

金属离子交换过程中的扩散问题

——滞留时间、成因及其规律

邱陵* 贾东方
(兰州大学现代物理系)

以强酸型大孔树脂为固定相,用浅床法系统研究了 UO_2^{2+} , U(IV) 等高价金属离子在吸附和解吸过程中的扩散问题。确认了扩散滞留时间的存在;并提出相界面吸附双电层模型,解释了它的成因及有关规律。

自 Boyd 等^[1]对离子交换过程中的扩散问题进行定量研究以来,这方面的工作已取得了重要的进展^[2,3]。但历来的研究者都把粒内和粒外扩散的串接当作扩散的全过程,而略去离子在越过界面时会发生的其它情况。作者曾报道^[4] $\text{Co}^{2+}-\text{Na}^+$ 交换时会出现的所谓滞留时间问题及其解释,首次提出了表面现象在离子交换过程中的作用。鉴于滞留时间将延缓传质过程,在以离子交换为基础的分选富集方法中有广泛的意义。本文系统研究了 UO_2^{2+} , U(IV) 等阳离子交换过程中有关滞留时间的问题,肯定了它存在的普遍性;并提出吸附双电层模型,成功地解释了实验结果和有关的规律性。

吸附双电层模型

滞留时间 τ_d 是指固、液两相接触后,离子的互交换暂时不能开始的那一段时间。显然,离子暂时不能越过相界面的原因只能归因于界面上的某些特殊现象。

有机离子交换剂表面因离子吸附而荷电的现象是熟知的。本文认为这种吸附和极性晶体的吸附行为相似,以此作为吸附双电层模型的基础。按此假说,树脂球表面的固定离子基团以及可交换离子在液相一侧因配位基的空缺而造成的未饱和价是引起吸附的原因。

对强酸型树脂,阳离子的价数、电子构型和水合半径是决定它对树脂亲合力的主要因素,其中尤以价数为主控因素,即高价离子有更强的亲合力。按极性晶体吸附规则,上述规律同样适用于表面吸附,即高价阳离子容易吸附在树脂表面。已知不少配阴离子,如贵金属的卤合离子、 UO_2^{2+} 的 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 合离子等,对树脂有特强的亲合力;同样,按极性晶体吸附规则,它们易吸附于树脂表面。因此,树脂表面既可吸附阳离子,也可吸附阴离子,一切决定于实验条件。

根据上述情况可以提出如下吸附和解吸过程的双电层结构模型:设待研究的是高价阳离子 A,在吸附过程开始前,液相中有 A 和阴离子 X,固相中的可移离子除 B 外,通常还有 H^+ 。吸附开始后,A 趋向固相表面,因 H^+ 的亲合力很弱而成为 A 的互交换离子,在 A 未进入固相前, H^+ 不可能进入液相本体。当 A 到达固相表面时,因未饱和价而被吸附,形成双电内层, X

1983年10月13日收到。

* 通讯联系人。

为双电外层。H⁺的吸附力很弱，对双电层的贡献可忽略，故双电层结构如图 1 所示。在双电层未达稳定态之前，A 一直作为双电层的充电体而不能进入固相，如在这一时间内结束吸附操作，继之以无离子水冲洗，则与极性晶体的二级吸附行为相似，双电外层中的 X 离子将与内层中的 A 一起被洗净，这就是吸附过程中出现 τ_a 的原因。

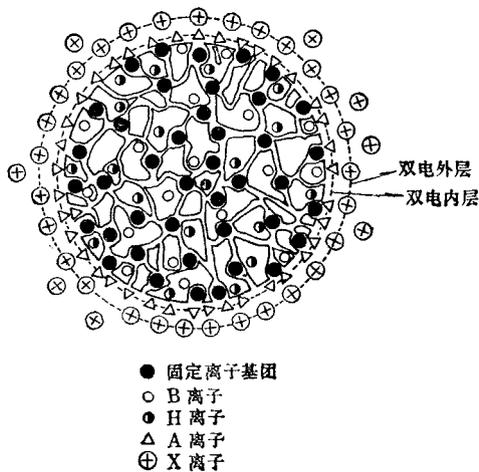


图 1 吸附过程中的双电层模型

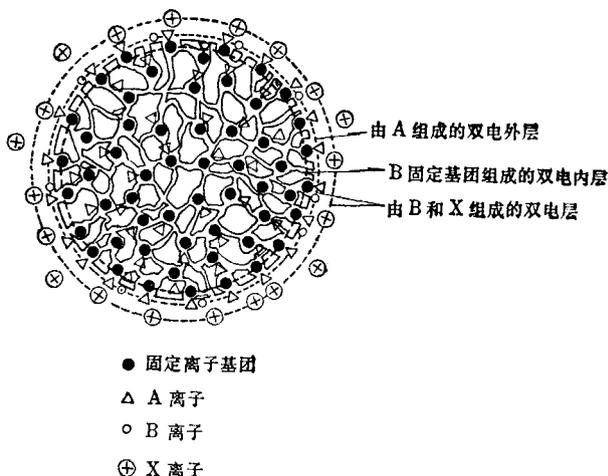


图 2 解吸过程中的双电层模型

对解吸过程，A 作为可移离子存在于固相，液相中的互交换离子为 B（纯酸时为 H⁺）。过程开始后，由于交换势的差异，A 自固相表层进入紧贴它的液相，但被持相反电荷的树脂中的固定基团所吸引，成为双电外层，而极化了的固定基团成为双电内层。与此相应，由于固相表层的 A 进入了液相，固相内部的 A 将因沿径的局部浓差而向表层作微小距离的位移，但这并不影响树脂内的电中性；同时，液相中的 B 趋向固相表面与 A 竞争吸附，对应的 X 和 B 构成了溶液中的双电层，故解吸过程的双电层模型如图 2 所示。由 A 构成的双电层未达稳定前，不可能从固相表面进入溶液本体。如在此之前结束解吸而以水冲洗，则与极性晶体的一级吸附相当，A 不能从固相洗脱，这就是解吸过程出现 τ_a 的起因。

实验方法和数据处理

均采用改进的浅床技术^[5]。用吸附法时，所研究的 A 离子只存在于液相；用解吸法时，A 离子只存在于固相。

数据处理 当高速液流通过浅床时，膜扩散过程可以忽略，这时，扩散常数 B 按下列 Boyd 等^[1]公式计算。

$$F = Q/Q_{\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B \cdot t \cdot n^2)$$

式中 Q_{∞} 为交换达到平衡时单位树脂中的 A 量；Q 在吸附法中为 t 时间内扩散入单位树脂中的 A 量，在解吸法中是 t 时间内从单位树脂扩散入溶液本体中的 A 量。

从 F-Bt 关系表，用实测的 F 值查得 Bt 值，Bt-t 直线的截矩就是 τ_a 。

结果和讨论

分别用 HCl, H₂SO₄, 含 Mn(II) 的 HCl 或 H₂SO₄, 含 Y(III) 及镧系离子的 HCl 溶液为解吸剂或吸附剂, 研究了 UO₂²⁺, U(IV), TiO²⁺ 和 Fe(III) 等高价离子在仿制的 Dowex 50×8 大孔树脂中的扩散, 发现这些离子的 $Bt-t$ 直线均不能通过原点, 即普遍存在滞留时间. 用 0.50 M HCl 解吸 Fe(III) 和 TiO²⁺ 的 $Bt-t$ 关系如图 3 所示, 从而求得 Fe(III) 的 $\tau_a=5.5s$; TiO²⁺ 的 $\tau_a=6s$.

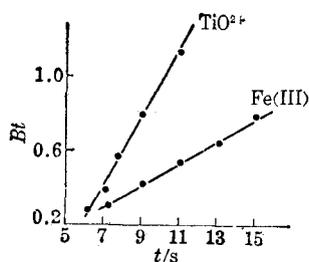


图 3 25°C 时 0.50 M HCl 解吸 TiO²⁺ 和 Fe(III) 时的 $Bt-t$ 关系
自制强酸大孔型树脂, 编号 810730, 400 目

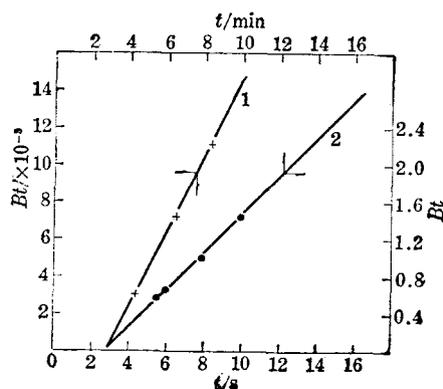


图 4 25°C 时 0.20 M HCl 吸附和解吸 UO₂²⁺ 的 $Bt-t$ 关系
树脂编号 820925, 340~360 目
1—吸附法; 2—解吸法

用 0.15 N H₂SO₄ 或 0.15 N H₂SO₄+0.05 M MnSO₄ 解吸 UO₂²⁺ 和 U(IV) 时的 $Bt-t$ 关系见贾东方等^[5]的报道. 前者为解吸剂时, UO₂²⁺ 和 U(IV) 的 τ_a 分别为 28 和 18s; 后者为解吸剂时, UO₂²⁺ 和 U(IV) 的 τ_a 分别为 38 和 58s.

根据类似的大量实验结果表明, 在离子交换过程中存在 τ_a , 至少对高价阳离子来说是可以确认的.

可以总结出与 τ_a 有关的某些规律, 并作了如下解释:

1. 吸附过程的 τ_a 往往比解析过程的 τ_a 小 用 0.20 M HCl 在 25°C 时吸附和解吸 UO₂²⁺ 的 $Bt-t$ 关系见图 4.

两者的 τ_a 值差 40 倍之多. 又如在温度下, 用 0.20 M HCl+0.033 M YCl₃ 和 0.20 M HCl+0.033 M SmCl₃ 分别吸附和解吸 UO₂²⁺ 得出的 τ_a 值列于表 1, 2.

表 1 用 0.20 M HCl+0.033 M SmCl₃ 吸附、解吸 UO₂²⁺
树脂编号 820925, 340~360 目

T(°C)		25	35	45
$\tau_a(s)$	吸 附 法	3.6	1.8	1.6
	解 吸 法	3.4	3.6	2.6

表 2 用 0.20 M HCl+0.033 M YCl₃ 吸附、解吸 UO₂²⁺

树脂编号 820925, 340~360 目

T(°C)		25	35	45
τ_d (s)	吸 附 法	1.1	0.6	0.7
	解 吸 法	3.9	2.4	1.3

从已有结果看出,在同样条件下用吸附法得到的 τ_d 都小于(个别情况下接近于)由解吸法求得的 τ_d . 这种有规律的现象用吸附双电层模型易于得到解释. 因为在吸附过程中,由于吸附剂的高流速,液膜几乎不再存在,待扩散的 A 离子能在极短的时间内达到树脂表面后即被吸附;而在解吸法中,A 离子在树脂相中扩散缓慢,增加了形成稳定双电层所需的时间. 所以,后一过程的 τ_d 较大是必然的.

2. τ_d 明显地依赖于互交换离子的价数 特别在解吸法中,互交换离子的价数是一个极敏感的因子. 以 0.20 M HCl(a), 0.50 M HCl + 0.15 M MnCl₂(b), 0.20 M HCl+0.017 M SmCl₃(c), 0.20 M HCl+0.017 M YCl₃(d)和 0.20 M HCl+0.017 M 其它镧系氯化物(e)为解吸剂,从同种树脂解析 UO₂²⁺ 而求得的 τ_d 值列于表 3.

表 3 不同解吸剂解吸 UO₂²⁺ 时的 τ_d 值

树脂编号 820925, 340~360 目

解 吸 剂		a	b	c	d	e
τ_d (s)	25°C	125	60	3.2	3.9	2~3
	35°C	252	66	3.6	2.4	
	45°C	216	72	2.6	1.3	

* 其它镧系离子分别为 Ce(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III), Er(III), Yb(III).

用解吸剂 a 时, UO₂²⁺ 的互交换离子是 H⁺, 用 b 时主要为 Mn(II) [在该实验条件下, Mn(II) 占树脂容量的 76%], 用 c~e 时分别为 Sm(III), Y(III) 和其它镧系离子.

表 3 数据说明,不同的三价稀土作互交换离子时, UO₂²⁺ 的 τ_d 为 2~4s, 它比一价 H⁺ 小 60 倍以上, 比二价 Mn(II) 小 20 倍.

在上述各类解吸剂中分别加入 UO₂²⁺ (3.24 × 10⁻⁴ M) 作为吸附剂, 求得的 τ_d 值列于表 4. 从表 4 可见,互交换离子价数对 τ_d 的影响已大为削弱.

表 4 不同吸附剂吸附 UO₂²⁺ 时的 τ_d 值

树脂编号 820925, 340~360 目

吸 附 剂		a	c	d
τ_d (s)	25°C	3.1	3.6	1.1
	35°C	4.7	1.8	0.6
	45°C	3.6	1.6	0.7

再用吸附双电层模型解释之. 解吸法的 τ_d 值取决于构成稳定双电层所需的 UO₂²⁺ 量 ϕ_{UO_2} 和 UO₂²⁺ 的传质速率或扩散常数 B 值. 互交换离子为一价时, B 值最小^[5], ϕ_{UO_2} 最大(由于一价离子吸附力弱), 故 τ_d 值特高; 二价 Mn(II) 时 B 值增大^[5], ϕ_{UO_2} 由于 Mn²⁺ 的吸附加强而剧减, 故 τ_d 值明显减低; 三价稀土时 B 值又增大^[6], ϕ_{UO_2} 因三价稀土的吸附力很强而大降, 故 τ_d

值进一步减低。在吸附法时, 由于 UO_2^{2+} 能迅速到达固相表面, 因此引起 τ_a 值显著变动的上述因素不再存在, 剩下的仅是 $\text{UO}_2^{2+}-\text{H}^+$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{Mn(II)}$ 和 $\text{UO}_2^{2+}-\text{Ln(III)}$ 在双电层内达成平衡所需的时间不同, 差别就小多了。

3. τ_a 和 B 经常存在对应的关系 在可对比的条件下, 经常出现 $B-\tau_a$ 的对应关系, 即高 B (或低 B) 和低 τ_a (或高 τ_a) 相对应, 如 UO_2^{2+} 和 U(IV) 用 $\text{MnCl}_2-0.50 \text{ M HCl}$ 解吸 (图 5a, b)。在用含镧系离子的 0.20 M HCl 酸解吸 UO_2^{2+} 时, Nd(III) 作互交换离子时有最小的 B 和最大的 τ_a 值 (表 5)。

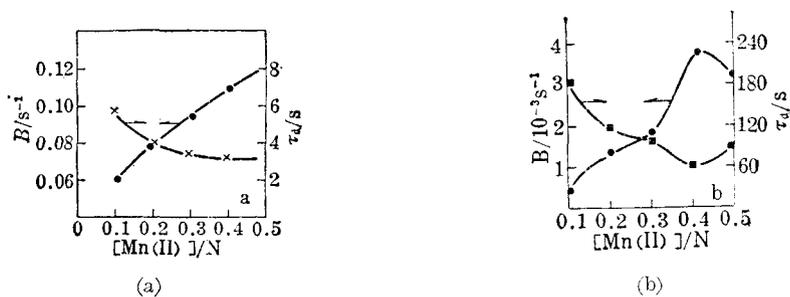


图 5 用含 Mn(II) 的 0.50 M HCl 解吸 UO_2^{2+} (a) 和 U(IV) (b)
25°C, 树脂编号 810730, 400 目

表 5 用含镧系离子的 0.20 N HCl 解吸 UO_2^{2+}
25°C, 树脂编号 820925, 340~360 目

镧系离子	Ce(III)	Nd(III)	Sm(III)
B (s^{-1})	0.058	0.038	0.047
τ_a (s)	3.3	9.0	2.6

在用 0.20 M HCl 和 $0.20 \text{ M HCl} + 0.033 \text{ M SmCl}_3$ 解吸 UO_2^{2+} 时的结果表明, 用前者解吸时, 低 B 和高 τ_a 值相对应 (表 6)。

表 6 用 0.20 M HCl (a) 和 $0.20 \text{ M HCl} + 0.033 \text{ M SmCl}_3$ (b) 解吸 UO_2^{2+}
树脂编号 820925, 340~360 目

解吸剂		a		b	
实测值		$B(\text{s}^{-1})$	$\tau_a(\text{s})$	$B(\text{s}^{-1})$	$\tau_a(\text{s})$
$T(^{\circ}\text{C})$	25	3.4×10^{-3}	168	5.3×10^{-2}	3.2
	35	2.3×10^{-3}	252	4.4×10^{-2}	3.6
	45	1.8×10^{-3}	216	4.6×10^{-2}	2.6

再用图 2 的模型解释之。如上所述, τ_a 值取决于 ϕ_{UO_2} 或 $\phi_{\text{U(IV)}}$ 值及 UO_2^{2+} 或 U(IV) 的 B 值。在用 $\text{MnCl}_2-0.50 \text{ M HCl}$ 为解吸剂的例子中, 随着 Mn(II) 浓度的增加, U(IV) 和 UO_2^{2+} 的 B 值上升^[7], $\phi_{\text{U(IV)}}$ 和 ϕ_{UO_2} 值因 Mn(II) 的竞争吸附而减少, 两者都使 τ_a 值减少, 故 $B-\tau_a$ 表现出明显的对应性; 在用镧系离子- 0.20 M HCl 解吸 UO_2^{2+} 时, UO_2^{2+} 的互交换离子是性质近似的镧系离子, 故 ϕ_{UO_2} 值大致相仿, 这时 τ_a 值主要取决于 B 值。对 Nd(III) 来说, UO_2^{2+} 的 B 值特小, 形成稳定双电层所需的时间也越长, 即 τ_a 值明显增大。在第三个实验中, 由于 0.20 M HCl 中含 Sm(III) , 使 UO_2^{2+} 的 B 值增加^[6], 同时又使 ϕ_{UO_2} 值因 Sm(III) 的竞争而下

降,两者都使 τ_d 下降, $B-\tau_d$ 呈明显的对应关系.

当解吸剂中含有适当的配位基时,上述对应关系可能遭到破坏,例如用 0.15 N H_2SO_4 (a) 或 0.15 N $\text{H}_2\text{SO}_4+0.05$ M MnSO_4 (b) 解吸 UO_2^{2+} 和 U(IV) 时,解吸剂 b 使 B 和 τ_d 都加大了. 根据前述金属配阴离子在树脂表面很可能有强吸附能力的讨论,上述现象可解释为:由于 0.15 N H_2SO_4 中加入了 MnSO_4 , SO_4^{2-} 浓度增加,使 UO_2^{2+} 和 U(IV) 成配阴离子而吸附在树脂相表面,因而 ϕ_{UO_2} 值增加了.

上述结果表明, τ_d 值及其规律性在离子交换色谱分离中可能得到各种应用.

参 考 文 献

- [1] Boyd, G. E.; Soldano, B. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 6091.
- [2] Helfferich, F., "*Ion Exchange*", McGraw-Hill, New York, **1962**, Chap. 6.
- [3] Кокотов, Ю. А.; Пасечник, В. А., "*Равновесие и кинетика ионного обмена*" Изд. «химия», Москва, **1970**, Гл 7, 11.
- [4] 邱陵, 安文鹤, 曹如晟, 余葵芳, 原子能科学技术, **1980**, *4*, 325.
- [5] 贾东方, 向红文, 高等学校化学学报, **1983**, *4*, 19.
- [6] 贾东方, 向红文, 侯宪玉, 待发表.
- [7] 向红文, 贾东方, 李周奎, 兰州大学学报(自然科学版) **1983**, *19*, 142.

THE PROBLEM UPON THE DIFFUSION OF METALLIC ION IN THE EXCHANGE PROCESS—DELAY TIME, THE CAUSE OF FORMATION AND RELATED RULES

QIU LING* JIA DONG-FANG

(Lanzhou University, Department of Modern Physics)

ABSTRACT

Using macroreticular ion exchange resin of strong acidic type as stationary phase, during adsorption and desorption process, the problem associated with the diffusion of metallic ion of high valency, such as UO_2^{2+} , U(IV) etc., was studied systematically by the shallow bed method. The existence of delay time in diffusion process was confirmed and a model of adsorption double layer on the interface was suggested whereby the cause of formation and related rules about the delay time was explained.