

海水中微量元素无机离子交换动力学研究

Ⅳ. 海水中铀(VI)与水合氧化钛离子交换 反应的级数和活化能的测定

张正斌 刘莲生 王 强

(山东海洋学院)

关于海水中铀(VI)与水合氧化钛的作用、国内外已有许多报导,内容包括水合氧化钛制备方法的不同对交换铀量的影响,水合氧化钛和海水中铀的基本物理-化学性质的研究及它们在反应过程中物理-化学性质变化规律的研究,海水中铀与水合氧化钛作用机理的研究等等。但对这一反应的动力学研究文献上报导极少,除了在本研究 I、II 和 III 中报导的反应机理的研究^[1, 2]证明反应过程的速率由液膜扩散所控制之外,关于这一离子交换过程的反应级数和活化能的研究却至今未见有文献报导。本文尝试用微分法,实验测定了上述反应的级数和活化能,结果得:反应级数 $n = 1$, 活化能 $E_a = 8.5$ 千卡/克分子。

本文的微分法测定反应级数的具体步骤是利用不同的铀浓度 ($C_{\text{反}}$) 的海水作通水实验,作出“交换铀量-时间”曲线,在 $t = 0$ 时作切线求出斜率,此即离子交换速度 $(dC_{\text{产}}/dt)_{t=0}$ 。(参看图 1—图 6,为简洁,以后下脚 $t = 0$ 略去)。不同的铀浓度 $C_{\text{反}}$ 对应着不同的 $(dC_{\text{产}}/dt)$ 值,作“ $\log\left(\frac{dC_{\text{产}}}{dt}\right) - \log C_{\text{反}}$ 图”(参看图 7)。已经指出,海水中铀(VI)与水合氧化钛作用,使无机离子交换剂由易解离态变成难解离态^[1],反应基本上可视为单向的。如若研究的化学反应符合下述反应速度公式:

$$\frac{dC_{\text{产}}}{dt} = kC_{\text{反}}^n, \quad (1)$$

则

$$\log\left(\frac{dC_{\text{产}}}{dt}\right) = \log k + n \log C_{\text{反}}. \quad (2)$$

故由“ $\log(dC_{\text{产}}/dt) - \log C_{\text{反}}$ 图”如得直线,则由直线截距可求得反应速度常数 k ,由直线斜率可测得 n 值, n 值即是反应级数。如果所得“ $\log\left(\frac{dC_{\text{产}}}{dt}\right) - \log C_{\text{反}}$ 图”不是直线,则得不到确定的反应级数值 n ,表示反应速度方程式不遵循式(1),就得改变速度方程式

的形式。

上述微分法的优点是若反应产物对反应速度有影响或有副反应等都可不受到影响,这是因为取了 $t = 0$ 的 (dc_x/dt) 值之故,反应起始后的情况则可不计。因为在海水通水过程中情况比较复杂,故我们采用上述方法比较合理。

利用上述方法求得两个不同温度下的 k 值后,即可应用 Arrhenius 公式计算活化能 E_a :

$$\log \frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

一、实验部份

(一) 试剂

1. 水合氧化钛,以 $TiCl_4$ 盐酸溶液和氨水为原料,在搅拌情况下,控制温度为 $50^\circ C$,用中和法制备,终点 $pH \approx 5.7$,在 $50^\circ C$ 烘箱内恒温 24 小时以陈化,其后用 $pH = 2$ 的水洗涤三遍,抽滤、凉干、粉碎、取 60—80 目者进行通水实验。

所得水合氧化钛为白色固体,经 X-射线衍射鉴定样品为粒度高度分散(毫微米数量级),自强度 I 和面网间距 d 、将之与 ASTM 卡片对比知其具有锐钛矿结构,但具有片状特征。用 Unicam sp1100 红外分光光度计作图谱(KBr 粉末压片法),结果与文献报导的一致^[3],在通海水之后, $3000 \sim 3600$ 厘米⁻¹, $1680 \sim 1600$ 厘米⁻¹, $850 \sim 1050$ 厘米⁻¹ 波数处吸收带要比通水前加强^[4]。差热分析所得差热谱图亦与文献报导^[3]一致,在很宽温度范围内失水,最大吸热峰在 $120^\circ C$ 左右,说明水合氧化钛中 H_2O 分子结合状态不同,有强弱不同的各种分布。样品经 8600 倍电子显微镜照像,似具微晶粒,晶面角度为 60° — 120° 。从照片可以看出通水后样品比通水前样品孔径明显增大,可能是细小粉末被海水冲走之故。在整个实验过程中,使用的是同一种水合氧化钛,它的上述物化性质始终保持不变。

2. 天然海水:青岛小麦岛化学实验室前涨潮时泵抽的新鲜海水,经过滤和流经恒温器后通水。新鲜海水比重在 1.0245—1.0250 之间,水温控制在 $\pm 1^\circ C$ 之内。

本实验中,其他化学试剂皆为化学纯级以上。

(二) 实验装置

通水实验示意图如下:



在加浓槽中,把一定浓度一定体积的硝酸铀酰溶液加入到一定体积的天然海水中去,配制

成一系列不同铀浓度的海水，供通水用。恒温槽保证通水柱温度分别保持在 $18 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ，通水柱为一克型逆水式通水柱。

(三) 实验步骤和方法

交换铀量与时间的关系的实验方法和步骤与本研究之 I 和 II 同^[1,2]，故略。铀(VI)的分析方法亦与本研究之 I 和 II 相同^[1,2]，故亦略。本文实验中加浓海水的浓度分别为天然海水浓度，13 微克铀/升，33 微克铀/升，103 微克铀/升，303 微克铀/升，1000 微克铀/升。所得实验结果见表 1—表 6。

表 1 天然海水条件下交换铀量与时间的关系 (25°C)

通水时间 (小时)	交换铀量 (微克铀/ 克交换剂)	通水时间 (小时)	交换铀量 (微克铀/ 克交换剂)	通水时间 (天)	交换铀量 (微克铀/ 克交换剂)	通水时间 (天)	交换铀量 (微克铀/ 克交换剂)
0.5	5.00		50.00	8.0	130.2	23.5	160.0
1.0	5.90	40	52.00		129.0	25.0	168.0
1.5	5.94	42	68.28	8.5	127.0	30.0	168.0
	8.50	48	60.00		128.0	41.0	150.0
2.0	6.90		53.00		132.0		170.0
	6.86	56	63.76	9.0	146.2	50.0	160.0
2.5	10.50		66.00		131.0		172.0
3.0	10.41		74.60	10.0	1.0.8		
4.0	9.23	60	69.00		138.0		
	11.50		73.00		138.0		
5.0	13.17	64	68.00	10.5	140.5		
	14.40		84.00		143.0		
6.0	11.62	72	78.15	11.0	137.0		
	15.70		80.00		148.0		
8.0	18.20	84	81.00	11.5	145.0		
	16.50	96	104.30	12.0	127.0		
10.0	20.41		96.85		151.0		
	21.00		91.20		145.0		
12.0	14.02	108	95.30	12.5	143.0		
	18.50		101.00		151.0		
13.0	19.50	120	99.04	13.0	158.0		
14.0	22.96		107.00	13.5	149.0		
	24.30		110.00	14.0	159.0		
15.0	24.40	132	105.00	15.0	155.0		
16.0	23.90		117.00		162.0		
17.0	28.40	144	115.00		159.0		
	27.20		120.00	15.5	159.0		
19.0	31.50		100.00	16.0	159.0		
20.0	27.17	156	115.00	16.5	165.0		
	34.20		120.00	17.5	161.0		
21.0	37.60		110.00	18.5	165.0		
24.0	40.70	168	112.00	19.0	162.0		
28.0	46.74		124.00	19.5	177.0		
29.0	39.00		122.00	20.0	156.0		
31.0	42.40	180	120.00		169.0		
32.0	62.67		122.00		161.0		
	46.50		124.00	21.0	165.0		
36.0	53.89		123.00	22.5	165.0		

表 2 13 微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系

通水时间 (天)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)		通水时间 (天)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)	
	18°C	25°C		18°C	25°C
1/4	62.0	61.2	4 ² /4	350.0	481.0
2/4	100.5	105.0	4 ³ /4	450.0	480.0
3/4	80.0	207.0	5 ¹ /4	450.0	564.6
1	105.0	95.0; 200.0	5 ² /4	440.0	563.0
1 ¹ /4	150.0	292.8	5 ³ /4	450.0	499.0
1 ² /4	200.0	343.0	6	500	624.5
1 ³ /4	180.0	330.0; 225.0	6 ¹ /4	500	628.4
2 ¹ /4	250.0	403.0	6 ³ /4	490	603.7
2 ² /4	250.0	392.0	7	550	696.9
2 ³ /4	300.0	416.9	7 ³ /4	500	638.0
3	290.0	402.0	8	600	798.0
3 ¹ /4	290.0	469.0; 390.0	8 ¹ /4	550	754.8
3 ² /4	350.0	298.0; 390.0	9	660	703.0
3 ³ /4	320.0	384.9	14 ² /4	700	824.1
4 ¹ /4	370.5	395.9	16	680	873.9

表 3 33 微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系

通水时间 (小时或天)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)		通水时间 (天)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)		通水时间 (天)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)	
	18°C	25°C		18°C	25°C		18°C	25°C
3 (小时)	50.5	57.8	1 ⁷ /8	480.0	595.7	4 ⁵ /8	1000.0	1696.9
6	95.2	100.2	2	620.0	622.1	5	1320.0	1249.4
9	100.2	240.4	2 ¹ /8	650.0	792.0	5 ¹ /8	1100.0	1462.2
12	200.0	308.0	2 ¹ /4	600.0	681.5	5 ⁵ /8	1050.0	1566.5
15	200.0	237.0	2 ¹ /2	700.0	853.2	5 ⁷ /8	1300.0	1555.8
18	190.0	416.5	2 ⁵ /8	650.5	1076.7	6	1300.0	1465.4
21	300.0	378.0	2 ³ /4	800.0	1037.9	6 ¹ /8	1420.0	1583.4
1 (天)	300.0	451.0	2 ⁷ /8	850.0	992.8	6 ³ /8	1206.0	1693.1
1 ¹ /8	290.5	441.0	3	800.0	990.0	6 ¹ /2	1450.0	1647.5
1 ¹ /4	280.5	540.8	3 ¹ /4	700.0	1108.3	6 ⁵ /8	1200.0	1750.7
1 ³ /8	400.0	643.8	3 ⁷ /8	800.0	1147.0	6 ⁷ /8	1200.5	1759.2
1 ¹ /2	500.0	687.6	4	1100.0	1211.1	7	1450.7	1499.6
1 ⁵ /8	500.0	709.2	4 ¹ /8	1100.0	1171.9	10	1450.0	1879.2
1 ³ /4	500.0	843.5	4 ³ /8	1100.0	1505.2			

表 4 103 微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系

通水时间 (小时)	交 换 铀 量 (微克铀/克交换剂)		通水时间 (小时)	交 换 铀 量 (微克铀/克交换剂)	
	18°C	25°C		18°C	25°C
1	80.5	91.8	20	1360.0	1463.0
2	110.0	147.9	22	1500.0	1946.0
3	205.5	434.0	23	1300.0	2003.2
4	315.0	390.7	24	1450.0	2058.0
5	501.0	753.3	26	1500.0	2166.9
7	620.0	990.0	28	1500.6	1778.2
8	505.0	770.4	29	1810.6	1720.4
10	610.0	939.6	30	1830.0	2310.0
11	810.0	960.0	31	1800.8	2086.4
13	1005.0	1443.0	33	1670.0	2390.2
14	1105.0	882.0	35	1600.0	2560.0
15	980.5	1526.4	36	1800.2	2406.0
16	950.0	1478.2	37	1742.0	2488.1
17	1100.0	1673.1	41	1776.0	2553.6
18	1100.0	1563.0	44	2105.6	2520.6
19	1400.0	1774.8	48	2000.0	2523.0

表 5 303 微克铀/升加浓海水条件下交换铀

通水时间 (小时)	交 换 铀 量 (微克铀/克交换剂)		通水时间 (小时)	交 换 铀 量 (微克铀/克交换剂)	
	18°C	25°C		18°C	25°C
1/2	101.6	97.3	4 3/4	1002.0	1623.6
1	203.0	180.0	5	1110.5	1400.6
1 1/4	255.5	406.7	5 1/4	1333.0	1502.0
1 1/2	413.0	384.0	5 3/4	1300.0	1769.0
2	388.2	435.6	6	1100.6	1615.6
2 1/4	560.0	907.2	6 1/4	1266.0	1795.2
2 1/2	650.5	746.8	7	1387.0	2214.4
2 3/4	577.7	1011.2	7 1/4	1305.0	2318.8
3	700.0	905.2	7 3/4	1770.0	2632.0
3 1/4	901.5	1394.0	8	1563.0	2534.4
3 1/2	735.5	1310.8	9	2077.0	2877.6
3 3/4	720.0	1267.2	10	1806.0	2448.6
4	1050.0	1530.0	11	2467.0	2783.8

表 6 1000 微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系

通水时间 (分)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)		通水时间 (分)	交换铀量 (微克铀/克交换剂)	
	18°C	25°C		18°C	25°C
2	110.0	95.4	45	1798.0	2458.0
4	265.5	201.0	46	1902.0	2515.0
6	300.0	425.0	60	2118.0	2557.0
8	506.5	620.6	65	2010.0	2520.0
10	500.0	860.0	72	2500.0	2911.5
12	552.7	577.6	85	2433.0	3255.0
14	633.0	1050.0	115	2806.0	3500.0
16	805.0	866.0	138	3145.0	4005.0
22	1146.0	1300.0	150	2800.0	3850.0
25	1085.0	1588.0	165	3150.0	4000.0
27	1188.0	1300.0	200	3188.0	4050.0
30	1555.0	1843.0	220	3100.0	3860.0
43	1699.0	2155.0	240	3077.0	3850.0

二、结果与讨论

实验所得的在不同加浓铀海水条件下的“交换铀量-时间(t)关系图”分别为图 1—图 6 所示。由上述各图作 $t = 0$ 时的切线, 所得斜率即离子交换速度 ($dC_{\text{交换产物}}/dt$, 简记为 dC_p/dt) 值分别如表 7 所示:

表 7 海水中铀(VI)-水合氧化钛体系的 $\log(dC_p/dt)$ 和 $\log C_{\text{反}}$ 值

不同铀浓度海水 $C_{\text{反应物}}$ (简记 $C_{\text{反}}$)	3.3 (微克铀/升) (天然海水)	13 (微克铀/升)	33 (微克铀/升)	103 (微克铀/升)	303 (微克铀/升)	1000 (微克铀/升)
$\log C_{\text{反}}$	0.519	1.114	1.519	2.013	2.481	3.000
$\frac{dC_p}{dt}$ (微克铀/克提取剂、时间)	18°C	—	130	360	2000	5280
	25°C	60	180	470	3000	7200
$\log\left(\frac{dC_p}{dt}\right)$	18°C	—	2.114	2.556	3.301	3.723
	25°C	1.778	2.255	2.672	3.477	3.857

由表7所示的 18°C 和 25°C 时“ $\log\left(\frac{dC_p}{dt}\right)$ ”和“ $\log C_{\text{反}}$ ”值而作的“ $\log\left(\frac{dC_p}{dt}\right)$ 与 $\log C_{\text{反}}$ 关系图”如图7所示,可见得两条直线,两者平行,实验点较好地分布在直线近旁,说明本文的实验体系较好地遵循式(1)的速度方程式。由这两条直线的斜率和截距得:

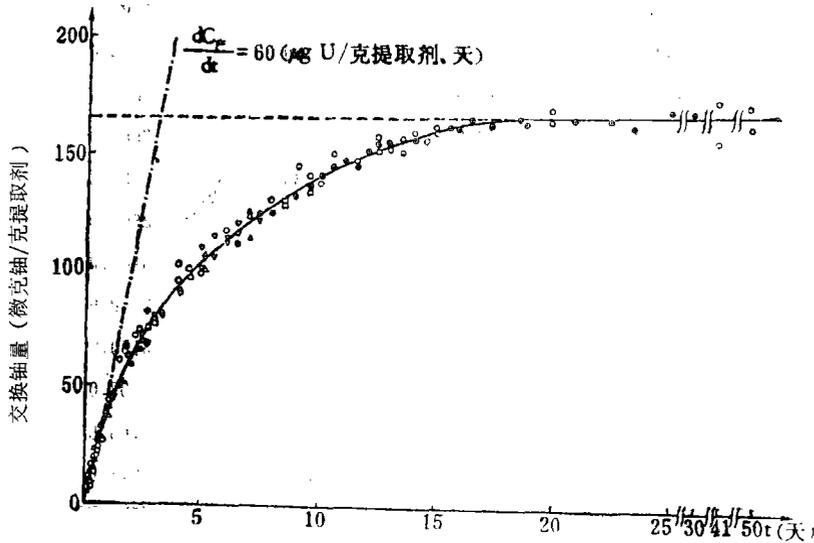


图1 天然海水条件下铀(VI)-水合氧化钛体系的交换铀量与时间的关系以及 (dC_p/dt) 值

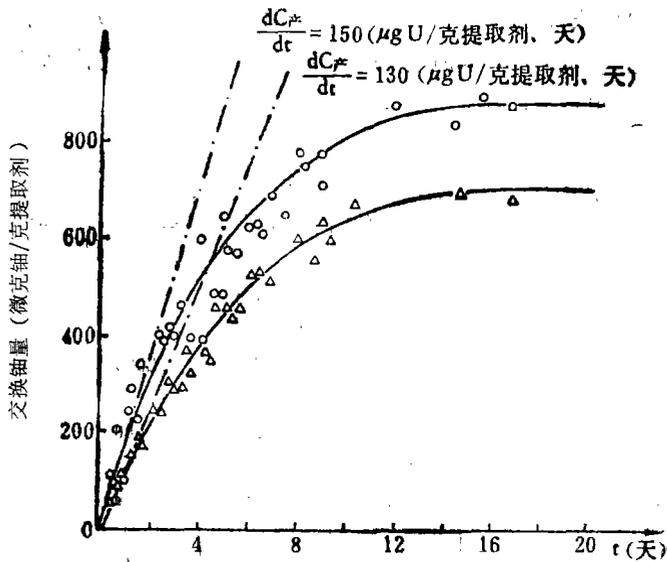


图2 13微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系以及 (dC_p/dt) 值

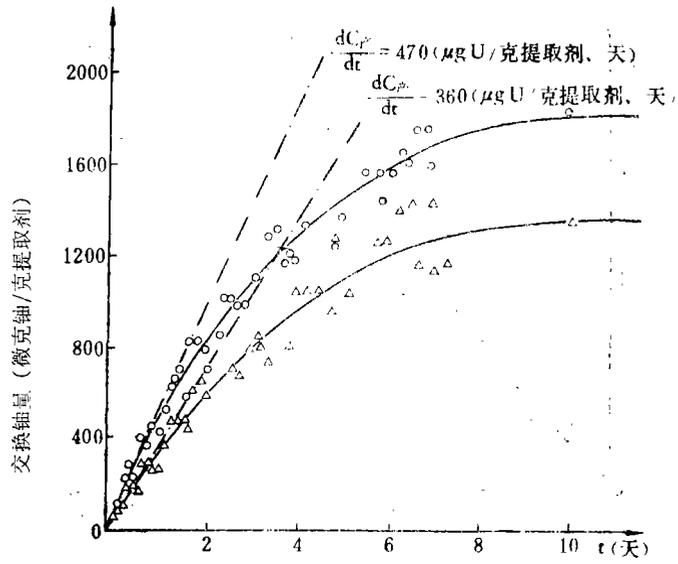


图 3 33 微克铀/升加浓海水条件下交换轴量与时间的关系以及 dC_p/dt 值

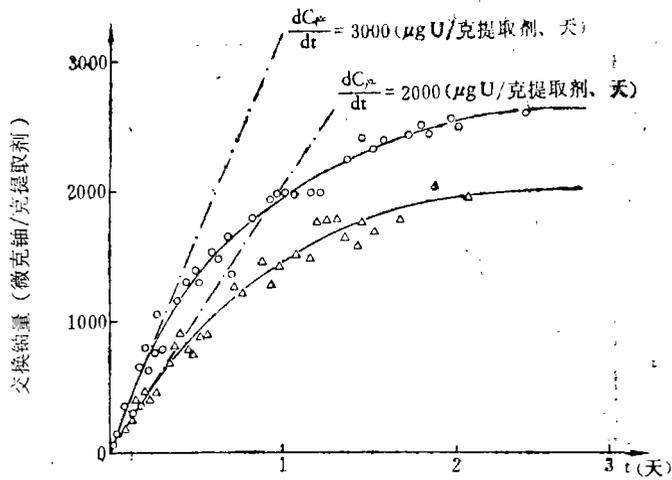


图 4 103 微克铀/升加浓海水条件下交换轴量与时间的关系以及 dC_p/dt 值

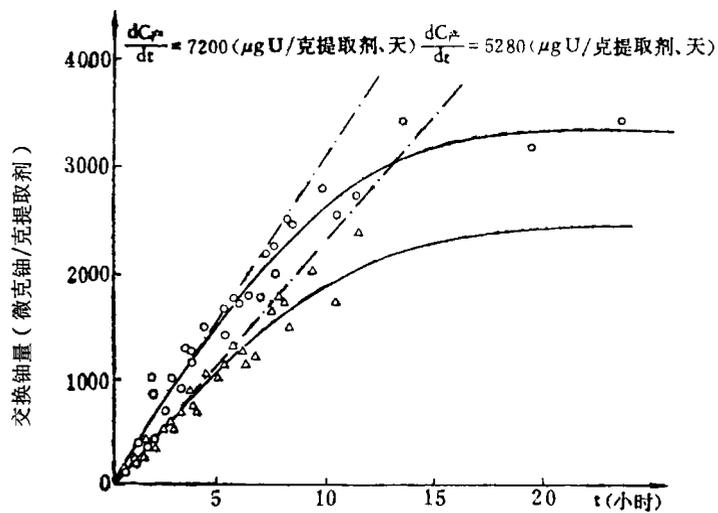


图 5 303 微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系以及 dC_p/dt 值

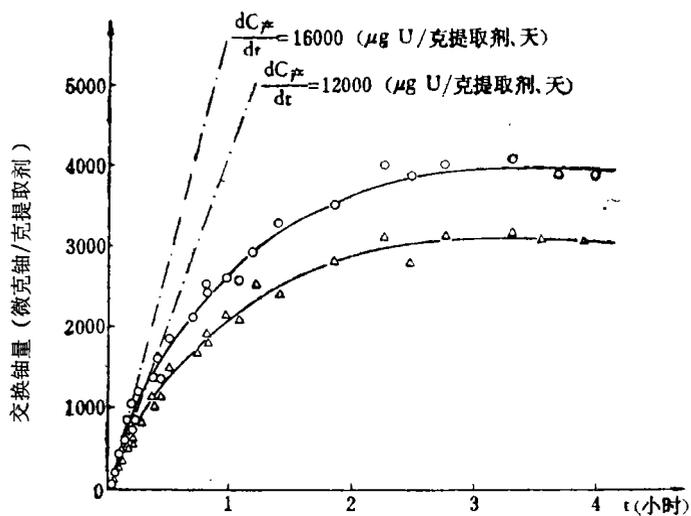


图 6 1000 微克铀/升加浓海水条件下交换铀量与时间的关系以及 dC_p/dt 值

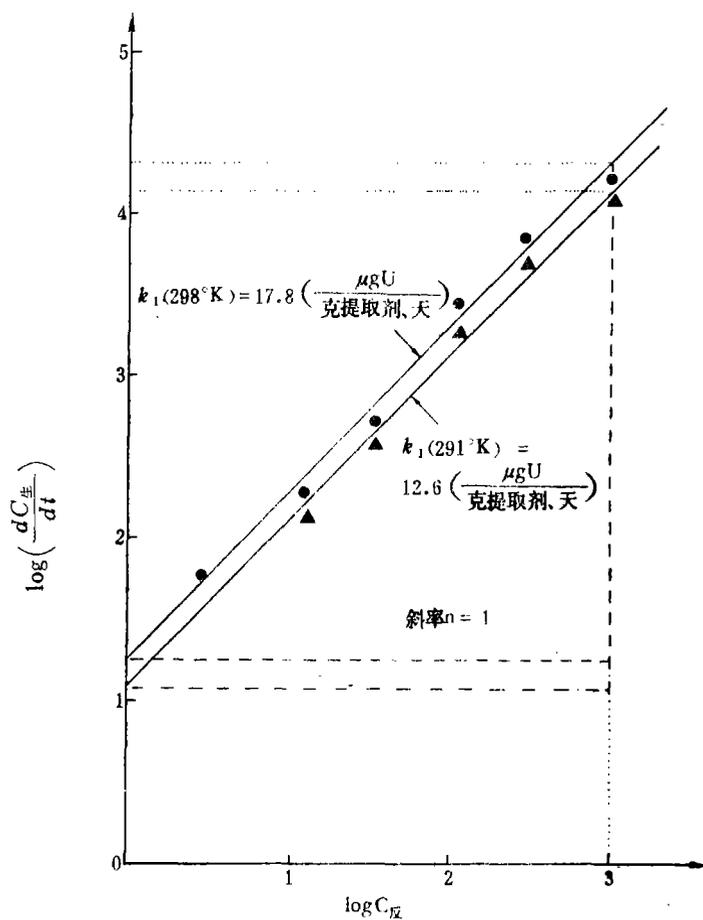


图7 在18°C和25°C时,海水中铀(VI)-水合氧化钛体系反应级数(n)值和反应速度常数(k_1)值的测定

- (1) 25°C时, $\log k_1 = 1.25$, $k_1 = 17.8$ /微克铀/克提取剂,天),
 $n = 1$;
 (2) 18°C时, $\log k_1 = 1.10$, $k_1 = 12.6$ (微克铀/克提取剂,天)
 $n = 1$.

结论是在本文研究的条件下,海水中铀(VI)与水合氧化钛作用的反应级数为 $n = 1$, 所得的反应速度方程式为:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{\#}}{dt} &= 17.8C_{\text{反}} \quad (298^{\circ}\text{K}) \\ \frac{dC_{\#}}{dt} &= 12.6C_{\text{反}} \quad (291^{\circ}\text{K}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

进一步由 Arrhenius 方程式可计算出活化能 E_a :

$$\log \frac{17.8}{12.6} = \frac{E_a}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{291} - \frac{1}{298} \right),$$

$$E_a = 8.5 \text{ 千卡/克分子.}$$

由以上结果可见:

1. 据文献[5]中表 6-1 所记载, 如果离子交换过程为粒子扩散所控制, 则溶液浓度对离子交换速率没有影响; 如果过程为液膜扩散所控制, 则离子交换速率 $\propto C_R$. 由此可见, 本文结果与本论题研究 I 和 II 的结论是一致的.

2. 本文测得的无机离子交换过程活化能 $E_a = 8.5$ 千卡/克分子, 与文献上的扩散活化能数值^[6]范围相一致. 说明本论题研究 I 和 II 的结论——天然海水中铀(VI)与水合氧化钛作用的速率为液膜扩散所控制(在本论文讨论的实验条件下)——与本文的结果完全一致.

3. 由图 7 得到很好的直线关系, 说明本文研究的体系符合方程式(1), 进而说明本文研究的体系使无机离子交换剂由易解离态变成难解离态. 这与本文研究体系的如下重要实验结果一致, 即与典型的可逆静电交换不同, 海水中铀(VI)被离子交换上去后, 不易被水淋洗下来, 亦不易被一般离子交换下来, 即使浓度增大亦如此. 它只被一些与铀(VI)形成十分稳定的溶液络合物的试剂淋洗下来, 例如碳酸铵溶液等.

4. 虽然海水体系的情况比较复杂, 天然海水中铀(VI)与水合氧化钛作用的过程也比较复杂, 但因本文的“微分法”采取了 $t = 0$ 时的 $\left(\frac{dC_{\infty}}{dt} \right)$ 值, 结果得到像图 7 那样较好的直线和 $n = 1$ (而不是 n 为 0.9, 0.8, 0.7, …; 或 n 为 1.1, 1.2, 1.3…). 本文所得结果与本论题研究 I 和 II 的结论, 与本研究体系的其他实验结果, 以及与文献结果(例如文献上扩散活化能数值等)均一致.

参 考 文 献

- [1] 张正斌、李子江, 海洋学报, 1 (1979), 1, 77—89.
- [1] 张正斌、王 强, 海洋学报, 1 (1979), 2, 227—242.
- [3] 尾方昇, 日本海水学会志, 24 (1971), 4, 149—153.
- [4] 张正斌、袁汉祥, 海洋与湖沼, 11 (1980), 3, 220—228.
- [5] Helfferich, F., *Ion Exchange*, McGraw-Hill. Co. Inc. New York, 1962, 285.
- [6] Heitner-Wirguim, C. and Albu-Yaron, A., *J. Appl. Chem.* (London), 15 (1965), 445—448.

A KINETIC STUDY OF THE INORGANIC ION EXCHANGE OF MINOR ELEMENTS IN SEAWATER

IV. DETERMINATION OF THE ENERGY OF ACTIVATION AND ORDER OF REACTION OF THE ION EXCHANGE OF URANIUM (VI) WITH HYDROUS TITANIUM OXIDE IN SEAWATER

Zhang Zhengbin, Liu Liansheng and Wang Qiang

(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

This article deals with the determination of the order of reaction of the ion exchange of uranium (VI) with hydrous titanium oxide in seawater by means of differentiation. We designed flowing concentrated seawater with a variety of Uranium concentrations (C_R), and obtained the "Uranium extract-Time" Curve, obtained the tangent at $t=0$, found the slope, which is the rate of ion exchange $(dC_P/dt)_{t=0}$ (for simplification, foot sign $t=0$ is omitted hereinafter), as shown in figures 1 to 6, Various concentrations of uranium C_R correspond to various values of (dC_P/dt) . The " $\log\left(\frac{dC_P}{dt}\right) - \log C_R$ " graph was plotted, as shown in figure 7. If the results of the experiment agree with the rate of reaction shown in the formula:

$$\left(\frac{dC_P}{dt}\right) = KC_R^n.$$

then

$$\log\left(\frac{dC_P}{dt}\right) = \log k + n \log C_R.$$

From the straight line intercept and slope Obtained by experiment, reaction rate constants k and order of reaction n are obtained, respectively.

Data needed for plotting the $\log\left(\frac{dC_P}{dt}\right) - \log C_R$ graph are given in table 1.

Table 1

Various Uranium concentrations of Seawater C_R in $\mu\text{gU/l}$	3.3 (Natural seawater)	13	33	103	303	1000
$\log C_R$	0.519	1.114	1.519	2.013	2.481	3.000
dC_P/dt ($\mu\text{gU/g}$ extract agent, day)	18°C	130	360	2000	5280	12000
	25°C	60	180	470	3000	7200
$\log\left(\frac{dC_P}{dt}\right)$	18°C		2.114	2.556	3.301	3.723
	25°C	1.778	2.255	2.672	3.477	3.857

From table 1 and figure 7 we got:

at 25°C, $\log k_1 = 1.25$, $k_1 = 17.8$ ($\mu\text{gU/g}$ extract agent, day)

$$n = 1;$$

at 18°C, $\log k = 1.10$, $k = 12.6$ ($\mu\text{gU/g}$ extract agent, day)

$$n = 1.$$

and the equation of the reaction rate derived is:

$$\text{at } 25^\circ\text{C}, \quad \frac{dC_P}{dt} = 17.8 C_R$$

$$\text{at } 18^\circ\text{C}, \quad \frac{dC_P}{dt} = 12.6 C_R$$

Further, the energy of activation E_a can be found by calculation using Arrhenius' equation:

$$\log \frac{17.8}{12.6} = \frac{E_a}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{291} - \frac{1}{298} \right),$$

$$E_a = 8.5 \text{ (kcal/mol)}.$$

The results achieved by this experiment agree with the conclusions of studies I, II and III on the same topic, with results of other experiments from present study, as well as the results in (*e.g.* diffusion energy of activation, *etc.*) published literature.