触以后便立即开始了;但对解吸过程,直线和时间坐标相交,在交换之前的 4—5s 时间里,异相间的交换完全终止。这一段时间我们称之为“死”时间。

再比较 $^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 和 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换的 B_t-t 曲线(图 1),显然,前者的弯曲部分,或者说液膜扩散主控阶段消失,在经历了一段死时间后,立即开始了粒内扩散, B_t-t 呈直线关系,斜率和 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换过程的接近。这三类过程的共同点是在相接触后的一段时间里,交换过程实际上可看作被禁阻了。为统一规定,把 B_t-t 图直线部分延线与横坐标的交点所表示的时间定义为滞留时间 τ_a 。从图 1 求算出的 B 、 \bar{D} 及 τ_a 列入表 1 中。从表可见, UO_2^{2+} 在树脂相自扩散系数和 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 过程的内扩散系数接近,而比 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 过程的快 5—6 倍。

表 1 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 、 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 和 $^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 交换的内扩散参数
 $7.8 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{UO}_2^{2+}-\text{HCl} (\text{pH}=1.15), 25 \pm 1^\circ\text{C}$

交换剂	交换离子	$B(\text{l/s})$	$\bar{D}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\tau_a(\text{s})$
SA-925 ($\times 10$)	$\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$	1.50×10^{-2}	8.0×10^{-9}	29
	$^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$	1.71×10^{-2}	9.2×10^{-9}	26
	$\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$	2.50×10^{-3}	1.3×10^{-9}	29
SA-209 ($\times 8$)	$\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$	4.50×10^{-2}	3.1×10^{-8}	56
	$^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$	4.50×10^{-2}	3.1×10^{-8}	29
	$\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$	9.55×10^{-2}	6.5×10^{-9}	57

讨 论

从上所述,对大孔树脂,即使在浅床法采用的高流速(本文实验流速 29 cm/min), $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 的正、逆离子交换仍需经历由液膜扩散到粒内扩散为主控的过程。对这种现象的理论考察如下:大孔离子交换树脂具有发达的杨梅状外表面,多孔的表面使得在高流速的条件下仍能保持相应的液膜厚度(δ)。在两相接触后, UO_2^{2+} 在相界面的浓度分布随时间而展开,如图 3 所示。

$\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换如图 3a, 在第 I 阶段, UO_2^{2+} 因液膜中的浓差而扩散到贴近树脂球表面的液层中, 经局部脱水进入树脂相表层而完成了交换, 液膜扩散为主控因素; 随过程的进行, 两相界面处的 UO_2^{2+} 逐渐升高, 液膜内浓差逐渐缩小而树脂内的浓差逐渐增大, 它们都对 UO_2^{2+} 的传质产生贡献从而进入第 II 阶段, 即混合控制阶段; 最后, 液膜内浓差趋于消失, 树脂相表层浓度趋向 \bar{c} (和 c_0 平衡), 开始了纯粒内扩散的第 III 阶段, B_t-t 开始呈直线关系, $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换如图 3b, 在第 I 阶段, 树脂相表层的 UO_2^{2+} 因水合作用进入贴近的液相, 然后在液膜内由于浓差扩散而进入溶液本体内被解吸剂洗脱, 水合过程足够快使得液膜扩散为主控因素, 随过程之进行, 两相界面处的浓差随之减低, 树脂相内层及表面层间的浓差随之增大而液膜内的浓差逐渐缩小, 从而进入第 II 阶段; 最后, 液膜内 UO_2^{2+} 浓度趋近于零, UO_2^{2+} 的交换传质完全受控于粒内扩散。

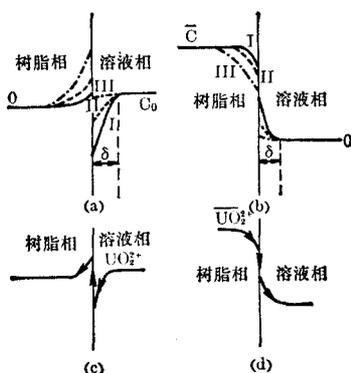


图 3 UO_2^{2+} 在界面浓度分布随时间的展开图

(a)、(c): $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换
(b)、(d): $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换

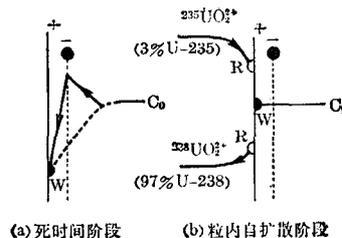


图 4 $^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 交换过程中 UO_2^{2+} 化学种和同位素种的浓度分布趋向

图 3c 表示 UO_2^{2+} 在吸附过程中的趋向, 鉴于这一过程的 $-\ln(1-F)-t$ 通过原点, 液相中水合 UO_2^{2+} 局部脱水而进入树脂表层是在两相接触后立即进行的; 图 3d 表示 UO_2^{2+} 在解吸过程中的趋向, 此过程的 $-\ln(1-F)-t$ 图和时间坐标相交, UO_2^{2+} 在解吸过程中因水合从树脂相进入贴近的液相需在两相接触数秒钟(即“死”时间)后才开始。

对 $^{235}\text{UO}_2^{2+}-^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 交换, 树脂相事先存在 U-235 丰度约为 3% 的 UO_2^{2+} , UO_2^{2+} 在树脂表层的未饱和价使液相中 Cl^- 吸附而形成双电层^[1]. 交换开始后, 溶液本体中的 UO_2^{2+} 因 Cl^- 的库仑力迅速聚集到其附近, 而后因高浓差输送到两相界面的液相一侧, 如图 4a 所示*. 这样, 用两个快过程(以实线表示)代替了由虚线表示的液膜内浓差扩散的慢过程, 因而液膜扩散阶段消失, 随着过程的进行, 界面液相一侧的 UO_2^{2+} 浓度不断增加, 但在未结束“充电”过程以形成稳定的双电层以前, UO_2^{2+} 同位素种不可能由液相进入树脂相, 这就是出现死时间的原因. 之后, 界面两侧的 UO_2^{2+} 因铀同位素浓差, $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ 由液相一侧 W 进入另一侧 R, 而 $^{235}\text{UO}_2^{2+}$ 则由 R 进入 W, 如图 4b 所示, 开始了粒内 UO_2^{2+} 的自扩散阶段。

参 考 文 献

[1] 贾东方, 向红文, 高等学校化学学报, 1983, 4, 19.
[2] 佟文功, 离子交换与吸附, 1986, 1, 49.
[3] Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, Jr., L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2836.

* 如是 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 交换, H^+ 受 Cl^- 的库仑力小, 这样的过程便不可能发生, 就出现了液膜扩张主控阶段。

- [4] 邱陵, 安文鹤, 曹如晟, 余葵芳, 原子能科学技术, **1980**, *4*, 325.
[5] Helfferich, F., "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company, New York, **1962**, p. 254.
[6] 邱陵, 贾东方, 化学学报, **1984**, *42*, 1138.

Study on The Exchange Process of Uranium and Its Isotope

Wu Wang-Suo Qiu Ling* Yang Kuen-Shan

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract

The ion exchange kinetics of $^{235}\overline{\text{UO}}_2^{2+} - ^{238}\text{UO}_2^{2+}$, $\text{UO}_2^{2+} - \overline{\text{H}}^+$ and $\overline{\text{UO}}_2^{2+} - \text{H}^+$ were studied with macroreticular sulfonic ion exchange resin. It was clarified that the latter two processes start from film diffusion transiting gradually to inner diffusion and the former process begins at inner diffusion as soon as dead time passed. These results were explained by boundary mass-transfer models based on absorption double electric layer theory. Each inner diffusion coefficient \overline{D} of these three processes was determined and the results showed that the coefficient \overline{D} of the first and second processes are nearly equal to each other and that of the last process remains only $1/5$ as that of the second one.