



二元及三元离子交换平衡的研究

I. $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 和 Na^+-H^+ 二元离子交换平衡

肖蓉 陶祖贻

(兰州大学现代物理系)

关键词 离子交换平衡, 铀酰, 钠, 氢。

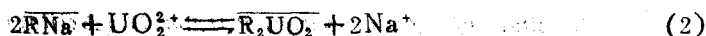
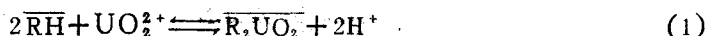
一、引言

离子交换平衡的研究已经有了很长的历史,并且积累了大量的实验数据,但大多只限于研究二元离子交换反应^[1]。三元离子交换平衡的研究始于1957年^[2]。虽然至今已近卅年了,但得到的数据却并不多,这是因为三元离子交换平衡的实验工作量及难度都比二元离子交换的大得多。然而,实际上遇到的离子交换体系,绝大多数是三元及三元以上的。因此,如何利用二元离子交换平衡数据推算三元或三元以上的离子交换平衡数据,是当前重要的研究课题。然而,至今还没有一种普遍适用的推算方法。

本文的第I报的目的是,采用国产强酸性阳离子交换树脂001×7,以动态实验方法测定 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 及 Na^+-H^+ 二元离子交换的平衡数据,计算各二元离子交换反应的合理热力学平衡常数以及树脂相中各组分的活度系数。这些数据将在本文的第II报中被用来推算 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ 三元交换的平衡数据。

二、二元离子交换平衡的热力学公式

本文所研究的二元离子交换反应为



式中R代表离子交换剂的骨架,符号上有一横者表示交换剂相。反应(1)和(2)均为1—2价离子间的反应,反应(3)为1—1价离子间的反应,相应于反应(1)、(2)和(3)的选择系数分别为

$$K_m^{\text{UH}} = \frac{\overline{X}_{\text{UO}_2} m_{\text{H}}^2}{X_{\text{H}}^2 m_{\text{UO}_2}}; \quad K_m^{\text{UNa}} = \frac{\overline{X}_{\text{UO}_2} m_{\text{Na}}^2}{X_{\text{Na}} m_{\text{UO}_2}} \quad (4)$$

$$K_m^{\text{HNa}} = \frac{\overline{X}_{\text{Na}} m_{\text{H}}}{X_{\text{H}} m_{\text{Na}}} \quad (5)$$

1986年2月27日收到。

式中 \bar{X} 表示某种反离子在离子交换树脂中的当量分数, m 表示其在溶液相中的重量摩尔浓度。修正选择系数分别为

$${}^U_H K_C = {}^U_H K_m \frac{\gamma_H^2}{\gamma_{UO_2}}; \quad {}^U_{Na} K_C = {}^U_{Na} K_m \frac{\gamma_{Na}^2}{\gamma_{UO_2}} \quad (6)$$

$${}^N_H K_C = {}^N_H K_m \frac{\gamma_H}{\gamma_{Na}} \quad (7)$$

式中 γ 表示溶液相中的活度系数。合理热力学平衡常数分别为

$${}^U_H K_A = {}^U_H K_C \frac{f_{R_2UO_2}}{f_{RH}^2}; \quad {}^U_{Na} K_A = {}^U_{Na} K_C \frac{f_{B_2UO_2}}{f_{RN_4}^2} \quad (8)$$

$${}^N_H K_A = {}^N_H K_C \frac{f_{RN_4}}{f_{RH}} \quad (9)$$

式中 f 表示树脂相中的合理活度系数。选用Gains和Thomas^[9]提出的与无限稀释纯电解质溶液相平衡的纯交换剂作为准标状态及参考状态, 则得

$$\ln {}^U_H K_A = -1 + \int_0^1 \ln {}^U_H K_C d\bar{X}_{UO_2}; \quad \ln {}^U_{Na} K_A = -1 + \int_0^1 \ln {}^U_{Na} K_C d\bar{X}_{UO_2} \quad (10)$$

$$\ln {}^N_H K_A = \int_0^1 \ln {}^N_H K_C d\bar{X}_{Na} \quad (11)$$

在 $UO_2^{2+}-H^+$ 和 $UO_2^{2+}-Na^+$ 二元交换体系中

$$\ln f_{R_2UO_2} = -\bar{X}_H - \bar{X}_H \ln {}^U_H K_C + \int_0^1 \bar{X}_{UO_2} \ln {}^U_H K_C d\bar{X}_{UO_2} \quad (12a)$$

$$\ln f_{RH}^2 = \bar{X}_{UO_2} + \bar{X}_{UO_2} \ln {}^U_H K_C - \int_0^1 \bar{X}_{UO_2} \ln {}^U_H K_C d\bar{X}_{UO_2} \quad (12b)$$

$$\ln f_{R_2UO_2} = -\bar{X}_{Na} - \bar{X}_{Na} \ln {}^U_{Na} K_C + \int_0^1 \bar{X}_{UO_2} \ln {}^U_{Na} K_C d\bar{X}_{UO_2} \quad (13a)$$

$$\ln f_{RN_4}^2 = \bar{X}_{UO_2} + \bar{X}_{UO_2} \ln {}^U_{Na} K_C - \int_0^1 \bar{X}_{UO_2} \ln {}^U_{Na} K_C d\bar{X}_{UO_2} \quad (13b)$$

在 Na^+-H^+ 二元交换体系中

$$\ln f_{RN_4} = -\bar{X}_H \ln {}^N_H K_C + \int_0^1 \bar{X}_{Na} \ln {}^N_H K_C d\bar{X}_{Na} \quad (14a)$$

$$\ln f_{RH} = \bar{X}_{Na} \ln {}^N_H K_C - \int_0^1 \bar{X}_{Na} \ln {}^N_H K_C d\bar{X}_{Na} \quad (14b)$$

三、实验部分

将标准方法处理过的001×7强酸性阳离子交换树脂(上海树脂厂生产, 30—40mesh) 1—1.5克装入带夹套的小型玻璃柱中, 测过其交换容量后备用。测定二元交换平衡数据的动态实验方法的步骤是: (1) 将各种组成的 $UO_2(NO_3)_2-HNO_3$, $UO_2(NO_3)_2-NaNO_3$ (pH=3) 以及 $NaNO_3-HNO_3$ 混合电解质溶液分别流过交换柱, 直到流入液及流出液的组成相同为止; (2) 用少量水洗树脂; (3) 洗脱交换剂上的离子, 收集在容量瓶中, 分析洗脱液以确定达到平衡的树脂相的组成。铀酰用钼酸铵滴定法, 氢离子用过氧化氢沉淀-碱滴定法测定。树脂相上钠离子的含量由交换容量及氢离子含量之差求得。所有实验点均为三或四次测定结果的平均值。所用试剂均为分析纯或优级纯。

四、结果和讨论

$\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 和 Na^+-H^+ 在001×7树脂上的离子交换等温线示于图1。实验温度均为 $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。总当量浓度 TN 及离子强度 I 均接近0.2。由图可见, H^+-H^+ 交换等温线略高于对角线。 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 及 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 交换等温线均离对角线较远, 且 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 等温线较 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 的略高。这表明:(1)树脂对 Na^+ 的亲性和略高于 H^+ ; (2)树脂对三价离子 UO_2^{2+} 的亲性比对一价离子高得多; (3)树脂对 UO_2^{2+} 及 H^+ 的亲性和之差略高于 UO_2^{2+} 及 Na^+ 的亲性和之差。显然, (1)和(3)是互相印证的。

各个反应的选择系数 \ln/K_e 随树脂相组成的变化分别示于图2, 3及4。用Bronsted-Guggenheim-Scatchard^[4]方程式计算混合电解质水溶液中电解质的活度系数, 然后, 再由此求得计算修正选择系数所必须的水溶液中两种反离子的活度系数之比 $\gamma_{\text{H}^+}^2/\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}$, $\gamma_{\text{Na}^+}^2/\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}$ 和 $\gamma_{\text{H}^+}/\gamma_{\text{Na}^+}$ 。 \ln/K_e 随树脂相组成的变化亦示于图2, 3和4。所得的三条曲线均可拟合成二次回归方程式

$$\ln/K_e = a + b\bar{X}_i + c\bar{X}_i^2 \quad (15)$$

这三个拟合方程的系数 a , b , c 和拟合误差 R 列于下表1。

表1 拟合方程的系数 a , b , c 和拟合误差 R

i	j	a	b	c	R	iK_a
UO_2^{2+}	H^+	2.55	0.72	-0.49	0.03	5.62
UO_2^{2+}	Na^+	2.29	-0.32	0.37	0.05	3.50
Na^+	H^+	0.079	1.18	-1.15	0.06	1.33

R 的计算公式为

$$R = \sqrt{\frac{\sum_1^N [\ln/K_e(\text{实测}) - \ln/K_e(\text{计算})]^2}{N-2-1}} \quad (16)$$

N 是拟合曲线上实验点的数目。

将拟合所得的 \ln/K_e 分别代入(10)和(11), 求得各反应的合理平衡常数 iK_a 。将 \ln/K_e 及 X_i 分别代入式(12), (13)和(14), 得各二元交换体系的树脂相中的合理活度系数随树脂相组成的变化(图5, 6)。

根据式(4), (5)以及误差传递理论可知, iK_a 的误差的主要来源为 \bar{X}_i 及 \bar{X}_j , 而且 iK_a 的误差在1—2价离子交换时, 比1—1价交换时大, 特别是在 \bar{X}_i 或 \bar{X}_j 接近1时更大。在 Na^+-H^+ 交换的曲线中间部分的相对或然误差为小于1%, 而在两端可达2—4%。在 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 及 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 交换的曲线的中间部分, 相对或然误差为2%左右, 而在 $\bar{X}_{\text{UO}_2^{2+}}$ 接

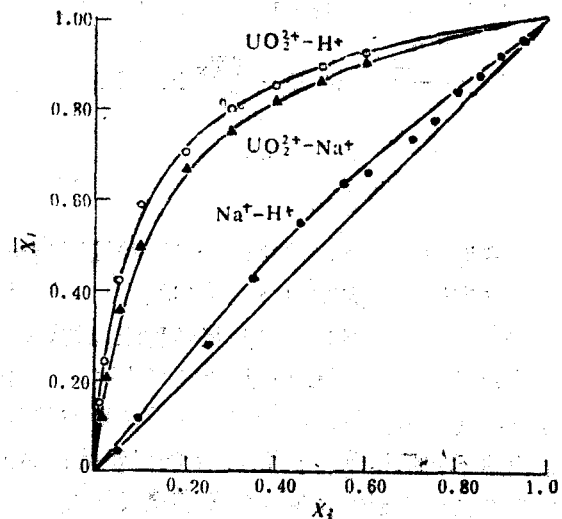
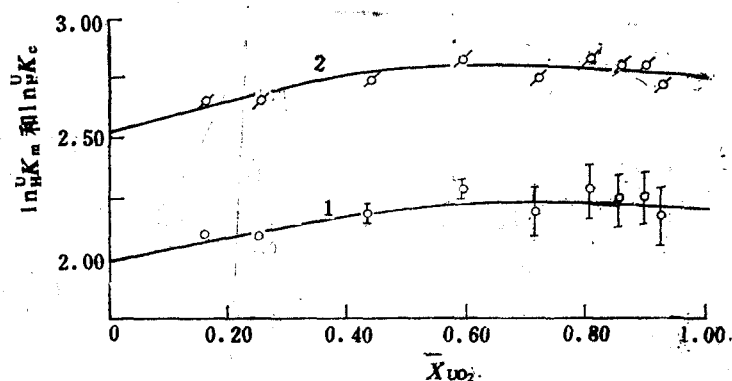
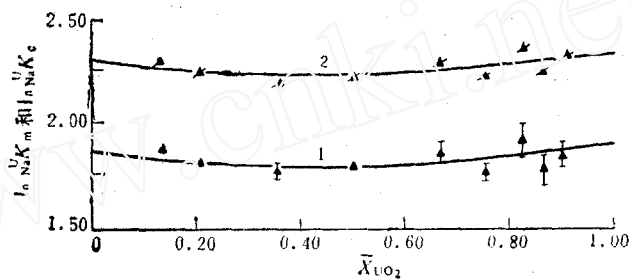


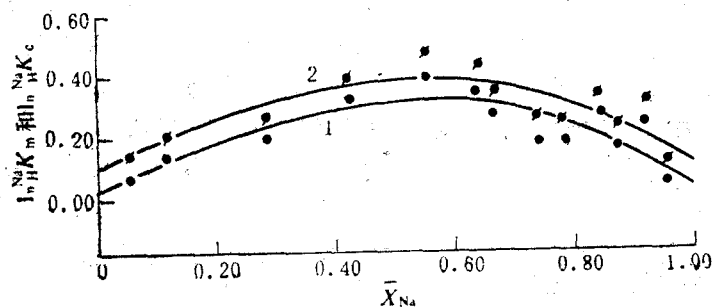
图1 $i-j$ 二元离子交换等温线

图2 UO_2^{2+} - H^+ 交换的选择系数和修正选择系数

1——选择系数； 2——修正选择系数。

图3 UO_2^{2+} - Na^+ 交换的选择系数和修正选择系数

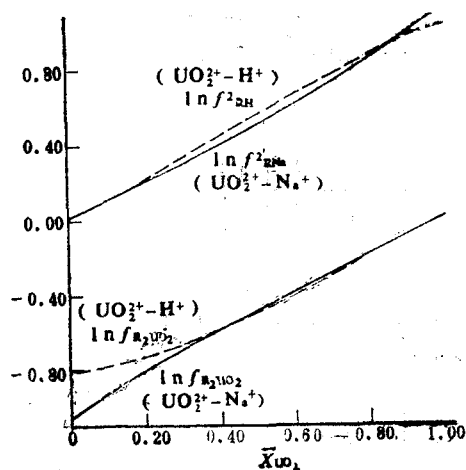
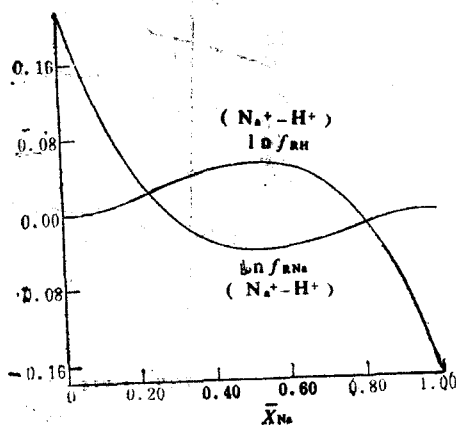
1——选择系数； 2——修正选择系数。

图4 Na^+ - H^+ 交换的选择系数和修正选择系数

1——选择系数； 2——修正选择系数。

近1时甚至可达15%。

Boyd^[6-7]等都曾用强酸性阳离子交换树脂测定过 Na^+ - H^+ 离子交换平衡，他们所得的 $\ln(U/K_m)$ 随 X_{Na} 的变化趋势分别有三种，即上升、下降及有极大值，不过其变化范围都小，均略高于1，不同作者所测得的 Na^+ - H^+ 交换反应的合理平衡常数列于下表2。

图5 $\ln f_{R_2UO_2}$, $\ln f_{RH}$ 和 $\ln f_{RNA}$ 图6 $\ln f_{RH}$ 和 $\ln f_{RNA}$ 表2 不同作者测得的 Na^+-H^+ 交换反应的合理平衡常数

作者	温度, °C	树脂型号	介质	$N_H^+K_a$
Bonner ^[5]	26	Dowe X50-X8	0.1NCl ⁻	1.55
Redinha ^[6]	25	Zeo-Karb225X8	0.1NNO ₃ ⁻	1.42
Boyd ^[7]	25	Dowe X50-X8	0.1NCl ⁻	1.37
本文	25	001X7	0.2NNO ₃ ⁻	1.33

由表2可见, 本文所得的结果与前人用同类型树脂得到的 $N_H^+K_a$ 非常接近。

Walton等^[8]及Hagiwara等^[9]用Dowex50W-X8研究过 $UO_2^{2+}-H^+$ 离子交换平衡, 陶祖贻等^[10]也曾用国产001X7树脂对此进行过研究。本文所得的 $N_H^+K_m$ 随 \bar{X}_{UO_2} 变化的趋势与前人的均不相同。但当 $\bar{X}_{UO_2} < 0.6$ 时, $N_H^+K_m$ 值与文献[10]所得的相当接近。而 $\bar{X}_{UO_2} > 0.6$ 时的 $N_H^+K_m$ 值的差别, 很可能是由于所用实验方法不同和 \bar{X}_{UO_2} 接近1时误差大所造成的。

关于 $UO_2^{2+}-Na^+$ 二元离子交换平衡的研究, 至今未见报道。

根据交换反应标准自由能的改变量 ΔG° 与合理热力学平衡常数 K_a 之间的相互关系为

$$\Delta G^\circ = \frac{RT}{n} \ln K_a \quad (17)$$

式中 n 在1—2价离子交换时等于2, 在1—1价离子交换时等于1, 很容易得到

$$(N_H^+K_a)^2 \cdot N_{Na}^+K_a \cdot (N_{UO_2}^+K_a)^{-1} = 1 \quad (18)$$

将本文所求得的 K_a 代入式(18)

$$(1.33)^2 \cdot 3.50 \cdot (5.62)^{-1} = 1.1$$

由此可见, 计算得的结果与理论值1相当接近。考虑到所测 K_m 的误差, 以及 K_a 是通过一系列运算而得到的, 所以能与理论值符合到这种程度, 可认为是相当满意的了。这也表明, 本文所得数据是完全可靠的。

兰州大学现代物理系赵爱民, 化学系孟益民、陈铭之对本工作的热情帮助和有益讨论, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Marcus, Y. et al., Ion Exchange Equilibrium Constants, IUPAC Additional Publication, Butterworths, London, 1975.
- [2] Dranoff, J. S. et al., *I.E.C.*, 49, 1297(1957).
- [3] Gains, G. L. et al., *J. Chem. Phys.*, 21, 714(1953).
- [4] (a) Boyd, G.E., *J. Solution Chem.*, 6, 747(1977); *J. Phys. Chem.*, 75, 3153(1971).
(b) Pitzer, K. S. et al., *J. Phys. Chem.*, 77, 2300(1973).
- [5] Bonner, O.D. et al., *J. Phys. Chem.*, 61, 1614(1957).
- [6] Redinha, J. S. et al., *Trans. Faraday Soc.*, 59, 515(1963).
- [7] Boyd, G.E. et al., *J. Phys. Chem.*, 68, 590(1964).
- [8] Walton, H. F. et al., *J. Phys. Chem.*, 65, 1477(1961).
- [9] Hagiwara Zenzi, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 5, 104(1968).
- [10] 陶祖贻等, 科学通报, 19, 1168(1981).

BINARY AND TERNARY ION EXCHANGE EQUILIBRIA

I. $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ AND Na^+-H^+ BINARY CATION EXCHANGE EQUILIBRIA

XIAO RONG TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

Experimental data are reported for the ion exchange equilibria of the binary systems $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$, and Na^+-H^+ on a strong acid cation exchange resin at 25°C. These systems exhibit nonideal characteristics in both phases. The dependence of $\ln'K_c$ (corrected selectivity coefficient) on \bar{X}_i (equivalent fraction in resin phase) is fitted to a polynomial equation of the form

$$\ln' K_c = a + b\bar{X}_i + c\bar{X}_i^2$$

and from these the rational equilibrium constants and the activity coefficients in resin phase are obtained.

Key words Ion exchange equilibria, Uranyl, Sodium, Hydrogen.