

## 二元及三元离子交换平衡的研究

### II. $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ 三元离子交换平衡

肖 蓉 杨更亮 陶祖贻

(兰州大学现代物理系)

本文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了 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ 三元离子交换的平衡数据,并将 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ 三元离子交换体系中,任何两种离子的平衡数据与相应的 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$ 、 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$ 及 $\text{Na}^+-\text{H}^+$ 纯二元交换体系中的平衡数据作了比较,此外,还利用这三对离子的二元交换平衡数据推算了相应的三元交换的平衡数据,推算结果令人满意。对于多元离子交换反应的热力学也作了初步探讨。

**关键词** 三元离子交换平衡,铀酰,钠,氢,离子交换热力学。

### 一、引言

1963年, Pieroni 等<sup>[1]</sup>详细地研究了 $\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+-\text{Dowex}50\text{W} \times 8$ 体系的三元离子交换平衡。1976年, Brignal 等<sup>[2]</sup>报道了 $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+-\text{Zeokarb}225(\text{DVB}8\%)$ 体系的三元离子交换平衡数据。他们的实验数据表明,在 $25^\circ\text{C}$ 及溶液相总当量浓度 $\text{TN} \leq 0.1\text{N}$ 的条件下, $\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ 及 $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ 三元离子交换体系中的任何一对离子之间的交换平衡数据,与相应的纯二元体系的交换平衡数据之间没有明显的差别。这说明第三种离子的存在,可以认为并不影响其他两种离子之间的交换平衡。

Bajpai 等<sup>[3]</sup>用权重方法, Elprince 等<sup>[4]</sup>和 Солдатов 等<sup>[5]</sup>用 Wilson 方程由二元交换体系的交换剂相中的活度系数计算了三元交换体系的交换剂相中的活度系数,并由此进一步从二元交换的平衡数据推算了三元交换的平衡数据,得到了比较满意的结果。但是,这两种推算方法所利用的二元交换的选择系数及树脂相中的活度系数本身的误差大<sup>[6]</sup>,而三元体系的平衡数据又是由这些误差大的值再经过一系列复杂计算得到的。因此,尽管某些体系的推算结果比较满意,但不能认为这两种推算方法是普遍适用的<sup>[7]</sup>。此外,到目前为止,关于多元离子交换反应热力学的基本问题尚有争议,有待于进一步深入研究。

基于以上所述,本文的目的是:(1)测定 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+-001 \times 7$ 强酸性阳离子交换树脂三元离子交换体系的平衡数据;(2)试验一种适用于推算 $\text{Me}^{2+}$ (二价离子)- $\text{Na}^+-\text{H}^+$ -强酸性阳离子交换树脂体系的三元平衡数据的方法;(3)讨论多元离子体系的交换反应式,以及推导相应的平衡常数公式。

1986年2月27日收到。

## 二、实验结果和讨论

与二元交换时一样<sup>[8]</sup>,  $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$ -001×7 离子交换树脂三元离子交换的平衡数据也是用动态实验方法测定的。流入液为  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3-\text{HNO}_3$  混合电解质溶液, 总当量浓度 TN 及离子强度均接近 0.2。测得的三元离子交换等温线示于图 1。图中共有 24 个实验点, 每一点均为 3—4 次测定的平均值。与图中每一实验点相应的互相平衡的树脂相及溶液相的组成列于表 1。所有实验点可分为四组, 各组混合溶液中的氢离子和钠离子的当量分数之比  $X_{\text{H}}/X_{\text{Na}}$  分别固定为 0.500、1.00、2.00 及 3.00, 而每一组内六个点的溶液中的铀酰当量分数  $X_{\text{UO}_2}$  均分别为 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200 及 0.500。三元交换平衡实验点共 24 个。二元交换平衡实验点共 16 个, 互相平衡的两相组成也列于表 1, 并示于图 1 等边三角形的边上。  $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$  和  $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+$  二元交换实验中的  $X_{\text{UO}_2}$  也依次为 0.010、0.020、0.050、0.100 及 0.500。  $\text{Na}^+-\text{H}^+$  二元交换实验中的  $X_{\text{H}}/X_{\text{Na}}$  也分别为 0.500、1.00、2.00 及 3.00。共 40 个实验点均编号。

分别将实验点 37、38、39、40 与等边三角形  $X_{\text{UO}_2}=1$  的顶点相连。由图可见, 所有 24 个三元交换实验点或者正好落在相应的连线上, 或者是与之相距很近。这说明  $\text{UO}_2^{2+}$  的存在, 只是使树脂相上  $(\bar{X}_{\text{H}}+\bar{X}_{\text{Na}})$  减少, 而并不显著地影响  $\bar{X}_{\text{H}}/\bar{X}_{\text{Na}}$ 。分别将实验点 25 与 31、

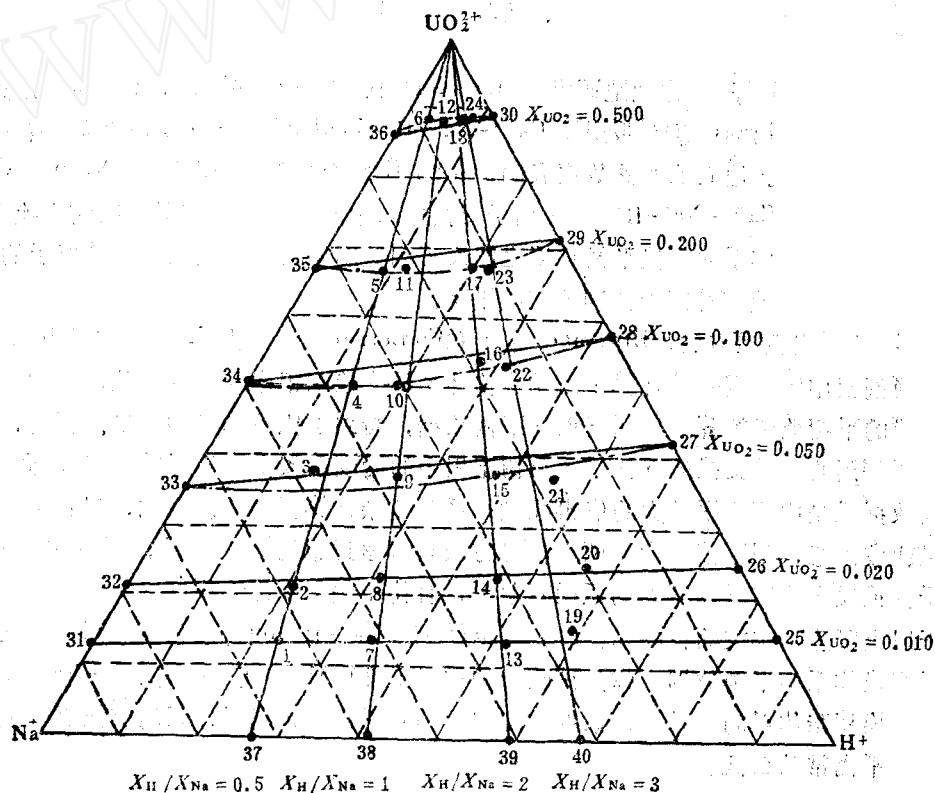


图 1  $\text{UO}_2^{2+}-\text{Na}^+-\text{H}^+$  三元交换等温线

26与32、27与33、28与34、29与35、30与36相连,得到6条左低右高的连线。这说明树脂对 $\text{UO}_2^{2+}$ 及 $\text{H}^+$ 的亲合性之差大于对 $\text{UO}_2^{2+}$ 及 $\text{Na}^+$ 的亲合性之差。这与文献[8]所得结论一致。

根据表中的 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ 在溶液相及树脂相的当量分数,分别计算对应的 $\bar{X}_{\text{UO}_2}/(\bar{X}_{\text{UO}_2} + \bar{X}_{\text{H}})[\bar{X}_{\text{UO}_2}^{\text{N}}] - X_{\text{UO}_2}/(X_{\text{UO}_2} + X_{\text{H}})[X_{\text{UO}_2}^{\text{N}}]$ 及 $\bar{X}_{\text{UO}_2}/(\bar{X}_{\text{UO}_2} + \bar{X}_{\text{Na}})[\bar{X}_{\text{UO}_2}^{\text{N}}] - X_{\text{UO}_2}/(X_{\text{UO}_2} + X_{\text{Na}})[X_{\text{UO}_2}^{\text{N}}]$ ,并以此作图(图2, 3)。同样,以 $\bar{X}_{\text{Na}}/(\bar{X}_{\text{Na}} + \bar{X}_{\text{H}})[\bar{X}_{\text{Na}}^{\text{N}}] - X_{\text{Na}}/(X_{\text{Na}} + X_{\text{H}})[X_{\text{Na}}^{\text{N}}]$ 作图(图2)。这种方法的实质是,在三元离子交换体系的溶液相及树脂相的三种离子中,将某两种离子的当量分数之和定为1,即在第三种离子存在的情况下,求这两种离子的交换等温线。这种方法称为归一化方法,所得等温线称为归一化等温线。在图2及图3上同时用实线画出了文献[8]中由纯二元交换平衡实验所得等温线。由图可见,归一化等温线与二元交换等温线是一致的。这再次说明,在所研究体系中第三种离子的存在,只影响其他二种离子的总量,而并不显著影响它们的当量分数之比。

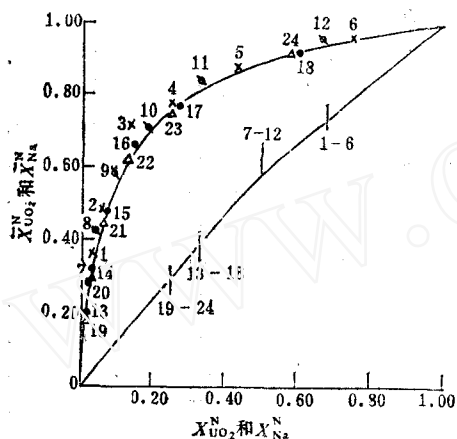


图2  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ 三元交换体系的 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{H}^+$ 和 $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ 归一化等温线

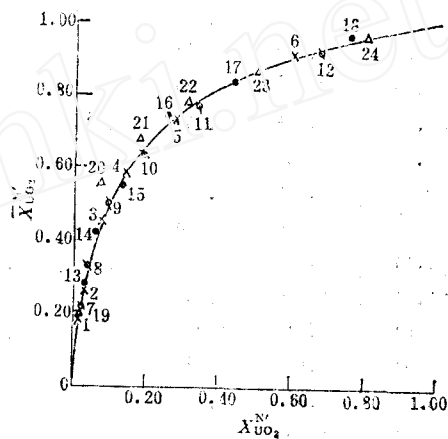


图3  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ 三元交换体系的 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ 归一化等温线

在 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -Dowex 50 W  $\times 8^{(1)}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -Zeokarb 225 $^{(2)}$ 体系中,同样存在归一化等温线与二元交换等温相一致这种情况。我们认为其原因是,强酸性阳离子交换树脂对 $\text{Na}^+$ 和 $\text{H}^+$ 的亲势之差很小,它们对这种树脂的交换性能非常相似。在文献[8]中求得的 $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ 交换反应的合理平衡常数为1.33,即仅略大于1说明这一点。

### 三、由二元交换平衡数据推算三元平衡数据

根据以上所述,对于 $\text{Me}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ -强酸性阳离子交换树脂体系,可以作出结论:仅仅利用二元离子交换实验所得的选择系数即可推算出三元交换体系的平衡组成,而不必考虑两相中的活度系数。

本文所用的推算 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ 三元离子交换平衡数据的具体方法是,从已知液相组成 $X_{\text{UO}_2}$ 、 $X_{\text{Na}}$ 和 $X_{\text{H}}$ ,推算与之平衡的树脂相组成 $\bar{X}_{\text{UO}_2}$ 、 $\bar{X}_{\text{Na}}$ 和 $\bar{X}_{\text{H}}$ 。推算中所选用的选择系数是与已知 $X_{\text{UO}_2}$ 相等时的 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{H}^+$ 及 $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ 二元交换测得的选择系数,与已知 $X_{\text{H}}/X_{\text{Na}}$ 相等时的 $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ 二元交换测得的选择系数,也就是由等边三角形三条边上的测得的实验点来推

表1 树脂相及溶液相的组成

	$X_H/X_{Na}$	$X_{UO_2}$	$X_{Na}$	$X_H$	实 验 值			推 算 值		
					$\bar{X}_{UO_2}$	$\bar{X}_{Na}$	$\bar{X}_H$	$\bar{X}_{UO_2}$	$\bar{X}_{Na}$	$\bar{X}_H$
1	0.500	0.010	0.660	0.330	0.136	0.633	0.231	0.133	0.633	0.234
2	0.500	0.020	0.653	0.327	0.204	0.584	0.212	0.217	0.572	0.211
3	0.500	0.050	0.633	0.317	0.380	0.471	0.149	0.375	0.456	0.169
4	0.500	0.100	0.600	0.300	0.500	0.360	0.140	0.526	0.346	0.128
5	0.500	0.200	0.533	0.267	0.658	0.252	0.090	0.679	0.238	0.083
6	0.500	0.500	0.333	0.167	0.875	0.093	0.032	0.870	0.095	0.035
7	1.00	0.010	0.495	0.495	0.141	0.514	0.345	0.137	0.509	0.354
8	1.00	0.020	0.490	0.490	0.226	0.468	0.306	0.222	0.459	0.319
9	1.00	0.050	0.475	0.475	0.370	0.371	0.259	0.386	0.362	0.252
10	1.00	0.100	0.450	0.450	0.500	0.304	0.196	0.538	0.273	0.189
11	1.00	0.200	0.400	0.400	0.671	0.207	0.122	0.686	0.135	0.129
12	1.00	0.500	0.250	0.250	0.879	0.081	0.040	0.874	0.074	0.052
13	2.00	0.010	0.330	0.660	0.133	0.350	0.517	0.141	0.348	0.511
14	2.00	0.020	0.327	0.653	0.224	0.313	0.463	0.230	0.312	0.458
15	2.00	0.050	0.317	0.633	0.367	0.253	0.380	0.400	0.243	0.357
16	2.00	0.100	0.300	0.600	0.538	0.190	0.272	0.553	0.181	0.266
17	2.00	0.200	0.267	0.533	0.663	0.137	0.200	0.694	0.124	0.182
18	2.00	0.500	0.167	0.333	0.887	0.040	0.073	0.879	0.049	0.072
19	3.00	0.010	0.247	0.743	0.145	0.264	0.591	0.144	0.257	0.599
20	3.00	0.020	0.245	0.735	0.241	0.195	0.564	0.234	0.230	0.536
21	3.00	0.050	0.237	0.713	0.371	0.177	0.452	0.408	0.178	0.414
22	3.00	0.100	0.225	0.675	0.536	0.151	0.310	0.561	0.132	0.307
23	3.00	0.200	0.200	0.600	0.671	0.108	0.221	0.699	0.090	0.211
24	3.00	0.500	0.125	0.375	0.873	0.041	0.086	0.882	0.035	0.083
25		0.010		0.990	0.151		0.849			
26		0.020		0.980	0.246		0.754			
27		0.050		0.950	0.429		0.571			
28		0.100		0.900	0.583		0.417			
29		0.200		0.800	0.711		0.289			
30		0.500		0.500	0.889		0.111			
31		0.010	0.990		0.127	0.873				
32		0.020	0.980		0.206	0.794				
33		0.050	0.950		0.353	0.647				
34		0.100	0.900		0.501	0.499				
35		0.200	0.800		0.666	0.334				
36		0.500	0.500		0.861	0.139				
37	0.500		0.667	0.333		0.730	0.270			
38	1.00		0.500	0.500		0.590	0.410			
39	2.00		0.333	0.667		0.405	0.590			
40	3.00		0.250	0.750		0.300	0.700			

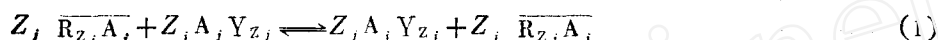
算三角形中的三元离子交换达到平衡的树脂相组成。在本文中,由16个二元交换的平衡数据便可推算出24个三元交换的平衡数据。结果亦列于表1。比较实测值和推算值得

$$\Delta X = \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{24} |\bar{X}_{i,j}(\text{实测}) - \bar{X}_{i,j}(\text{推算})|}{24 \times 3} = 0.011$$

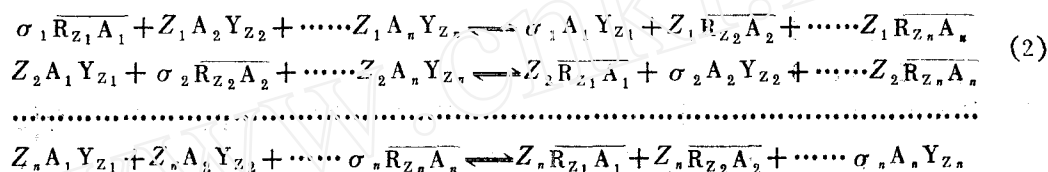
由此可见,这种推算方法是令人满意的。用权重活度系数和Wilson方程等方法试验的结果表明,这两种方法并不优于本文所用的简单方法。

#### 四、多元离子交换平衡热力学

对同时含有 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 种反离子的离子交换剂——水溶液体系的热力学分析,首先必须确定,这种分析是从 $(n-1)$ 个二元交换反应<sup>[7]</sup>



还是从 $n$ 元交换反应<sup>[9,10]</sup>



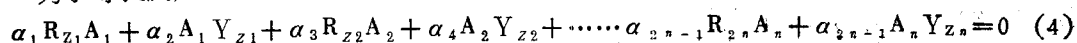
出发,式中 $\sigma_j = \sum_{i=1, i \neq j}^n Z_i$ 。对于这一基本问题目前尚有争议。

对于这样的体系,应用原子矩阵及矩阵乘法规则,得

$$\begin{pmatrix} R_{Z_1} A_1 \\ A_1 Y_{Z_1} \\ R_{Z_2} A_2 \\ A_2 Y_{Z_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ R_{Z_{n-1}} A_{n-1} \\ A_{n-1} Y_{Z_{n-1}} \\ R_{Z_n} A_n \\ A_n Y_{Z_n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z_1 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & Z_1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ Z_2 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & Z_2 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ Z_{n-1} & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ 0 & Z_{n-1} & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ Z_n & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ 0 & Z_n & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ Y \\ A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ A_{n-1} \\ A_n \end{pmatrix} \quad (3)$$

式中 $Z_1, Z_2, \dots, Z_{n-1}, Z_n$ 分别为 $A_1, A_2, \dots, A_{n-1}, A_n$ 反离子的价数, $R$ 代表相当于一当量的交换剂骨架, $Y$ 代表一价同离子。

为了寻找反应



的一套计量系数,组成方程组

$$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \cdots \alpha_{2n-1}, \alpha_{2n}) \begin{pmatrix} Z_1 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & Z_1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ Z_2 & 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & Z_2 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ Z_{n-1} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \\ 0 & Z_{n-1} & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \\ Z_n & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & Z_n & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

或

$$\begin{cases} Z_1 a_1 + Z_2 a_3 + \cdots + Z_n a_{2n-1} = 0 \\ Z_1 a_2 + Z_2 a_4 + \cdots + Z_n a_{2n} = 0 \\ a_1 + a_2 = 0 \\ a_3 + a_4 = 0 \\ \vdots \\ a_{2n-1} + a_{2n} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

因为共有 $2n$ 个未知数,但仅有 $(n+1)$ 个独立方程,所以应当存在 $(n-1)$ 个独立的子集合 $\{\alpha_i\}$ 。

设 $\alpha_4 = 1$ ,  $\alpha_{2i} (i > 2) = 0$ , 则 $\alpha_2 = -Z_2/Z_1$ ,  $\alpha_1 = Z_2/Z_1$ ,  $\alpha_3 = -1$ ,  $\alpha_{2i-1} = 0$ 。从而得方程

$$Z_2 \bar{R}_{Z_1} A_1 + Z_1 A_2 Y_{Z_2} = Z_2 A_1 Y_{Z_1} + Z_1 \bar{R}_{Z_2} A_2 \quad (7)$$

依次分别设 $\alpha_6, \alpha_8, \cdots, \alpha_{2n}$ 等于1,其余为零,则可得 $n-1$ 个独立的二元交换反应方程式。由此可见,应该用式(1)作为热力学分析出发点。

相应于式(1)的热力学平衡常数 ${}^i K_s$ 及修正选择系数 ${}^i K_c$ 为

$${}^i K_s = \frac{(\bar{a}_i)^{z_i} (a_i)^{z_i}}{(\bar{a}_i)^{z_j} (a_j)^{z_j}} = {}^i K_c f_i^{z_i} / f_j^{z_j} \quad (8)$$

式中 $a$ 表示某离子的活度, $f$ 表示交换剂相中的活度系数。取对数及导数得

$$d \ln f_i^{z_i} = d \ln {}^i K_c + d \ln f_j^{z_j} \quad (9)$$

对离子交换剂相应用Gibbs-Duhem关系式

$$\sum_i n_i d \mu_i = \sum_i n_i d \ln \bar{X}_i f_i = 0 \quad (10)$$

式中 $n$ 表示摩尔数, $\bar{X}$ 表示交换剂相中的当量分数。如果不考虑交换剂中电解质的非交换吸入及溶剂活度的变化,并采用Gaines和Thomas<sup>[11]</sup>所选的标准状态和参考状态,则从单一离子式交换剂 $Q_i (\bar{X}_i = 1)$ 积分到任意组成交换剂 $Q (\bar{X}_1, \bar{X}_2, \cdots, \bar{X}_n)$ ,可得

$$\prod_{i \neq j} z_k \ln f_i = - \sum_{i \neq j, k \neq i} \prod_{k \neq j} z_k \bar{X}_i - \prod_{k \neq j} (\bar{X}_i - 1) - \sum_{i \neq j, k \neq i, j} \prod_{k \neq i, j} \bar{X}_i \ln {}^i K_c + \sum_{i \neq j, k \neq i, j} \prod_{k \neq i, j} \int_{Q_i}^Q \ln {}^i K_c d \bar{X}_i \quad (11)$$

利用式(8)~(10),最后可得

$$\ln {}^i K_s = Z_i - Z_n + \sum_i \frac{Z_i}{Z_i} \int_{Q_m}^{Q_i} \ln {}^i K_c d \bar{X}_i \quad (12)$$

当 $n=2$ 时, 式(12)简化为 Gaines 和 Thomas<sup>[11]</sup>所得的方程式。对于多价同离子Y可得同样结果。

致谢 感谢兰州大学现代物理系赵爱民, 化学系盖益民、陈铭之的热情帮助及有益讨论。

### 参 考 文 献

- [1] Piconi, L.J. et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 9, 42(1963).
- [2] Brignal, W.J. et al., *The Theory and Practice of Ion Exchange*, Soc. Chem. Industry, London, 1976, p.11.1.
- [3] Bajpai, R.K. et al., *J. Phys. Chem.*, 77, 1288(1973).
- [4] Elprince, A.M. et al., *Soil Science*, 120, 332(1975).
- [5] Солдатов, В.С. и др., *Ж.Ф.Х.*, 58, 62(1984).
- [6] Солдатов, В.С. и др., *Термодинамика Ионного Обмена*, Издательство «НАУКА и ТЕХНИКА», Минск, 1968, стр.145.
- [7] Chu, S.Y. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1084(1981).
- [8] 肖 蓉等, *核化学与放射化学*, 8, 242(1986).
- [9] Fletcher, P. et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 77, 965(1981).
- [10] Солдатов, В.С., *Термодинамика Ионного Обмена*, Издательство «НАУКА и ТЕХНИКА», Минск, 1968, стр.70.
- [11] Gaines, G.L. et al., *J. Chem. Phys.*, 21, 714(1953).

## BINARY AND TERNARY ION EXCHANGE EQUILIBRIA

### II. $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ TERNARY CATION EXCHANGE EQUILIBRIA

XIAO RONG YANG GENGLIANG TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Lanzhou University)

#### ABSTRACT

Experimental data are reported for the ion exchange equilibria of the ternary system  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$  on a strong acid cation exchange resin at 25°C. It is found that the equilibria for any two ions are essentially the same in binary and ternary mixtures, as previously obtained for  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$  ternary systems. An attempt has been made to predict ternary exchange data. The predictions of the ternary system  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$  based solely on the binary data are consistent with the experimental data for this system.

The thermodynamic theory of multicomponent exchange equilibria is developed.

**Key words** Ternary ion exchange equilibria, Uranyl, Sodium, Hydrogen, Thermodynamics of ion exchange.