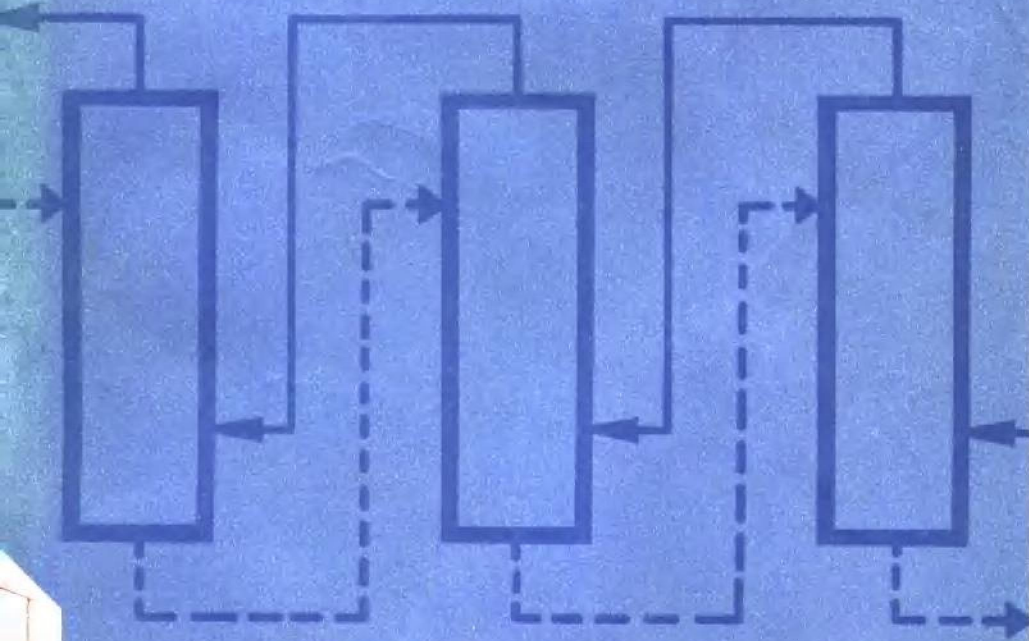


同位素分离

[意] S. 维拉尼



原子能出版社

ISOTOPE SEPARATION

S. Villani

Joint Research Centre of the
European Communities Brussels,
Belgium 1976

同位素分离

[意] S. 维拉尼

欧洲共同体联合研究中心

比利时, 布鲁塞尔

陈聿恕 过松如 瑞世庄 张永生 顾震南 译

王承书 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $13\frac{1}{2}$ ·字数 359 千字

1983 年 4 月 第一版·1983 年 4 月 第一次印刷

印数 001—2400 · 统一书号: 15175·450

定价: 2.00 元

内 容 简 介

本书从基本原理到具体工艺过程全面地介绍了同位素分离的知识和技术。内容包括轻、重同位素的分离、分析方法和重要的数学推导，并介绍了世界上该领域的生产科研情况。

本书可供从事原子能工业的科技人员阅读，是高等院校本专业师生的重要参考书。从事化学化工方面的生产科研人员也可参考。

前 言

本书是美国核能学会计划出版的连续丛书之一，其目的是为核能界及其有关领域提供权威性资料。书的著者和题目是经过挑选的，以便出版原子能科学技术发展较活跃的领域中最有用的材料。本书出版的总目标是促进原子能的和平利用，而其主要的目的是为提高美国核能学会会员的专业兴趣。

美国核能学会出版的书主要是针对关心和从事核能应用的科学家和工程师们的。这些书籍常常对各种工业管理具有特殊的价值，而且通常对想寻找易懂的有关专门技术参考资料的学生和教师是颇有帮助的。

美国核能学会把这些出版活动及其对核能应用的贡献看作是学会对于学会会员和核领域的主要义务。

美国核能学会出版社经理

诺曼H. 雅各布森

序 言

本书用1961年作者同B. DeMichelis 合作编写并由米兰综合技术学院和情报实验研究中心 (CISE) 联合出版的一本教程作为原始版本。

尽管章节划分与原始教程差别很少,但是在内容上有了很大的变化,除了DeMichelis 写的第13章电磁分离基本上保留未变外,其余各章都已全部重写或者在深度上作了修改。

关于 ^{235}U 的分离,我既考虑了可收集到的气体扩散法的大量资料,也考虑了气体离心法和喷嘴分离法最近十年的发展。为叙述后者专门增加了一章。

至于重水,大大扩充了关于单温和双温化学交换法的部分。

由于考虑到本书的基本宗旨是教学,因此我有目的地保留了很多数学推导,并且有时还全部保留了数字部分。

在此向所有帮助本书收集数据和插图的同行们表示感谢,特别感谢加利福尼亚大学的Donald R. Olander教授,他为本书提出了许多宝贵的意见。

对于我的女儿Giovanna为本书设计封面表示感谢。

应当特别指出,本书中的分离功单位(在美国文献中通常用SWU表示)简单表示为公斤铀或吨铀。

S. 维拉尼 (Stelio Villani) 由欧洲共同体联合研究中心派到加拿大原子能有限公司的乔克河 (Chalk River) 原子能实验室工作。

编者说明

本书由下列同志译出：

陈聿恕译第二、四、五章；过松如译前言、序言和第六、七、八章；瑞世庄译第一、三章；张永生译第九、十、十一章；顾震南译第十二、十三章。

全书由王承书审校。

目 录

第1章 元素的同位素组成

一、自然界中的稳定同位素和放射性同位素·····	1
二、核的稳定性·····	4
三、元素同位素组成的规律性·····	8
四、自然界中元素的丰度·····	9
五、自然界中同位素丰度的变化·····	11
六、被分离的同位素的应用·····	17
参考文献·····	18

第2章 同位素分析方法

一、质谱测定法·····	20
二、分析 ²³⁵ U的特殊方法·····	23
三、分析氙的特殊方法·····	25
参考文献·····	36

第3章 同位素分离的物理原理

一、概述·····	38
二、蒸馏·····	39
三、分子蒸馏·····	47
四、交换反应·····	51
五、离子交换树脂·····	64
六、化学交换和反应速度·····	66
七、气体扩散·····	69
八、质量扩散·····	74
九、热扩散·····	78
十、离心·····	80
十一、分离喷嘴·····	83
十二、电解·····	86

十三、电迁移	89
十四、电磁分离	91
十五、光化学分离	93
十六、能量消耗	94
参考文献	98

第4章 级联理论

一、连续和非连续过程	102
二、级、级联和分离单元	102
三、级联方式	104
四、级的方程式	106
五、一般对称级联的方程式	109
六、理想对称级联方程式	114
七、矩形级联方程式	119
八、输运和浓度梯度：分离功率	123
九、原料利用率	126
十、价值函数和分离功	131
十一、平衡时间	137
十二、用作对比的理想级联	142
十三、矩形级联最佳化	144
十四、阶梯形级联的最佳化	148
十五、贫化段的最佳化	151
十六、非连续过程	155
参考文献	157

第5章 UF₆扩散工厂

一、概要	159
二、膜的效率	159
三、级的效率	164
四、级联	167
五、由两个或两个以上扩散器串联组成的级	169
六、UF ₆ 的物理化学性质和化学性质	173

七、工作条件的选择	176
八、工厂的结构特点	182
九、 UF_6 的生产、供料和提取	188
十、技术和操作问题：检查	193
十一、关于级联的计算	197
十二、生产工厂	201
十三、经济性研究	206
参考文献	210
第 6 章 气体离心法	
一、离心机类型	214
二、转子材料	217
三、贝耶尔 (Beyerle) 和格罗思 (Groth) 逆流离心机	221
四、齐普型逆流离心机	225
五、逆流离心机理论	228
六、实验结果	238
七、气体离心法的经济性	241
八、一个理想级联的例子	243
九、试验性和论证性工厂	245
参考文献	246
第 7 章 质量扩散	
一、各种类型的分离单元	248
二、隔板性能	253
三、工艺运行条件	258
四、分离单元的级联	261
五、逆流分离柱	262
六、应用	265
参考文献	267
第 8 章 分离喷嘴	
一、运行条件	269
二、分离单元	270

三、级联·····	273
参考文献·····	276
第9章 水蒸馏	
一、单级分离效应·····	277
二、板式塔·····	280
三、填充塔·····	285
四、塔的尺寸·····	287
五、典型的蒸馏塔参量·····	289
六、能量消耗·····	290
七、操作压力·····	292
八、级联中的塔·····	294
九、生产过程经济核算·····	294
十、生产工厂·····	297
参考文献·····	301
第10章 氢蒸馏	
一、液氢的性质·····	303
二、氢的分馏·····	304
三、能量消耗·····	306
四、氢的净化·····	309
五、绝热·····	312
六、生产工厂·····	314
七、氢蒸馏法的成本核算·····	325
参考文献·····	326
第11章 电解工厂	
一、初步浓缩氘的电解工厂·····	328
二、从头到尾浓缩的电解工厂·····	331
三、最终浓缩和再浓缩·····	336
参考文献·····	340
第12章 交换反应工厂	
一、单温法：综述·····	342

二、单温 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 法	343
三、单温 NH_3-H_2 法	352
四、双温法: 综述	355
五、双温 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ 法	360
六、 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ 方法的工厂	368
七、双温 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 法	376
八、双温 NH_3-H_2 和胺- H_2 法	378
参考文献	380
第13章 电磁分离	
一、磁场	384
二、象差的原因	386
三、离子源	393
四、同位素的收集	397
五、分离中的化学问题	400
六、电磁分离工厂	401
参考文献	404
附录 A 常用物理常数和数据	406
附录 B 天然同位素丰度	408
附录 C 有限差分方程	417
附录 D 分离势 V'^* 表	418

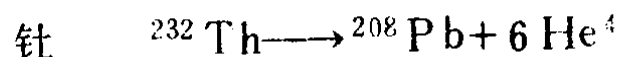
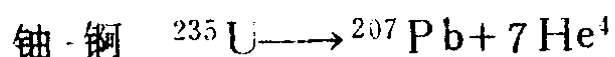
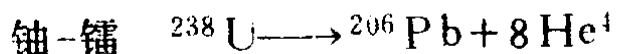
第 1 章 元素的同位素组成

一、自然界中的稳定同位素 和放射性同位素

自然界中的元素多数是由不同的同位素组成的，而且这些同位素都具有一定的丰度。这一事实主要归因于各核素的稳定度以及这些核素的形成过程，这种形成过程或是发生在宇宙星前阶段或是发生在星体的内部。

稳定同位素是指那些半衰期远大于现在的地质时间（约 5×10^9 年）的同位素。而自然界中大量的不稳定同位素或放射性同位素的半衰期都是长于地质时间或者至少不比地质时间短得太多。此外，那些半衰期短得多的同位素是在形成放射性平衡的过程中自然地产生的。凡原子序数（ Z ）在 84（钋）以上的元素的同位素都具有放射性。一般可以说，没有质量数（ A ） > 209 的稳定同位素，但是，对于质量数较低的同位素，至少有一个 Z 具有一个稳定同位素，仅 $A = 5$ 和 $A = 8$ 为例外。

铅（ $Z = 82$ ）有四个稳定同位素：204，206，207 和 208。其中三个最重的同位素是三个天然放射系蜕变的最终产物。这三个天然放射系是：



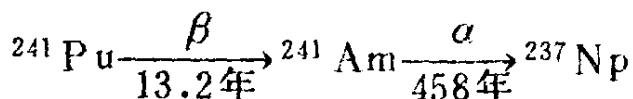
它们的原始粒子蜕变的半衰期是：

$${}^{238}\text{U} \quad 4.51 \times 10^9 \text{ 年}$$

$${}^{235}\text{U} \quad 7.13 \times 10^8 \text{ 年}$$

$^{232}\text{Th} 1.41 \times 10^{10}$ 年

天然铋 ($Z = 83$) 只有一个稳定性或准稳定性同位素 ^{209}Bi ; 而其它同位素均属于三个天然放射系中的放射性核素。 ^{209}Bi 是钋的人工放射系蜕变的最终产物: $^{241}\text{Pu} \longrightarrow ^{209}\text{Bi} + 8\text{He}^4$, 它的蜕变最初阶段如下:



这个系命名为 α -放射性钋-237系, 因为钋-237的半衰期 (2.14×10^6 年) 比所有其它成员的半衰期都长。

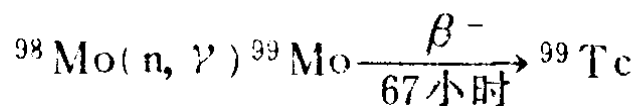
除了重元素 (其同位素为放射系的成员) 之外, 在自然界中还存在着其它具有比较长的半衰期的放射性同位素的元素。在表 1.1 中列举了其中的一些元素。

表 1.1 $Z < 84$ 的天然放射性元素

元 素	原子序数 (Z)	质 量 数 (A)	蜕变类型	半 衰 期 (年)	丰 度 %
K	19	40	β^- ; K 电子俘获	1.28×10^9	0.0118
Rb	37	87	β^-	5×10^{11}	27.85
La	57	138	β^- ; K 电子俘获	7×10^{10}	0.089
Sm	62	147	α	1.06×10^{11}	14.97
		148	α	1.2×10^{13}	11.24
		149	α	约 4×10^{14}	13.83
Lu	71	176	β^-	3×10^{10}	2.59
Re	75	187	β^-	7×10^{10}	62.93
Pt	78	190	α	6×10^{11}	0.0127
		192	α	约 10^{15}	0.78

在元素周期系的稳定区域内, 一直到 $Z = 83$ 这个区段, 有两个原子序数的位置长期是空着的, 它们是 $Z = 43$ 和 $Z = 61$ 。近数十年来, 这些元素分别被命名为锝 (Tc) 和钷 (Pm), 已由人工方法制成。现在已知道数种锝的同位素, 它们都有放射性, 其中 ^{97}Tc 和 ^{99}Tc 两个同位素的半衰期相当长: ^{97}Tc 的为 2.6×10^6 年,

^{99}Tc 的为 2.12×10^5 年。后者可以通过钼的中子活化和相继发生的 β 蜕变，按照下面的反应得到：



但是它也在铀核裂变产物中出现。

锝同位素97和99与其它同位素相比具有相当高的稳定性，这一点与理论预计是一致的。

已分离出数种钷（Pm）的同位素，它们都是放射性的。其中， ^{145}Pm 的半衰期最长，约为18年，它通过K电子俘获蜕变为 ^{145}Nd 。此外，关于该元素没有稳定同位素这一点已从理论上作了解释。

锝和钷同位素的半衰期相对于地质时间来说是相当短的，这一事实解释了关于这些元素从自然界中消失的原因。

在 $Z > 83$ 的较重的元素区中，原子序数为85和87的位子长期以来一直是空着的。近来这些元素中的数种同位素已由人工方法获得，它们分别被命名为砹和钷。这些同位素的半衰期都很短，最长为几小时。

在半衰期相对于地质时间来说是很短的放射性核素中，特别重要的是 ^{14}C 和质量数为3的氢的一个同位素氚（T）。

^{14}C 具有 β^- 放射性，它的半衰期是5730年，在自然界中它的浓度很低。它是由宇宙线中的中子和大气中的 ^{14}N 通过 (n, p) 反应形成的。在大气中 ^{14}C 的浓度是恒定的，它取决于核素 ^{14}C 蜕变到 ^{14}N 和在宇宙线中子作用下形成新核素 ^{14}C 这两个过程之间的放射平衡。

放射性同位素 ^{14}C 以 $^{14}\text{CO}_2$ 形式被吸收在生物圈中。它还转变成像碳酸盐和碳酸氢盐之类的碳化物，这些碳化物与在大气中的或取自大气的 CO_2 处于化学平衡。

^{14}C 在有生命物质内的比放射性强度是15.3次蜕变/分钟·克碳。因为一旦生物体内的 ^{14}C 不被生物代谢作用所补充，其放射性就开始下降，所以通过测量生物体的放射性可以计算其死亡时

间。这个方法已经被用来对过去大约500至50000余年的有机体残骸进行考古学测年。

大气中微量的氚大概也是按照 $^{14}\text{N} + n^1 \rightarrow ^{12}\text{C} + ^3\text{T}$ 反应在宇宙线中子作用下形成的。已经根据宇宙线的中子辐射强度和在该反应中 ^{14}N 的反应截面（其产额约为生成 ^{14}C 的反应产额的1%）计算了地球表面上氚的产率，计算结果是0.14原子/秒·厘米²。氚的半衰期为12.26年。通过计算放射性平衡，得到地球上氚的总量是1.8公斤，其中不到10克在大气中。在大气中水蒸汽冷凝而成的天然水中，氚是以 $\text{T}/\text{H} \approx (1-6) \times 10^{-18}$ 的比率存在的，虽然在大气湿气中它的丰度更大些（ $\text{T}/\text{H} \approx 70 \times 10^{-18}$ ）。这显然是由于氚的半衰期相当短的缘故。

在与湿大气隔绝的水中，放射性自然是按照众所周知的放射性蜕变规律减小的。因此，正象用 ^{14}C 测定有机物质年龄一样，可以通过测量水的放射性来估算它的年龄。W. F. Libby对该方法进行了验证，他测量了已知年龄的葡萄酒的放射性，并取得了满意的结果。用电解法把试样中的氚加浓，可以使放射性的测量工作容易些。得到的分离系数约为13.4至14.7。这样所达到的浓缩可以从试样中氚含量的增加推出。

二、核的稳定性

虽然，从理论上既不可能推导出自然界中各种核素的丰度，也不可能推导出元素的各种同位素的丰度，然而根据核稳定性准则对元素的同位素组成的许多特征作出定性的解释却是可以做到的。正如我们所熟悉的，核内核子间的结合能强烈地受以下各因素的影响：

1. 比值 A/Z ，这个值对轻元素来说等于或接近于2，并且逐渐增加（从 $Z=20$ 起，或在钙以后，中子数 $N=Z$ 的稳定同位素是不存在的），以便以较多的中子去补偿在质子之间增强了的库仑斥力。

2. 质子与中子的均等,根据泡利(不相容)原理质子与中子的均等决定核能级的饱和,在核内形成与电子轨道层相类似的壳层。

3. 中子数、质子数或二者的数目与称之为“幻数”(2, 8, 20, 28, 50, 82和126)中的一个数相等,这些“幻数”决定特别稳定的核结构。

把原子核看作液滴模型,便可以建立一个计算稳定原子的质量 $M(A, Z)$ 的半经验公式,该原子的质量数是 A , 而其原子序数是 Z 。这个公式是两个与质子和中子有关的项之和再加五个修正项:

$$M(A, Z) = 1.00813 Z + 1.00898 (A - Z) - a_1 A + a_2 A^{2/3} + a_3 \frac{(A/2 - Z)^2}{A} + 0.000627 \frac{Z^2}{A^{1/3}} + \delta(A, Z) \quad (1.1)$$

第一修正项 $-a_1 A$ 引进了由于短程核力产生的“冷凝热”。第二修正项考虑到一个与表面成比例的“表面张力”效应,从而对第一修正项进行了修正(应当记住, $R = 1.5 \times A^{1/3} \times 10^{-13}$ 厘米表示核半径)。 $a_3 (A/2 - Z)^2 / A$ 是对于不配对的核子数引进的修正,把核的能态当作冷的费米-迪拉克气体来考虑就得到这个修正项。倒数第二项表示库仑斥力效应,而最后一项则考虑了由核子的配对而引起的能量变化。以符号 p 和 d 分别表示偶数和奇数,于是便得到下面的可能情况:

A	Z	N	$\delta(A, Z)$
p	p	p	$\delta(p, p) = -f(A)$
d	p	d	$\left. \begin{matrix} \delta(p, d) \\ \delta(d, p) \end{matrix} \right\} = 0$
d	d	p	
p	d	d	$\delta(d, d) = +f(A)$

因此,在同量异位素中, $p-p$ 型核是最稳定的,其后是 $p-d$ 和 $d-p$ 型核,它们具有同样的稳定度,而 $d-d$ 型核是非常不稳定的。

如在下表中所指出的，这些论据实际上已由上述四种类型的稳定核素的分布所证明：

A	Z	N	稳定核素的数目
p	p	p	164
d	p	d	53
d	d	p	58
p	d	d	6

在 p-p 型核素中，那些质量数为 4 的倍数（从而由完整的壳层所构成）的核素，象 ^4He ， ^{12}C ， ^{16}O ， ^{24}Mg ， ^{28}Si ， ^{40}Ca 和 ^{56}Fe 是特别稳定的，而且丰度也很高。值得注意的是氧、镁、硅、钙和铁是火成岩的八个最普通的组分中的元素。

在 d-d 型的六个核素中， ^{50}V 实际仅稍有些放射性，它以 6×10^{15} 年的半衰期，通过 β^- 衰变和 K 电子俘获而转变成与其相邻的同量异位素。而浓度很低（0.0123%）的最重核素 ^{180}Ta ，与浓度高的 ^{181}Ta 共存。

其它 4 个 d-d 型核素都是轻核素： ^2D ， ^6Li ， ^{10}B 和 ^{14}N 。这些核素的稳定性可以用存在着结合力相当强的质子-中子对来解释，而这种质子-中子对或是单独存在（ ^2D ），或是与完整的壳层（对于 ^6Li ， ^{10}B 和 ^{14}N 分别为一个、两个和三个壳层）相配合而存在。

表 1.1 中所列举的 ^{40}K ， ^{138}La 和 ^{176}Lu 三种同位素的放射性无疑可以归因于它们的 d-d 型核结构。

还应该指出的是，在有较高的稳定性的 p-p 型核中，偶原子序数的元素的绝对丰度比奇原子序数的元素的绝对丰度要大些（G. Oddo 和 W. D. Harkins 用实验建立的丰度原则）。

从 (1.1) 式挑出 $\delta(A, Z)$ 项的性质之后，便看到同量异位素的质量是随 Z 呈抛物线上升的。

如只考虑那些 $\delta(A, Z) = 0$ 的 A 为奇数的核素，便可得到系数 a_1 ， a_2 和 a_3 。那些 $\partial M / \partial Z = 0$ 的核素将是稳定的。