

混合有机酸对铀酰离子在离子交换 过程中的加速传质作用*

郑祖英 凌达仁

(兰州大学现代物理系)

本文用流洗色谱法研究了丙二酸和其他有机酸组成的混合有机酸对铀酰离子在离子交换树脂中的加速传质作用。发现随着羟基羧酸-丙二酸的混合比增加, 铀流洗峰的移动速度增加, 延迟时间减小。这一结果以柠檬酸-丙二酸混合酸作用最为明显, 双配位酸组成的混合酸对两者影响较小, 并对实验结果作了探讨性的解释。此外, 从离子交换正、逆反应的扩散机制的不同, 阐述了流洗色谱的不对称性。

关键词 铀, 加速离子交换过程, 流洗色谱, 混合有机酸。

一、前言

铀同位素氧化还原离子交换色谱分离法是否具有实用价值, 要解决的一个基本问题是, 提高两种不同价态的铀离子在两相中的传质速度。而铀酰离子在树脂相中的慢传质速率是主要障碍之一。一般地说, 为了加速在树脂相中离子的传质过程, 可以通过树脂的扩孔改性、提高柱床温度等方法来实现, 但仍不能完全满足在铀同位素分离过程中快速传质的要求。我们曾用氨羧络合剂, 如EDTA, DTPA, NTA, 离子交换法精分离稀土元素, 发现使用不同的络合剂时, 稀土离子具有不同的传质速度。Chmutov^[1]在用DTPA分离镧系、铈系元素时, 在流洗剂中加入柠檬酸后, 加速了谱带移动速度, 改善了分离效果。近来, 在研究羧酸络合剂对 UO_2^{2+} 离子在阳离子交换树脂中的加速传质的实验中揭示了羟基羧酸、双配基羧酸和氨基酸对树脂相中 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 离子对的互扩散速度的影响, 得出氨基酸类、羟基羧酸不具有可观测到的加速作用, 而双配基羧酸类却具有明显的加速作用, 并求得表示传质特性的参数延迟时间 τ 量值的顺序是: 氨基酸类>羟基羧酸类 $\approx$ 基液>双配基羧酸类, 同时认为 UO_2^{2+} 离子和双配基羧酸类形成中性络合体, 不会受到树脂界面库仑斥力的作用, 使该类络合剂具有明显的加速传质作用^[2]。

本文用流洗色谱法研究了丙二酸和其他有机酸组成的混合有机酸对铀酰离子在离子交换树脂内的传质过程的作用。

*中国科学院科学基金资助课题。

1985年8月27日收到。

二、实验依据和实验方法

1. 实验依据

离子交换过程的传质通常决定于液膜扩散和粒内扩散两个阶段^[3]。扩散速率决定于各阶段中的扩散系数,几何条件以及扩散驱动力。根据如下传质速率方程,可以得到树脂床中溶质浓度对平衡浓度的偏离和溶液中溶质浓度沿柱的变化率及液相流速成正比。

$$q - q' = -\frac{K}{K + \alpha_0} (\tau_i + \tau_0) \bar{V} \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right)_v \quad (1)$$

$$\text{其中 } \tau_i = \frac{2\lambda\delta r_0}{3D}, \quad \tau_0 = \frac{r_0^2}{15D}$$

式中 $\bar{D}$ 和 D 分别是树脂相和溶液相中研究组分的互扩散系数; r_0 为湿树脂半径; δ 为液膜厚度; λ 为组分的分配系数; K 为柱分配比; α_0 为柱空隙系数; C , C' 分别为组分在液相中的平衡浓度和偏离平衡浓度; q 和 q' 分别为组分在床层 Z 处的平衡浓度和偏离平衡的浓度。

流洗曲线方程^[4]以下式表示

$$C = C_{\max} \frac{t}{t_r} \cdot e^{-(t-t_r)^2/4t_r\tau} \quad (2)$$

式中 C 是 t 时刻流洗液中组分的浓度; $C_{\max}$ 和 t_r 分别是流洗曲线上峰的浓度和对应的时间; τ 为延迟时间,它为上述传质速率的总表征量, $\tau = \tau_i + \tau_0 + \tau_e$,即等于因固相扩散,液膜扩散和其他扩散机制分别引起的,使平衡延迟的时间(相应用 τ_i , τ_0 和 τ_e 表示)的总和。如果知道谱带的移动速度 $\bar{V}$,它和Glueckauf理论塔板高度有 $H = 2\bar{V}\tau$ 的对应关系。

将方程(2)转换成

$$\sqrt{\ln \frac{C_{\max}}{t_r} \cdot \frac{t}{C}} = \pm (t - t_r) / 2\sqrt{t_r \cdot \tau} \quad (3)$$

以 $\sqrt{\ln \frac{C_{\max}}{t_r} \cdot \frac{t}{C}}$ 对 $t - t_r$ 作图,应得到斜率为 $\pm \frac{1}{2\sqrt{t_r \cdot \tau}}$ 的两条对称直线,如图1所示,并

得到

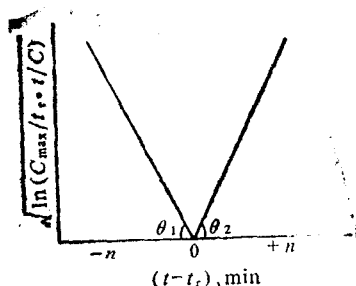


图1 $\sqrt{\ln(C_{\max}/t_r \cdot t/C)}$
~ $(t - t_r)$ 曲线示意图

$$\tau_1 = \frac{1}{4t_r \cdot \tan^2 \theta_1}; \quad \tau_2 = \frac{1}{4t_r \cdot \tan^2 \theta_2} \quad (4)$$

原则上,可以算得延迟时间 τ 。

2. 实验方法

根据标准方法处理340—360mesh, 仿Dowex 50W × 10无定型大孔阳离子交换树脂,以自然沉降法将树脂装入带恒温夹套,内径为0.61cm的交换柱内,床高约10cm。

用含有0.250M NaCl, 0.050M MnCl₂混合溶液作为

流洗液的基液^[2], 再分别加入不同比例的混合有机酸, 调节 $\text{pH}=1.5$, 配成流洗液。

柱温保持为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 蠕动泵控制流速稳定。将10倍于床体积的流洗液通过交换柱, 使柱与流洗液达到平衡。在该条件下, 由于 Mn^{2+} 离子和加入的各有机酸的络合作用可以忽略。各轮实验中, 柱床上容量的2/3为起加速作用的 Mn^{2+} 离子所占据^[2]。

用毛细滴管缓慢加入 $10\mu\text{l}$ 浓度为 50mg/ml 的 UO_2Cl_2 溶液, 在柱顶端形成一狭窄的铀谱带。流洗液经贮液器用蠕动泵加入柱内, 流速为 3.5cm/min 。流出液分部接取, 并用铀试剂Ⅲ显色, 在波长 650nm , 用SP-500分光光度计测量铀浓度后按(2)式处理数据。以用柠檬酸-丙二酸-基液为流洗剂的实验结果为例, 图2列出了它们的关系图。

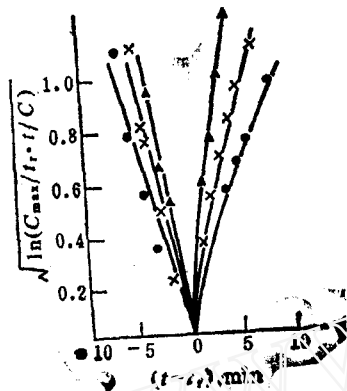


图2 柠檬酸-丙二酸-基液为流洗剂的

$\sqrt{\ln(C_{\max}/t_r \cdot t/C)}$ 对
($t-t_r$)的关系图

○——1:1; ×——1:3;
▲——1:6.

三、结果和讨论

1. 流洗曲线和 τ 的计算

实验得到的流洗曲线不是一条对称曲线, 这是由于流洗方程的基本前提不尽合理。前人在推演该方程时, 假定流洗过程中的正、逆交换反应速率是等同的, 这种假设和实际过程存在着差异。解析本实验的 UO_2^{2+} 离子的流洗过程, 在峰的前半部为 $\text{RH}(\text{Na})/\text{UO}_2^{2+}$ 的正交换反应, 在峰的后半部为 $\text{R}_2\text{UO}_2/\text{H}^+(\text{Na}^+)$ 的逆交换反应。赵爱民等^[5]最近研究了 $\text{H}^+-\text{UO}_2^{2+}$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 的正、逆离子交换反应, 指出在低铀浓度时, $\text{RH}/\text{UO}_2^{2+}$ 的正交换反应由液膜扩散控制, 而 RUO_2/H^+ 的逆交换反应由粒内扩散控制, 且 Na^+-H^+ 交换反应的选择系数接近于1。这样, 使得对树脂亲和性大的 UO_2^{2+} 离子能以较快的速度进入树脂相, 以较慢的速度从树脂相释出。此外, 在色谱带内的树脂相组成是变化的, 因此, 它的粒内互扩散系数也不会是一个常数。Rees^[6]研究在Zeolite A型沸石上的 $\text{Na}-\text{Ca}$ 离子交换时, 测得的积分互扩散系数 $\tilde{D}$ 随 $\bar{X}_\text{Ca}$ 从0到1, 有百倍以上减小。在文献[5]中计算和验证了 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 正、逆交换过程中积分互扩散系数 $\tilde{D}$ 随树脂组成的变化, 正交换中随交换度 F 由0到1, $\tilde{D}$ 的变化区间为 10^{-5} 至 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, 而在逆交换中 $\tilde{D}$ 的变化区间为 10^{-9} 至 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 。基于以上的原因, 在流洗曲线上的各点的 τ 值不会简单地等于一个常数。这反映在流洗曲线形状上, 形成前沿陡峭, 后沿平缓, 拖尾的形状。

为了能定量地比较各轮实验的结果, 将流洗方程对时间 t 两次微商, 得到在拐点处的 UO_2^{2+} 离子浓度是 $\frac{1}{e} C_{\max}$, 拐点斜率的绝对值最大。如式(1)所示, 固相浓度偏离平衡浓度最大, 有着最快的传质速率。因此, 以拐点处作为参考点 ($\sqrt{\ln \frac{C_{\max}}{t_r} \cdot \frac{t}{C}} = 1$), 分别求出 τ_1 和 τ_2 , 从峰的位置求出柱分配比。各轮实验结果列入表1。

为了能定量地比较各轮实验的结果, 将流洗方程对时间 t 两次微商, 得到在拐点处的 UO_2^{2+} 离子浓度是 $\frac{1}{e} C_{\max}$, 拐点斜率的绝对值最大。如式(1)所示, 固相浓度偏离平衡浓度最大, 有着最快的传质速率。因此, 以拐点处作为参考点 ($\sqrt{\ln \frac{C_{\max}}{t_r} \cdot \frac{t}{C}} = 1$), 分别求出 τ_1 和 τ_2 , 从峰的位置求出柱分配比。各轮实验结果列入表1。

表 1 有机酸混合络合剂流洗 UO_2^{2+} 离子时的色谱参数基液: $0.250\text{M NaCl} + 0.050\text{M MnCl}_2$; pH 为 1.5; 丙二酸浓度, 0.050M ; $T = 25 \pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$.

有机酸	有机酸 混合比	t_r , min	K_d	K_d/K_M	τ_1 , s	τ_2 , s	$\bar{\tau}$, s	$\bar{\tau}/\bar{\tau}_M$
基液-丙二酸		24	8.8	1.00	52	54	53	1.00
基液-丙 二酸-丁二酸	1:1	24	8.3	0.94	46	54	50	0.94
	1:2	24.5	8.6	0.98	34	56	45	0.36
	1:3	24	8.6	0.98	29	53	41	0.77
基液-丙 二酸-戊 二酸	1:1	26	8.8	1.01	47	60	53	1.01
	1:2	26	8.7	1.00	45	59	52	0.98
	1:3	25	8.2	0.94	38	61	50	0.94
	1:4	24	7.8	0.89	35	59	47	0.89
基液-丙 二酸-酒 石酸	1:1	22.5	7.4	0.84	41	49	45	0.85
	1:2	17	5.6	0.64	28	43	35	0.67
	1:3	15	4.9	0.56	25	38	32	0.60
	1:4	13	4.3	0.49	22	31	27	0.51
基液-丙 二酸-柠 檬酸	1:1	20	7.1	0.81	30	55	42	0.80
	1:2	18.5	6.1	0.69	28	42	35	0.66
	1:3	15.5	5.0	0.57	20	35	27	0.51
	1:4	10.5	3.6	0.41	20	30	25	0.48
	1:6	8.5	2.7	0.31	19	22	20	0.38
基液-丙 二酸-硫 代苹果酸	1:1	23	7.8	0.90	47	49	48	0.91
	1:2	22	7.8	0.89	31	56	44	0.82
	1:3	20.5	6.9	0.79	55	61	58	1.09
	1:4	18.5	6.3	0.72	52	70	61	1.15

2. 柱分配比 K_d

比较文献[2]的单一羧酸流洗 UO_2^{2+} 时的色谱参数可以看出,在以氨基酸、羟基羧酸和双配基羧酸作为流洗剂时,双配基羧酸谱带移动速度最快,峰形尖峭,色谱参数较好。而在双配基羧酸中, UO_2^{2+} 离子的 K_d 依丙二酸、丁二酸、戊二酸序列递升,丙二酸具有最小的 K_d 值,故在混合酸的选择上以 0.050M 丙二酸作为一元,分别和柠檬酸、酒石酸、丁二酸戊二酸及硫代苹果酸按不同浓度比配制混合有机酸流洗剂。

以基液-丙二酸流洗剂洗脱铀(VI)得到的柱分配比 K_M 作为1,归一化各轮实验的柱分配比作为纵坐标,有机酸混合比作为横坐标,得到图3。由图3可以看到,配制成混合有机酸以后,随双配基羧酸与丙二酸的混合比增加,柱分配比下降较少,而对于柠檬酸、酒石酸、硫代苹果酸和丙二酸组成的混合酸流洗剂, K_d 值则随混合酸比的增加而明显降低,其中以柠檬酸-丙二酸流洗剂下降最快。 K_d 值的变化可能是由于形成了三元络合物的结果所致。由实验结果可以看出,三元络合物的稳定性是以丁二酸、戊二酸、硫代苹果酸、酒石酸、柠檬酸

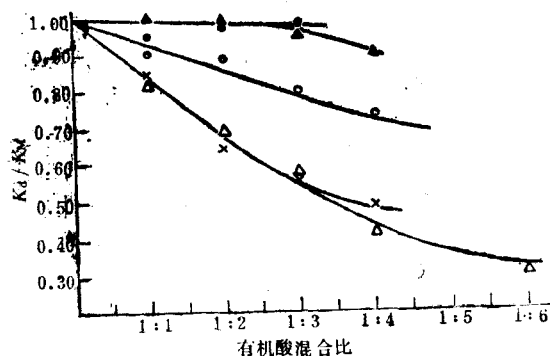


图3 有机酸混合比对 K_d/K_M 的关系曲线

●——丁二酸； ▲——戊二酸； ○——硫代苹果酸；
×——酒石酸； △——柠檬酸。

<0 。这样，三元络合物的稳定性大于二元络合物的，致使用酒石酸、柠檬酸混合络合剂时，柱分配比明显下降。在铀同位素分离中，为获得较理想的富集系数，要求树脂相中 $U(VI)/U(IV)$ 比尽可能地小^[8]。因此，铀同位素离子交换分离体系中排代剂内含柠檬酸（或酒石酸）-丙二酸混合有机酸会有益于减小树脂相内 $U(VI)$ 的量。

的次序增大。文献[7]中已证实，在丁二酸-丙二酸、戊二酸-丙二酸、硫代苹果酸-丙二酸和铀酰离子的混合体系中确实形成了1:1:1三元络合物。其二元络合物和三元络合物的稳定常数差 $\Delta \log K$ 按上列次序由大变小，其值分别是0.53, 0.39和0.06。由于该差值均大于0，这表示了二元络合物稳定性要大于三元络合物。由此可以推测，在同样条件下比较，生成的三元络合物的量应按丁二酸、戊二酸、硫代苹果酸、酒石酸、柠檬酸的次序增加。有可能在酒石酸（或柠檬酸）-丙二酸- UO_2^{2+} 体系中， $\Delta \log K$

3. 延迟时间 τ

类似于图3的作图法， τ_1 和 τ_2 的算术平均值作为 $\bar{\tau}$ ，以基液-丙二酸流洗剂得到的 UO_2^{2+} 离子的 $\bar{\tau}_M$ 值为1，归一化各轮实验的 $\bar{\tau}$ 值作为纵坐标，有机酸的混合比作为横坐标，得到图4。

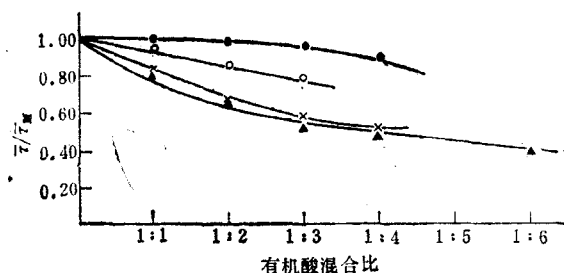


图4 有机酸混合比对 $\bar{\tau}/\bar{\tau}_M$ 的关系曲线

●——戊二酸； ○——丁二酸； ×——酒石酸；
▲——柠檬酸。

由图4看到，丁二酸、戊二酸和丙二酸组成的混合酸流洗剂，随有机酸混合比改变， $\bar{\tau}$ 值仅有20%的变化，而用柠檬酸、酒石酸组成的混合酸流洗剂， $\bar{\tau}$ 值随有机酸混合比的增大明显下降。当混合比超过1:3时， $\bar{\tau}/\bar{\tau}_M$ 变化缓慢，例外的是采用硫代苹果酸和丙二酸作混合流洗剂时， $\bar{\tau}$ 值随混合比增大而出现最小值。

根据实验结果和吸附双电层观点推测^[2]，实验使用的大孔阳离子交换树脂，具有

发达的外表面和由空穴、沟道形成的发达内表面，溶液中的络合阴离子更容易被树脂表层离子（加速离子和 H^+ ）吸附而形成强的吸附双电层。其作用随着阴离子浓度在一定范围内的增加得到明显的加强，柠檬酸、酒石酸对它的影响尤为显著。此时，由于浓度梯度和电位梯度的双重作用，使未络合 UO_2^{2+} 离子由溶液到达树脂相表面的速度增快。另一方面，孔道壁处的双电层会使化学种（species）发生极化，乃至键的断裂。在它的作用下，高负电荷的 UO_2^{2+} -酒石酸（柠檬酸）-丙二酸络合物有可能分解为 UO_2^{2+} -丙二酸中性络合分子，而易于穿过双电层达到交换位，产生对离子传质的加速效应。混合有机酸对 UO_2^{2+} 离子在离子交换过程中的加速作用机理是极为复杂的，还有待进一步的研究。

参考文献

- [1] Chmutov, K.V. et al., *Soviet Radiochem.*, 19, 421 (1977).
- [2] 邱陵, 全国离子交换与吸附科技讨论会论文集, 1985年.
- [3] 凌达仁等, 高等学校化学学报, 1(2), 1 (1981).
- [4] 邱陵, 高压离子交换色谱分离, 原子能出版社, 1982年.
- [5] 赵爱民等, 铀的离子交换, 待发表.
- [6] Drummond, D. et al., *J. Phys. Chem.*, 87, 1967(1983).
- [7] Balakrishnan, M.S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 3813(1974).
- [8] 邱陵等, 核化学与放射化学, 6 (3), 131 (1984).

ACCELERATIVE EFFECTS OF MIXED ORGANIC LIGAND ACID ON MASS TRANSFER OF URANIUM (VI) IN ION EXCHANGE PROCESS

ZHENG ZUYING LING DAREN

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

The accelerative effects of mixed organic acids of malonic and other organic ligand acids on mass transfer of U(VI) in ion exchange are studied by elution development. It is found that the migration rate of the elution peak of U(VI) increases and the delay-time decreases as the ratio of hydrocarboxylic and malonic acid increases, especially, for the mixed acid of citric and malonic acid, but little effect is observed on those two parameters for the mixed acids of dicarboxylic acids. Some exploratory explanations are given to the conclusions.

Futhermore, the asymmetry of the elution chromatogram is explained from the point of view of the diffusion mechanisms of reversible ion exchange process.

Key words Uranium, Accelerated ion exchange reactions, Elution chromatography, Mixed organic acids.