

铀及某些裂变产物元素在HCl-阴离子交换 树脂体系中的分配系数测定

张春华 崔安智 张红娣

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 分配系数, 静态平衡, 铀, 裂变产物, 阴离子交换树脂。

一、引言

元素在离子交换树脂上的吸附性能, 通常以元素在该体系中的分配系数 K_d (每 g 干树脂上吸附元素的量和与其平衡的 1 ml 溶液中该元素的量的比值) 表示, 而 $K_d = iE/\rho$ [i 为树脂层的空隙率 (0.38), ρ 为湿树脂的密度 (~ 0.45 g 干树脂/ml), E 是淋洗常数, 即淋洗平衡时, 溶质在每块理论塔板上固液相之间的分配系数] 与 E 直接有关。因此 K_d 是预期元素柱行为的一个重要参数。文献中有关阴离子交换的报道很少。Kraus^[1] 给出了若干元素的 K_d 值与 HCl 浓度的关系曲线, 但缺少在低酸下的数据, 在应用上受到限制。关于国产树脂, 还没有见到裂变产物元素在 HCl 介质中分配系数的报道, 加之由于树脂型号不同或同一型号不同厂家生产的产品其性能可能有较大的差别, 故测定铀和裂变产物元素在国产树脂-HCl 体系中的分配系数是很有必要的。

二、实 验

1. 试剂和设备

(1) 离子交换树脂 树脂型号为聚苯乙烯三甲胺(Cl⁻型), 交联度 7%, 将 40—60 目的商品研磨成 100—200 目, 经水漂洗除去粘附在树脂粒上的细粉状物, 风干待用。

(2) 放射性指示剂 ⁹⁹Mo-Tc, ¹⁰⁹Pd, ^{110m}Ag, ¹¹⁵Cd-^{115m}In, ¹²⁴Sb, ^{127m}Te (^{129m}Tc) 为放化纯中子活化产物; ⁹⁵Zr 和 ⁹⁵Nb 从 ²³⁵U 的裂产物中提取; ²³³U 由本院放化所提供。

(3) 放射性测量装置 井型 NaI(Tl) 晶体 γ 单道谱仪及 β 测量装置用于放射性活度测量。

2. 实验方法

准确称取 0.2—1 g 干树脂 (预先在 90°C 下烘干) 于 15 ml 萃取管中, 加入树脂充分溶胀所需要的水分 (每 g 干树脂约 0.5 g H₂O^[2]) 和 5.00 ml 含相应组成的溶液, 在室温 (10—35°C) 下, 机械振荡或间断地用手摇动 (每白天摇动四次, 每次两分钟左右), 平衡两天。取上层清液 1.00 ml 于测量盘中, 同时取相同组成的初始溶液在相同条件下测量, 并计算分配系数^[3]。

三、结果和讨论

本工作对平衡时间与平衡过程中酸度变化不作研究, 采用足够长的平衡时间 (2 d)^[4] 为条件。图 1 给出了测得的分配系数(给出的酸度 c_0 为初始浓度), 其结果与 Kraus 的结果基本一致。但在酸度很低甚至接近中性时, Zr, Nb, Sb(V) 的分配系数都随酸度的下降而上升。这是由于这些元素在低酸溶液中易于水解, 有利于物理吸附而造成的。Mo 的分配系数在 0.5—1 mol/l HCl 时有一最低值, 主要是由于在不同酸度下形成不同络合物所致; 酸度很低时, 以 MoO_4^{2-} 存在; 而酸度高时以 $\text{MoO}_2\text{Cl}^{-+2}$ 形式存在。Te(IV) 在 2 mol/l HCl 以下分配系数很低, 而不是象 Kraus 给出的在所有酸度下都强烈吸附。

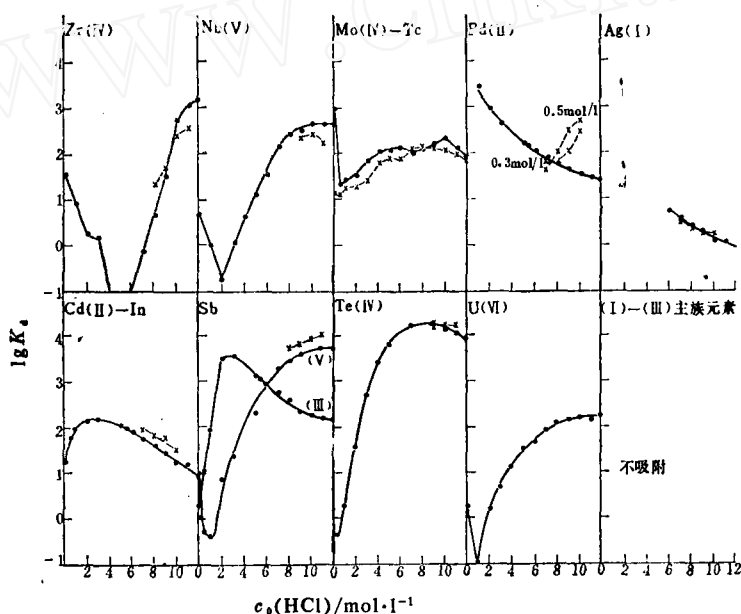


图 1 某些元素在 HCl-阴离子交换树脂体系中的分配系数
 Fig. 1 Distribution factor of elements in HCl-Anion exchanger system
 虚线部分为体系中含有 0.3—0.5 mol/l HNO_3 时的分配系数。

考虑到这些分配系数值的实用性, 我们还测定了少量 HNO_3 (0.3—0.5 mol/l) 的存在对分配系数的影响 (图中虚线部分)。少量 HNO_3 的存在使 Pd 的分配系数有明显上升, 这使得在浓 HCl 中加入少量 HNO_3 有可能进行 Pd 和 Cd 的分离, 也有利于 Ag 和 Pd 的分离。

根据实验数据设计了一个组分离程序^[5], 在实际应用中很少成功。按照 Sb 的分配系数, 用 0.2 mol/l HCl 应能够把它解吸下来, 可实际并不然。这可能是由于 Sb 生成不可逆的水解产物或是由于不同络合物之间的平衡太慢。为此, 要改用络合剂来实现解吸。

参 考 文 献

[1] Kraus, K. A. et al., Proc. Ist UN Int. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Geneva, Vol. 7, 113 (1956).
 [2] 陈敏伯等, 原子能科学技术, (3), 245(1976).
 [3] 蒋发顺等, 中国原子能科学研究院资料, 原成[73]—014(1973).
 [4] 秦忠宪等, 中国原子能科学研究院资料, 原成[78]—004(1978).

[5] 张春华等, 原子能科学技术, (4), 434(1984)。

(编辑部收到日期: 1987年10月21日)

DETERMINATION OF DISTRIBUTION FACTORS OF URANIUM AND FISSION PRODUCT ELEMENTS IN HCl-ANION EXCHANGER SYSTEM

ZHANG CHUNHUA CUI ANZHI ZHANG HONGDI

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

ABSTRACT

In this work the distribution factors K_d s of uranium and fission product elements (Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sb, Te, U etc.) in 0-12 mol/l HCl or HCl plus a little HNO_3 -Anion exchanger (20×7) system are determined by a static equilibrium method.

The K_d s of Zr, Nb and Sb (V) increase with decreasing acidity. When the acidity of the medium is near neutral, there is a minimum K_d of Mo at 0.5-1 mol/l. In addition, the existence of a little HNO_3 (0.3-0.5 mol/l) does not effect the K_d s very much, except that the K_d of Pd (II) increases by about one order of magnitude.

Key words Distribution factor, Static equilibrium, Uranium, Fission product, Anion exchanger.