

海水中铀在水合氧化钛上的吸附机理

崔清晨

(山东海洋学院海洋化学系)

随着海水提铀研究工作的开展,海水提铀的机理问题普遍地受到了重视。这一问题虽在十年前即被提出,但至今还没有解决。英国 Davies^[7]、Keen^[9] 等认为海水中的铀以 UO_2^{2+} 的形式吸附在水合氧化钛上面,吸附的方式为阳离子交换。而日本的尾方昇^[2,3] 则认为是阴离子 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 配位吸附,但后来又说:“在海水 pH 范围内阳离子交换性较强”。1975年,本文作者曾提出为化学吸附^[1],被吸附的是 $UO_2(OH)_3$ 。张正斌等^[11] 提出了新的论据,认为是阳离子交换,同时还指出,或许可以用“脱水络合”机理来阐明。此外,还有人主张用阴离子交换等等。意见很不一致,论据也不尽相同。

这里根据一些现有的实验,对海水中铀在水合氧化钛上的吸附机理作一初步探讨。

一、海水中铀的存在形式

海水中铀的存在形式问题,Старик 等人于1957年^[11]通过吸附和超过滤实验证实了:海水中铀以可溶性的阴络离子形式存在。实验还表明,介质中 CO_3^{2-} 离子浓度越大,这种阴离子数量就越多。据此,Старик 等人断定,这种阴离子就是 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$,并指出了 UO_2^{2+} 水解产物的可能性。

近年来,有不少人^[1,4,5] 研究了这两种可能性需作的平衡计算。其计算的关键即在于选取什么样的平衡常数以及用什么方法计算 CO_3^{2-} 离子浓度。表观平衡常数与温度、压力和离子强度有关,据此本文所用的平衡常数均为1大气压,25°C 和在海水离子强度下的数值,根据活度系数与离子强度的关系,把 sillen 金属离子络合物稳定常数表上的数值,校正到海水的离子强度(0.7),而 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 的数值按尾方昇^[4] 的方法校正。在 sillen 的稳定常数表上没有 25°C 下 $UO_2(OH)_3$ 的值,只有其 20°C 的值,于是我们根据下式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

对温度进行了校正。其中 ΔH 是根据 UO_2OH^+ 和 $UO_2(OH)_2$ 的 ΔH 外推得出的。

本文计算海水中 CO_3^{2-} 浓度时采用了下述的 park^[10] 公式:

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{K'_1 K'_2 \alpha p_{CO_2}}{a_{H^+}^2} \quad (2)$$

式中 K'_1 , K'_2 , α 和 p_{CO_2} 分别为碳酸的一级、二级表观解离常数,亨利系数和大气中二氧化

1) 根据崔清晨,1975,海水中微量元素提取的方法和原理(未刊用)。本刊编辑部收到稿件日期:1978年3月18日。

碳的分压,它们在 25°C 的值分别为 $10^{-6.00}$, $10^{-9.10}$, $10^{-1.53}$ 和 $10^{-3.5}$ 。有了各种表观平衡常数的数值,再配合海水中各种配位体的浓度就可以按下式进行平衡计算:

$$\% [Ml(i)_n] = 100\beta'_n(i)[L(i)]^n / 1 + \sum_n \sum_i \beta'_n(i)[L(i)]^n \quad (3)$$

方法与尾方升^[4]相同,结果得出,海水中铀各种存在形式的相对含量与 pH 的关系,如图 1 所示。

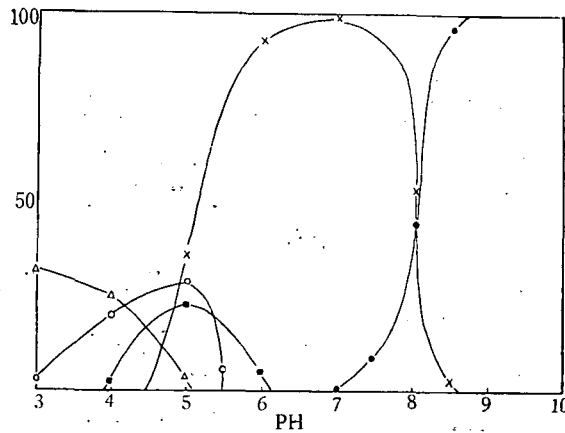
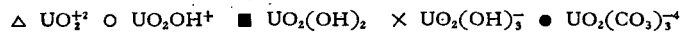


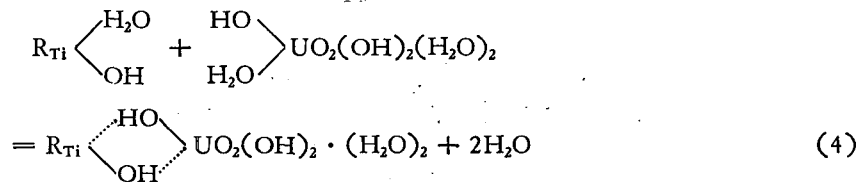
图 1 海水中铀的存在形式与 pH 的关系



本文计算结果是,在海水 $\text{pH} = 8$ 条件下,铀以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在,它们分别占 54% 和 45%。这个结果虽然在正常的海水条件下与文献 [1] 和 [5] 相同,但在其它 pH 条件下却有一个明显的差别。按本文结果,当海水 pH 增加时, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的浓度相对地增加,而前二者的结果则相反。

二、吸附机理

上述肯定了在 $\text{pH} = 8$ 时,海水中铀大部分以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的形式存在,这是考虑机理的出发点之一。其次根据海水中铀在水合氧化钛上的吸附速度慢、不可逆,并且一旦吸附上去又较难解吸这些特性,可以认为化学吸附的可能性大,而离子交换的可能性较小。化学吸附的方式可设想如下:

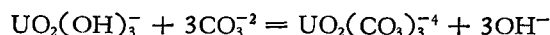


其中 R_{Ti} 代表水合氧化钛无机高聚物上的一个活性中心。上式表示海水中的 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 在水合氧化钛上经过羟基桥连而吸附。这种设想的根据就是水溶液中 UO_2^{2+} 和 TiO^{2+} 的水解、聚合的相似性,这两种离子当水溶液 pH 升高时,各自水解并按与 (4) 式类似的方式桥连而聚合成为 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 固体的。

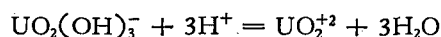
按(4)进行的机理可称为水解-聚合吸附机理。

三、提出的机理能解释的实验事实

1. 吸附在水合氧化钛上的铀可用一定浓度的酸或碳酸盐溶液把它解吸下来, 而其它如 NaCl 溶液则不能。因为吸附在水合氧化钛上的 $UO_2(OH)_3^-$, 在这两种解吸液中都遭到破坏, 解吸可以进行到底。在解吸液中的反应是:



和



2. 文献 [2] 或 [3] 的实验指出, 水合氧化钛在海水中的 ξ 电位为负值, 并且负的越少, 铀的吸附量越高。按本文所提出的机理, $UO_2(OH)_3^-$ 在水合氧化钛上是化学吸附。化学作用可以克服 $UO_2(OH)_3^-$ 与水合氧化钛表面相互排斥的静电作用, 吸附能够进行, 显然当其 ξ 电位负的较小时会更好。

3. 陈松¹⁾ 菅野昌义^[6] 等都发现海水中的铀在水合氧化钛上的吸附与海水的 pH 和 HCO_3^- 浓度有关。前者指出, 当海水的 pH 为 4—6 时, 吸附量最高, 当海水的 pH 增加时, 吸附量明显地降低。 HCO_3^- 浓度增加, 铀的吸附量也降低, 但当 HCO_3^- 在 $10^{-4}M$ 以下则无影响。按本文对海水中铀的存在形式的研究, 当海水的 pH 为 4—6 时, 铀主要以 UO_2OH^+ 、 $UO_2(OH)_2$ 和 $UO_2(OH)_3^-$ 的形式存在, 故吸附量较高, 当 pH 增加时, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 所占的百分数增加, 吸附量降低。 HCO_3^- 的影响亦是如此。计算还表明, 在正常 pH 条件下, 如 HCO_3^- 浓度在 $10^{-4}M$ 以下, 此时主要是 $UO_2(OH)_3^-$, 故对吸附没有影响。

4. 大量的实验指出, 水合氧化钛的含水量越高, 其吸铀量越大, 这个事实可由(4)式看出, 因为发生羟基桥联时, 水合氧化钛中与钛原子配位连接的 H_2O , 必须让位于 $UO_2(OH)_3^-$ 离子的羟基, 显然水合氧化钛如果失水、老化就不利于吸附进行。

5. 通过实验还观察到, 由硫酸钛制备的水合氧化钛吸附铀的效果不如四氯化钛的好, 并且用硫酸钛制备时, 所用的试剂浓度越低越好, 加碱的速度越慢越好。这些事实亦可以用水解-聚合吸附机理来解释。钛液中的 Ti^{+4} 当 pH 增加时, 一般经过水解、聚合和阴离子交换三步, 最后生成固体 $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$ 。如果加碱速度快, 其中有些 SO_4^{2-} 可能没有被 OH^- 交换完全, 这样就会使生成的水合氧化钛 ξ 电位负的较多, 以致于使吸铀量下降。但如果用 $TiCl_4$ 作原料, OH^- 交换 Cl^- 比 SO_4^{2-} 容易, 即使混入一些 Cl^- , 在洗涤沉淀时也容易洗去, 甚至这些 Cl^- 不被除去, 也不要紧。因为这种离子在海水中解离时使吸附剂带正电荷, 而有利于 $UO_2(OH)_3^-$ 吸附。

6. Keen^[9] 等人观察到, 海水中钒在水合氧化钛上的吸附行为与铀类似, 而海水中的钒以 $VO_2(OH)_2^-$ 形式存在, 这也间接说明本文提出的机理的正确性。

四、从 James 的吸附理论看铀的吸附机理

按 James^[8] 的意见, 能水解的金属离子在水合氧化物上的吸附密度 Γ_i 与吸附自由能

1) 根据陈松, 1975 年的个人通讯。

的关系如下:

$$\Gamma_i = 2r_i^* C_{bi} e^{-\frac{\Delta G_i^{\text{ads}}}{RT}} \quad (5)$$

其中 r_i^* 和 C_{bi} 分别为被吸附形式 i 的合适的半径及体相溶液中的平衡浓度。其中 ΔG_i^{ads} 为吸附自由能,它由三项组成,即库伦项 ΔG_i^{ele} 、“化学”项 ΔG_i^{chem} 和水合项 ΔG_i^{solv} :

$$\Delta G_i^{\text{ads}} = \Delta G_i^{\text{ele}} + \Delta G_i^{\text{chem}} + \Delta G_i^{\text{solv}} \quad (6)$$

其中

$$\Delta G_i^{\text{ele}} = Z_i F \cdot \Delta \varphi_x \text{ (焦耳/克分子)} \quad (7)$$

$$\Delta \varphi_x = \frac{2RT}{|z|F} \ln \left[\frac{(e^{|z|F\varphi_0/2RT} + 1) + (e^{|z|F\varphi_0/2RT} - 1)e^{-kx}}{(e^{|z|F\varphi_0/2RT} + 1) - (e^{|z|F\varphi_0/2RT} - 1)e^{-kx}} \right] \text{ (伏特)} \quad (8)$$

$$\varphi_0 = \frac{2.3RT}{F} (\text{pH}_{z.p.c.} - \text{pH}) \text{ (伏特)} \quad (9)$$

$$K = 0.328 \times 10^{10} I^{\frac{1}{2}} (m^{-1})$$

$$x = r_i + 2r_w$$

其中 $\text{pH}_{z.p.c.}$ 为水合氧化物的零电荷点, I 为介质的离子强度, r_i 和 r_w 分别为被吸附离子的结晶半径和水分子的半径。在以下的计算中,分别取

$$\text{pH}_{z.p.c.} = 5.8, \quad I = 0.7.$$

$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的 x 取 6.0 \AA 。

公式(6)中的 ΔG_i^{solv} 由于水合氧化钛的介电常数与水非常靠近,按 James 的意见它等于 0。

目前公式(6)中的 ΔG_i^{chem} 难以从实验测出,一般把它当作可调的常数,常常根据实验结果定其数值。按陈松等人关于水合氧化钛比表面与吸铀量关系的实验结果,吸附密度平均可取 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^2$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的 r_i^* 取 6.0 \AA , 海水中铀的总浓度为 $3.3 \mu\text{g}/\text{e}$, $\text{pH} = 8$ 时,其中有 54% 为 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 于是由(3)式求出 $\Delta G_{\text{UO}_2(\text{OH})_3^-}^{\text{ads}}$ 为 $-32 \text{ KJ}/\text{mol}$ 。再由公式(7)算出 $\Delta G_{\text{UO}_2(\text{OH})_3^-}^{\text{ele}}$ 为 $1.7 \text{ KJ}/\text{mol}$, 这样 $\Delta G_{\text{UO}_2(\text{OH})_3^-}^{\text{chem}}$ 为 $-33.7 \text{ KJ}/\text{mol}$ 。

由 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 的 ΔG^{ele} 和 ΔG^{chem} 值的比较可知,它在水合氧化钛上的吸附为化学吸附,而不是单纯的离子交换。计算 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的 ΔG^{ele} 值为 $6.8 \text{ KJ}/\text{mol}$, 所以它比 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 受到更大的排斥,吸附较为困难。

其次也可以利用 James 公式解释铀的吸附量与 pH 关系曲线的形状。海水中铀的吸附密度可以表示为:

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i = \sum_i 2r_i^* C_p \cdot \alpha_i e^{-\frac{\Delta G_i^{\text{ele}}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_i^{\text{chem}}}{RT}}$$

其中 α_i 为第 i 种形式所占的百分数, C_p 为海水中铀的总浓度, r_i^* 对各种水解形式取同一数值,不难看出, Γ 与吸附量成比例,其中只有 $\alpha_i e^{-\frac{\Delta G_i^{\text{ele}}}{RT}}$ 与 pH 有关。这就是说,吸附量

与 pH 关系曲线的形状是由 $\sum_i \alpha_i e^{-\frac{\Delta G_i^{\text{ele}}}{RT}}$ 来决定的。根据上述数据,计算出来的

$\sum_i \alpha_i e^{-\frac{\Delta G_i^{ele}}{RT}}$ 与 pH 关系曲线如图 2 所示, 从中可以看出, 它的形状的确是在 pH4—6 时最大并随 pH 升高而降低。这说明本文提出的机理与 James 理论较为一致。

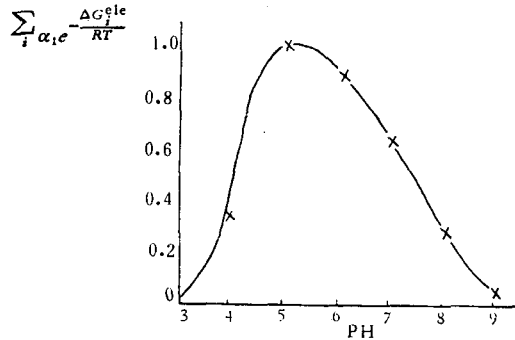


图 2 $\sum_i \alpha_i e^{-\frac{\Delta G_i^{ele}}{RT}}$ 与 pH 关系

五、与其它吸附机理的比较

本文提出的机理阐明了铀的主要存在形式, 相比之下, 阳离子交换机理是针对 UO_2^{2+} 的, 其浓度根据一些作者的计算均在 $10^{-17}M$ 以下, 含量甚微, 在这种情况下难以用交换或吸附平衡的方法提取出来。

其次, 阳离子交换机理很难解释为什么水合氧化钛的 ξ 电位越负吸附量反而减少。至于尾方曾提过的 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 的特性吸附机理, 由于它较难靠近带负电的表面, 并且很难解释 pH 和 HCO_3^- 对吸附量的影响, 也显示较大的弱点。

参 考 文 献

- [1] 张正斌等, 1977. 海洋中的若干化学问题. 科学通报 22(4—5):164—181.
- [2] 尾方昇, 1971. 海水中的ウラン採取に関する基础研究. 日本海水学会志 24(5):197.
- [3] 尾方昇等, 1971. 海水中的铀及其提取. 海洋译文 3(国家海洋局海洋科技情报研究所译).
- [4] 尾方昇, 1971. 海水中的ウラン採取(X). 日本原子力学会志 13(10):178.
- [5] 坪田博行, 1975. 海洋における微量元素. 见堀部纯男编的《海洋无机化学》, 63 页.
- [6] 菅野昌义等, 1971. 用氢氧化钛颗粒进行海水提铀的基础研究. 海洋译文 3(国家海洋局海洋科技情报研究所译).
- [7] Davies, R. V. et al., 1964. Chemical extraction processes. *Nature* 203(4950):1110—1115.
- [8] James, R. O., 1972. Adsorption of hydrolyzable ions at the oxide-water interface III thermodynamic model of adsorption. *J. Coll. interface sci.* 40:65.
- [9] Keen, N. J., 1968. Extraction of uranium from sea water. *J. of The British Nucl. Energy. Soc.*, 7(2):178—183.
- [10] Park, K., 1969. Oceanic carbon dioxide system. *Limno. Oceanogr.* 14:179.
- [11] Старик, И. Е. и Л. Б. Колядин 1957. Об условиях существования урана в океанической воде. *Геохимия* 3:204—213.

THE ADSORPTION MECHANISM OF URANIUM IN SEA WATER ON HYDROUS TITANIUM OXIDE

Cui Qingchen

(Department of Chemistry, Shandong College of Oceanology)

ABSTRACT

This paper has suggested a new adsorption mechanism, which considers that uranium in sea water, as a species of hydrolysis product, is adsorbed on hydrous titanium oxide through OH bridging. To compare the mechanism with some experiments known nowadays, the author finds that it can well interpret the experimental fact. In addition, it is quite corresponding to the adsorption theory suggested by James.