

# 钛胶海水提铀动力学研究 I

## 吸附活化能测定——一种直接用于天然海水的测定方法

陈 松 廖文卓 许溪滨

(国家海洋局第三海洋研究所)

在反应动力学中,活化能是一种比较基本的数据,它可以用于确定过程的动力学特性,和研究过程的机制.因此,活化能的测定是动力学研究的一个重要方面.其测定方法通常是以过程的动力学方程为基础,测定不同温度下的反应速率,并根据 Arrhenius 方程式计算得出.

在海水提铀的研究中,钛胶目前仍被认为是一种较好的,也是国内外普遍采用的吸附剂.然而,它在海水中吸附铀的动力学问题刚在开始探索,其吸附动力学方程尚未确定.海水含铀量是如此微小(~3 微克/升),海水体系又是这样复杂.因此,这个过程活化能测定目前在国内外均未见过报导.为了解决这个难题,本文作了一个尝试,以 Langmuir 单分子层吸附理论为基础,结合钛胶在海水中吸附铀的具体条件,进行一定的简化处理,提出一种能直接用于天然海水的、近似的、比较简便适用的活化能测定方法.

### 一、钛胶在海水中对铀的吸附特性

许多吸附过程符合一般的简单吸附规律,可以用一般的吸附理论予以处理.然而,钛胶对天然海水中铀的吸附特性是否还符合一般的吸附规律,这是个先要探讨的问题.若干作者证明,这个吸附过程的吸附平衡关系符合 Freundlich 方程:

$$X' = KC^n \quad (0 < n < 1). \quad (1)$$

$X'$  为每克吸附剂的吸铀量;  $K$ 、 $n$  为常数;  $C$  为海水的含铀量. 营野昌义等<sup>[1]</sup>在用钛胶吸附海水中的铀的试验中,证明了  $\log X'$  与  $\log C$  之间呈线性关系.并测得  $n = 0.5$ . 尾方升<sup>[2]</sup>的研究也得出类似的结果:

$$X' = 2 \times 10^5 \cdot C^{0.7}.$$

最近山下寿山等<sup>[3]</sup>也得出与尾方升几乎同样的结果

$$n = 0.7; \quad K = 3.5 \times 10^5.$$

Freundlich 吸附等温方程是一种经验方程,但其曲线与 Langmuir 单分子层吸附理论

曲线的形状相似, 所以, 我们试用 Langmuir 理论来分析处理钛胶对铀的吸附过程。

## 二、方法的提出

我们用粒状钛胶 (40—80 目), 在 30°C 恒温下, 对天然流动海水进行吸附实验, 获得的提铀时间曲线由图 1 表示。实验得出吸附开始的若干天内 (7 天左右), 吸铀量大致

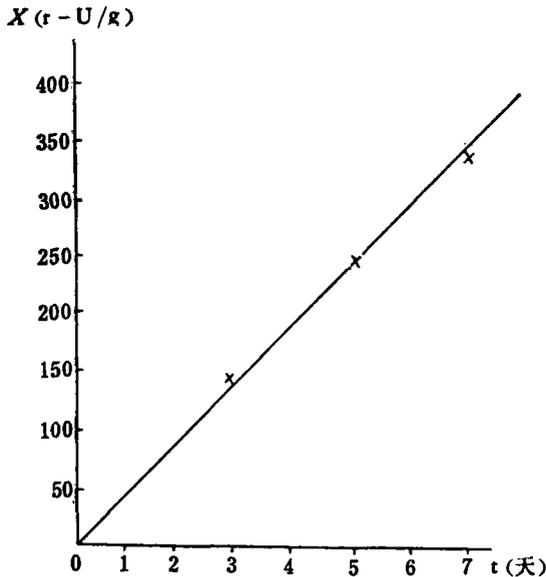


图2 吸铀量-通水时间关系图

与通水时间成比例。通水15天后, 吸铀量~400微克铀/克(吸), 吸附达到平衡时间在二个月以上, 而钛胶对铀的饱和吸附量是很大的, 在加浓铀的海水的实验条件下达 5000 微克铀/克(吸)以上。这也是一般实验情况。同时从 Davies 等<sup>[4]</sup>的实验也可看到类似情况, 因此, 钛胶在流动天然海水中的吸铀过程可综合出如下特点: 平衡时间长 (2、3 个月以上); 吸附速度慢和提取率低 (10%左右)。据此, 如果我们着重分析吸附初始阶段 (例如 7 天), 就可以提出如下假设:

1. 在吸附实验开始后较短时间内 吸附过程几乎是单向的。
2. 钛胶与海水接触而尚未吸附铀的表面分数变化很小, 且  $\theta \ll 1$ 。

3. 实验过程中所接触海水的含铀量基本不变。

以 Langmuir 理论为基础, 结合上述假设, 吸附动力学方程可处理如下:

$$\frac{dX}{dt} = K_1(1-\theta) \cdot C - K_2\theta \quad (2)$$

$$= K_1(1-\theta) \cdot C = K'_1,$$

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = K'_1, \quad (3)$$

或

$$\Delta X = K'_1 \Delta t.$$

式中:  $\Delta X$ ——单位重量吸附剂在时间  $\Delta t$  内增加的吸铀量;

$\theta$ ——被已吸附物质占据的吸附剂表面分数;

$C$ ——海水的含铀量;

$K_1, K_2$  为常数, 其中  $K_1$  可视为单向吸附过程速度常数。

(3) 式指出, 如果这样推论正确, 则在吸附时间内吸附速度基本上应为常数。我们在 7 天时间内的通水试验 (图 2) 以及图 1 的实验都证明了这样的推断基本上是可行的。

由于从 0—7 天内  $X$  与  $t$  之间基本上呈直线关系,

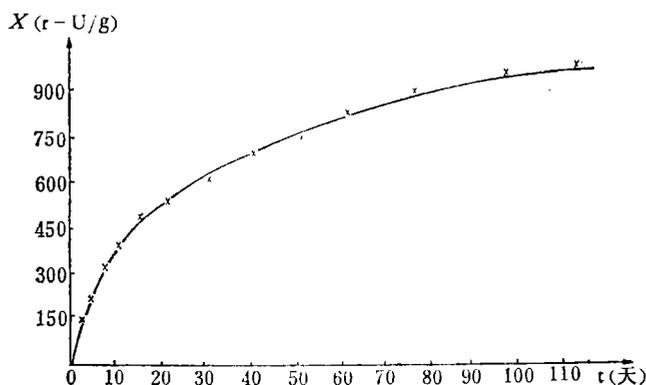


图1 海水提铀的时间曲线

$$\therefore \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X}{t} = K'_1,$$

$$X = K'_1 t = K_1 (1 - \theta) C t. \quad (4)$$

如  $t$  取固定值 (7 天), 则在改变温度时,  $X$  值总与  $X_1$  值成比例. 因此 (3) 式提供一种理论依据, 即在符合 (3) 式的实验条件下, 可直接用一定时间 (这里为 7 天) 的吸附量  $X$  的数据 (代替反应速度常数  $K_1$ ) 测定吸附活化能.

根据 Arrhenius 方程:

$$K_1 = A e^{-E/RT}, \quad (5)$$

$$\text{或} \quad \log K_1 = -\frac{E}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + B. \quad (6)$$

$$\therefore \log X = -\frac{E}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + B', \quad (7)$$

因此, 可用  $\log X$  对  $\frac{1}{T}$  作图, 由直线斜率可求得活化能  $E$ .

### 三、实验结果

#### (一) 吸附实验

天然海水在指定的恒定温度下, 以 100—150 毫升/分的流速逆流通过吸附柱 (内装 2 克 40—80 目钛胶), 通水 7 天, 不同温度下的吸铀量由图 3 表示. 实验表明, 吸铀量随海水温度升高而增加. 海水温度每升高  $10^\circ\text{C}$ , 吸附量增加 1.5—2 倍.

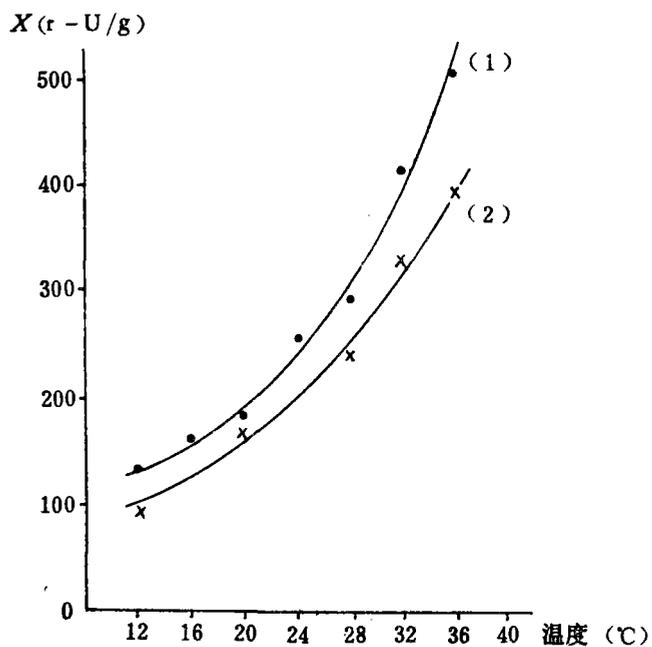


图3 吸铀量-海水温度关系图 (通水 7 天)  
(1) 样品 TSP-K6; (2) 样品 TSP-M6.

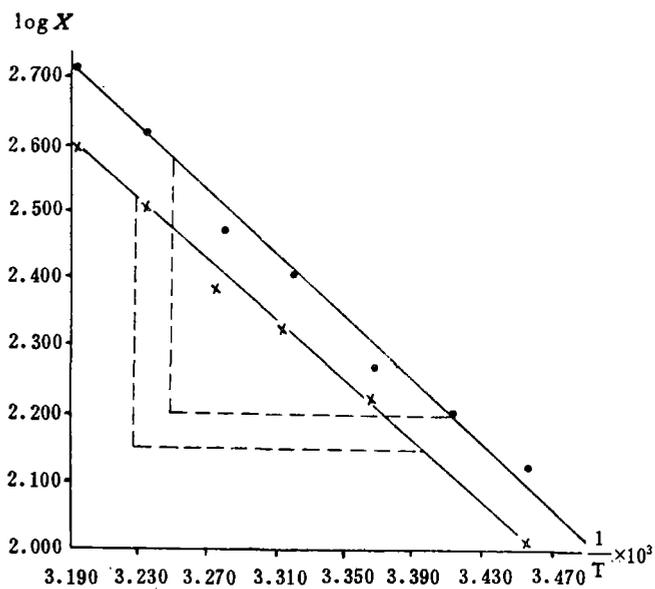


图4  $\log X - \frac{1}{T}$  关系图 (通水 7 天)  
(1) 样品 TSP-K6; (2) 样品 TSP-M6.

## (二) 吸附活化能的计算

由图 3 数据作  $\log X - \frac{1}{T}$  关系图得图 4, 由直线斜率得出:

$$E_{(1)} = 10.4 \text{ 千卡/克分子,}$$

$$E_{(2)} = 10.1 \text{ 千卡/克分子.}$$

$E \sim 10$  千卡/克分子, 说明过程以化学吸附为主.

如果取  $E = 10000$  卡/克分子, 则根据 (7) 式可算得:

$$B'_{(1)} = 9.678,$$

$$B'_{(2)} = 9.576,$$

$$\bar{B}' = 9.623 \quad (t = 7 \text{ 天时}).$$

因此, 在本实验条件下, 通水 7 天的吸附量与温度的关系大致可由下述方程式表示:

$$\log X = -\frac{2186}{T} + 9.623. \quad (8)$$

据此可从理论上估算出不同温度下的吸附量.

## 四、讨 论

图 4 是由两种不同钛胶样品分别用 (公斤级和克级制备的样品) 平行实验得出的结果. 它们的  $\log X$  与  $\frac{1}{T}$  之间呈线性关系, 且几乎是平行的. 测得的  $E$  值为 10 千卡/克分子左右, 结果是比较满意的, 这也证明了这个方法有一定的可靠性. 最近我们又用不同条件制备的, 不同粒度的钛胶进行实验, 所测得的  $E$  值均在 8.5—10 千卡/克分子之间, 对这个方法再次进行了验证.

此法的特点是, 在一定实验条件下 (符合 (3) 式时), 可直接利用一定时间的吸附量  $X$  的数据测定吸附活化能, 又能直接应用于天然海水体系, 使得这个过程的活化能测定成为可能. 同时实验方法也与一般的吸附实验相同, 因而也是个较为简便实用的方法. 它对钛胶海水提铀过程是行之有效的. 可以预计, 对于其他吸附剂的提铀过程, 以及对于海水中其它一些微量元素的吸附提取过程, 只要试验符合 (3) 式条件, 此法仍然应当是适用的. 实际上, 此法自 1976 年作为交流材料<sup>1)</sup> 初步提出以来, 一些单位已予采用 (其中包括钛与非钛吸附剂的吸铀过程).

## 五、结 论

以 Langmuir 单分子层吸附理论为基础, 结合钛胶在海水中吸附铀的具体条件, 进行

1) 海水中某些因素对钛胶提铀性能的影响, 1976 年交流材料第 7 页.

一定的简化处理,把一定时间内的吸附量与吸附速度常数直接联系起来,提出一种能直接用于天然海水的,较为简便实用的活化能测定方法,测得吸附活化能 $E \sim 10$ 千卡/克分子。此法有可能用于海水中其他微量元素的吸附过程。

### 参 考 文 献

- (1) 菅野昌义、小泽义弘、向坊隆,日本原子力学会誌, 1970, 12, 12.
- (2) 尾方升,日本海水学会誌, 1971, 24, 5.
- (3) 山下寿生、小泽义弘、中岛史登、村田寿典,日本化学会誌, 1978, 8.
- (4) Davies, R.V., Kennedy, Dr.J., McIlroy, R.W., and Spence, Dr.R., *Nature*, 1964, 203, 4950.

## A KINETIC STUDY OF THE EXTRACTION OF URANIUM FROM SEA WATER BY TITANIC GEL I

### MEASUREMENT OF THE ACTIVATION ENERGY OF ADSORPTION—A METHOD DIRECTLY USED FOR NATURAL SEA WATER.

Chen Song, Liao Wenzhuo and Xu Xiben

(*Third Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography*)

#### ABSTRACT

Some previous works and our experimental data have shown that the adsorption process of Uranium on the titanic gel in sea water could be treated by using langmuir's theory of monolayer adsorption. A method for determining the activation energy of adsorption is proposed on the basis of this theory with some simplifying assumptions in connection with the characteristics of the adsorption process—low velocity of adsorption, long time to reach equilibrium, and low percentage extraction. By use of this method, the activation energy of uranium adsorbed on the titanic gel in the natural sea water has been determined and found to be about 10 kcal./mol

The essential point of this method is that, after a given short time of adsorption  $t$ , the adsorption capacity  $X$  is proportional to the adsorption velocity constant  $K$ , for different temperatures, in connection with the Arrhenius equation,

$$\log K_1 = -\frac{E}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + B,$$

$$\log X = -\frac{E}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + B'.$$

this equation can be used for the determination of the activation energy of adsorption from the adsorption capacity  $X$  after a definite short time of contact with sea water, thus enables us to determine the activation energy of the adsorption process. It seems that this simple and useful method can be extended to the measurement of activation energy of adsorption of some other micro-elements in sea water.