

编 号: 0090

内 部

科学技术成果报告

电渗析法鉴定矿物中铀元素赋存状态

科学技术文献出版社

科学技术成果报告 (0090)

电渗析法鉴定矿物中铀元素赋存状态

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 4 印张 102 千字

统一书号, 15176.259 定价, 0.45元

1978年2月出版

144(0090)

目 录

离子交换膜电渗析鉴定矿石中铀元素赋存状态.....	(1)
一、原理.....	(2)
二、影响电渗析速度因素及条件选择实验.....	(6)
三、电渗析仪器及附属设备.....	(13)
四、实验步骤及注意事项.....	(15)
五、铀的标准赋存状态实验.....	(17)
六、矿石中铀的赋存状态的判断及计算.....	(33)
七、电渗析法研究铀赋存状态实例.....	(42)
八、结语.....	(47)
附录：国外电渗析技术在岩矿鉴定上应用情况及技术经济对比.....	(48)
参考文献.....	(49)
电渗析鉴定矿石中铀赋存状态用离子交换膜.....	(52)
一、离子交换膜电渗析法研究赋存状态的意义.....	(52)
二、离子交换膜试制工艺路线及方法.....	(53)
三、实验结果与讨论.....	(57)
四、膜的使用效果.....	(63)
五、结语.....	(63)
参考文献.....	(64)

离子交换膜电渗析鉴定矿石中 铀元素赋存状态

成都地质学院 甘肃地质局第十实验室

电渗析就是在直流电场作用下，离子透过膜的一种电迁移过程。

电渗析技术在我国是于六十年代发展起来的一项新技术。无产阶级文化大革命以来，获得了进一步的发展。目前，电渗析技术已广泛地应用于原子能、电力、冶金、电子、化工、纺织、运输等各个科学技术领域。如海水、苦咸水的淡化；工业纯水的制备；高纯水的制备；化工过程中电化学合成、氧化还原、复分解、分离、浓缩提纯；废水的处理及其中有用组分的回收利用；在原子能工业中用于铀钍离子的浓缩、放射性废液处理、移除体内血液中放射性物质及铀同位素分离等方面。

电渗析技术在地质科学领域的应用主要是研究元素在矿石中的赋存状态。到目前为止，尚未见欧美、日本将电渗析应用于地质科学领域的报道，仅苏联在五六十年代陆续有电渗析地质应用的报道。我国自六十年代初，先后有北京第三研究所、地质部第九实验室和第十实验室、江西地质局实验室、地质部综合利用研究所南京实验室、中国科学院地质研究所、贵阳地球化学研究所、湖南地质局实验室、成都地质学院三系等开展了用电渗析鉴定元素赋存状态的实验工作。

我国大多数铀矿床，矿石中铀元素呈细分散分布。当颗粒小于1微米时即呈超显微颗粒时，要鉴定铀的赋存状态，目前采用的经典岩矿方法，包括电子探针在内，都无能为力。因电子探针分辨域大于1微米。目前国内外发展的几种新的微量分析技术，其分辨域一般皆超过1微米（表1）。因此，细分散矿石，特别是颗粒小于1微米的矿石的鉴定，是目前国内

表1 几种近代微量分析技术的分辨域（直径）

电子探针	质子探针	离子探针	激光光谱	俄歇电子光谱 化学分析 电子光谱
1微米	10微米	1—250微米	10微米	500微米

外一项有重大经济价值的技术难关。电渗析法的研究，为解决这一技术难关开辟了一种新的途径。

在电渗析研究元素赋存状态过程中，始终存在着迷信洋教条和走自己工业发展道路的斗争。在引进电渗析法时，开始都是照搬苏联的。由于技术陈旧落后，成本高，效率低，实验所需时间太长，所得结果只能勉强定性应用，准确度很差，因而使许多单位的电渗析工作不得不半途而废。

1973年，成都地质学院三系和甘肃省地质局第十实验室按国家计委地质局的科研规划，联合进行电渗析实验。我们牢记毛主席“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的伟大教导，在有关单位领导和同志们的大力支持和帮助下，摆脱苏联老方法的束缚，总结过去工作的经验和教训，提出了人工控制动力学法。应用元素的电迁移性，使电渗析研究元素赋存状态的方法大大改进，实验所需时间短、成本低，不仅能定性，而且能定量地应用。电迁移性的利用，对电渗析法在地质科学中的应用推广，起了促进作用。通过几年来的努力，电渗析方法已能较准确地确定元素的赋存状态。这对于为正确地评价矿床提供可靠的依据，同时，指导选择合适的选冶方法，综合利用有用元素，变死矿为活矿，变废矿为宝矿，为大打矿山之仗，增加一有效手段。

电渗析法还可以模拟某些地球化学过程，这对有用元素的迁移富集，有用矿床的破坏形成机理的研究，有一定的理论价值。

这篇报告的内容着重于阐述电渗析法研究元素赋存状态的理论基础——人工控制动力学原理及影响因素和条件的选择，人工控制动力学和元素赋存状态之间关系。另外，以相当数量的实验数据，从实践上说明电渗析法研究元素赋存状态是可行的。

最后需要指出的是，电渗析法应用到地质科学领域仅仅是开始，有很多问题仍处在摸索之中。我们的实验研究也有许多缺点和不足之处，希望同志们批评指导。

一、原 理

（一）电渗析法的基本原理

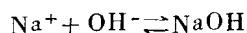
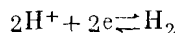
离子交换膜电渗析是离子交换膜在电解过程上的应用。电渗析的定义是：在直流电场作用下离子通过膜的一种电迁移过程。这种电迁移是由于外加电场在溶液中产生的电位差所引起的，因而电渗析也就是一种复杂的不可逆的电化学过程。在电渗析过程中，将阳离子交换膜装在阴极，阴离子交换膜置于阳极。在外加电场和离子交换膜的联合作用下，利用阳离子

交换膜允许阳离子透过，阴离子交换膜允许阴离子透过的选择透过性，使阴、阳离子向相反的两极移动，将电解产物分离开来。现以 CH_3COONa 为例来说明离子交换膜电渗析的主要迁移过程（图 1）。

电渗析过程有如下电极反应：



在阳极



在阴极

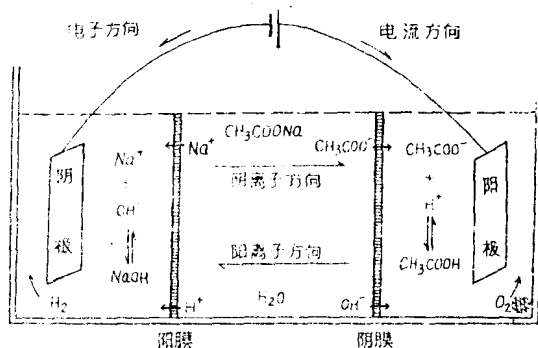
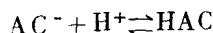
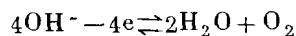


图 1 电渗析作用示意图

整个离子交换膜的动力学可以分解为五个过程：

1. 离子经过溶液向离子交换膜的表面扩散；
2. 离子在膜内部扩散；
3. 实际进行的离子的交换反应；
4. 已被置换的离子自离子交换膜内部向表面扩散；
5. 已被置换的离子从离子交换膜表面向溶液中扩散。

可以看出，过程 1 和过程 5、过程 2 和过程 4 实质上是一样的，仅仅是符号相反而已。很明显，在多阶段和多相反应的情况下，总的反应速度取决于化学反应和扩散作用的速度。

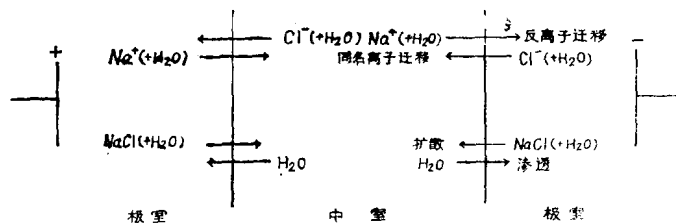


图 2 电渗析的几种迁移过程

离子交换膜电渗析同时产生几种迁移过程（如图 2）。这几种迁移过程是：

1. 同名离子迁移：是次要的电迁移，它决定于离子交换膜的质量以及极室溶液的浓度。水也可以被搬运。

2. 反离子迁移：是电渗析过程的主要电迁移运动。因为电渗，反离子迁移要搬运一定数量的水。

3. 电介质扩散（渗析）：由于溶液的浓度差，电介质由两极室向中室扩散。电介质扩散也可以搬运一定数量的水。电渗析有时需要消除渗析的影响。

4. 渗透：由于渗透水由浓度低处向浓度高处迁移。第二种过程是我们所需要的。由于1、3、4过程的影响使电渗析效率大大降低。对此，可选择适当的膜，针对具体情况选择工作方法，降低其影响。

使用离子交换膜，可以实现连续的离子交换。由于离子交换膜和树脂的再生是靠在膜两侧进行的电介作用而同时完成的，因此，离子交换膜不需要额外的消耗来使树脂再生。

（二）离子交换膜电渗析研究赋存状态的原理——人工控制动力学原理

早期用电渗析法研究元素赋存状态，对电渗析的全过程均不加以控制。中室工作溶液的离子浓度随时间的增加不断减少，pH、Eh也不断变化。因此，矿石中元素离子的电迁移速度也随着诸因素的变化而不断变化，这一体系是多变量动力学体系。即单位时间电渗率（K）是多个变量的函数。即

$$K = (Q, \text{pH}, \text{Eh}, t)$$

除此之外，随着电渗析器条件、工作电压的变化，K值也要发生变化。这样 $\ln \frac{C}{C-X} - t$ 图

不是一条直线，而是一条曲线。如某地辉钼矿中钼的电迁移（图3）。这样的电渗析效果，

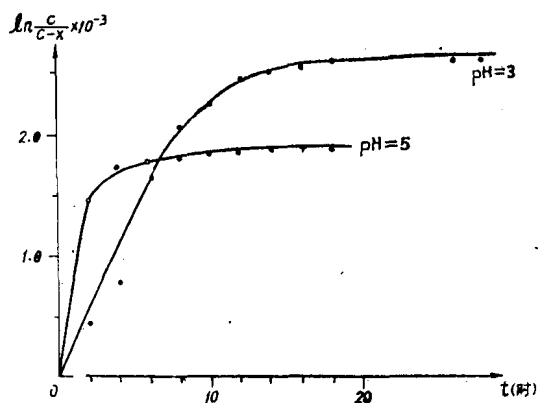


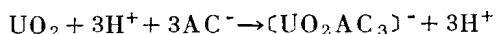
图3 当离子浓度不控制时，辉钼矿钼的

$\ln \frac{C}{C-X} - t$ 曲线

定性地解释元素赋存状态太勉强，定量地解释根本不可能。

据此，我们应用人工控制动力学法。其方法对中室工作溶液的物理化学条件加以控制，人为地使Q、pH、Eh和t等保持一个定值。这样，多变量动力学过程的复杂公式即变为单变量动力学过程的简单公式。下面以沥青铀矿为例。

在直流电场下，铀的电迁移过程可简化为如下形式：



过程向一个方向进行（自左至右）。 $[\text{UO}_2\text{AC}_3]^-$ 离子进入阳极室， H^+ 进入阴极室。过程不可逆。铀的电迁移为一复杂过程，即电渗析速度常数不仅与矿石中铀的含量（C）成正比，同时，也与 AC^- 离子浓度（a）成正比。即

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 Ca$$

从上式可以看出，这一反应是属于二级或二级以上的化学动力学过程，比例常数 K_1 难以测定。如果我们利用过剩原理，中室工作溶液用 $\text{HAC} + \text{NaAC}$ 的缓冲溶液，使 AC^- 离子的浓度远远超过溶解的铀离子浓度。这样， a 可视为一常数。上式中

$$K_1 a = K$$

则

$$-\frac{dC}{dt} = KC$$

这样，电渗析过程就由复杂的二级或二级以上的化学动力学公式简化为一级过程公式。

电渗析速度以单位时间内电渗量的改变来表示，其值与中室液的铀的含量有关。

$$V = \frac{\Delta C}{\Delta t} = KC$$

其动力学公式为

$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad (1)$$

K 为比例常数，负号表示电渗析过程中矿石铀总量不断减少。(1) 式移项

$$-\frac{dC}{C} = K dt$$

积分

$$\int_c^{c-x} -\frac{dC}{C} = \int_0^t K dt$$

$$-(\ln(C-X) - \ln C) = Kt$$

$$\ln C - \ln(C-X) = Kt$$

$$\ln \frac{C}{C-X} = Kt \quad (2)$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C-X} \quad (3)$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C}{C-X} \quad (4)$$

式中X——电渗量，

C-X——时间为t时中室的矿石铀含量，

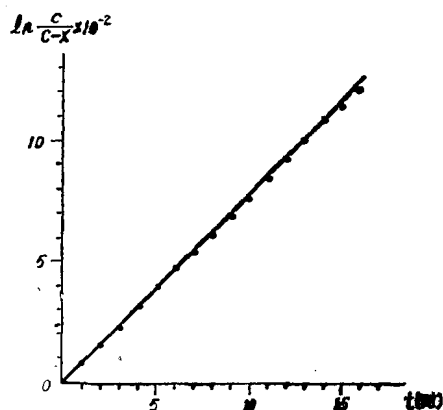


图4 人工含铀泥炭铀的

$\ln \frac{C}{C-X} - t$ 曲线

K——比例常数,也叫电渗析速度常数。式中可以看出,电渗析速度常数与中室内矿石的铀总量无关。在条件固定时,K只与铀在矿石中的赋存状态有关。一定状态的铀,在条件固定时,只有一个固定的电渗析速度常数K值。其单位以时⁻¹(或天⁻¹、分⁻¹等)表示。例如,人工含铀泥炭、离子浓度控制在20—25ms±,pH控制为4,Eh为300—400毫伏,温度常温。此时, $\ln \frac{C}{C-X} - t$ 图为一一直线(图4)。 $K = 7.7 \times 10^{-3} \text{时}^{-1}$ 。这样,在条件固定时,解释元素的赋存状态比较直观。同时,能定量地计算出元素各状态中相对含量或绝对含量。

二、影响电渗析速度因素及条件选择实验

电渗析法研究元素赋存状态,与其它科学领域和工业上应用的电渗析法不同。电渗析法研究元素的赋存状态,首要的一条就是必须将复杂的动力学过程方程式转变为单一的动力学过程方程式,即一级动力学过程方程式。这就必须对一些影响因素进行人工控制。但是,这并不是说,把条件控制在任一情况下都是合适的,必须选最好的条件,才能做为电渗析条件固定下来。选择最好条件的原则是:(1)操作手续简单,易于控制;(2)能提高实验的灵敏度,几种赋存状态能彼此区分开来,并能缩短实验时间。下面详细陈述影响因素及条件的选择:

(一) 影响因素

1. 电压:电渗析以电为能源,因而首先要了解电压的大小对电渗析效果的影响。外加电压如果太低,则电渗率低,因而使实验的灵敏度降低;如果外加电压太高,电渗电流也随着升高,电渗率也随着提高。如果工作电流密度超过离子交换膜允许的极限电流密度,就会在膜的两侧产生极化,电渗效率反而降低。如人工含铀活性炭,在铀含量C=84.9毫克、

pH = 3、两极间距 7 厘米时，由于电压不同，电渗率也不同（表 2）。

表 2 电压对电渗率的影响（电渗时间：10小时）

电 压（伏特）	电渗电流（毫安）	电渗量（毫克）	电渗率（%）
20	460	21.37	25.17
25	480	23.61	27.80
30	500	35.69	41.92
40	1020	14.29	16.83

由表 2 可以看出，电渗率随电压升高而增加。但当电压为 40 伏时，其电渗率反而降低。这是因为当电压为 40 伏时，其工作电流密度超过了极限电流密度的原故。

2. 离子浓度：这里指的是中室工作溶液的离子浓度，以电导度来表示。电导度大说明溶液中的离子浓度高，电导度小说明离子浓度低。

电解质溶液是通过离子的迁移而传递电流的，因而导电能力就直接与离子的运动速度有关。电导能力是由电导——电阻的倒数来表示的，它们之间的关系可以表示为

$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{E} = \frac{d}{l} \cdot \frac{Q_e F}{1000} (u + v)$$

式中 E ——电位差 I ——通过溶液的电流 参数 d ——两极间截面积 l ——两极距离

Q ——电介质在浓度为 C 时的离解常数 F ——法拉地常数

u ——阴离子浓度 v ——阳离子浓度

当 $d = 1 \text{ 厘米}^2$ 、 $l = 1 \text{ 厘米}$ 时的电导叫做电导率，以 K 表示。其关系如下

$$L = K \frac{d}{l}$$

由此可以看出，要计算电导率 K ，还必须知道一个常数 $\frac{d}{l}$ 。对某一个电导池来说，这一常数是固定的，称为电导池常数。电导池常数的测定是用已知电导率的 KCl 溶液，测其电导后代入上式算出。不同浓度、不同温度的 KCl 的电导率可由手册中查出。这样，中室工作溶液与 KCl 相当的总离子浓度就不难求出。

中室溶液中离子浓度不同，即电导度不同，对电渗效果影响很大。如人工含铀活性炭在含铀量 $C = 84.9$ 毫克，在不同电导度的醋酸和醋酸钠的缓冲溶液中，电渗十小时，其电渗率不同（表 3）。可以看出，在电导度为 $1.0 \pm ms$ 的醋酸和醋酸钠的比较稀的溶液中，铀主要迁向负极，电渗率不高。当电导度为 $4.0 \pm ms$ ，醋酸的浓度远远大于醋酸钠的浓度时，铀向

两极都有迁移,电渗率有所提高。当电导度为 $24\pm\text{ms}$ 的 2 N 醋酸加 0.5 N 醋酸钠同体积混合溶液中,铀主要迁向阳极,电渗效果介于前二者之间。当电导度为 $12\pm\text{ms}$ 的 4 N 醋酸加 0.4 N 醋酸钠同体积混合时,铀也主要迁向阳极,电渗率比前述三种都高。但是,当电导度为 $12\pm\text{ms}$ 时,电迁移速度快,离子浓度变化也快,几乎每取一次样时都要调整一次。电导

表3 中室液的电导度对电渗率的影响

pH	HAC + NaAC 的浓度	电导度 ms $\pm$	总电渗率 %	正极电渗率 %	负极电渗率 %
3	比较稀	1.0	15.57	0.14	15.43
2	HAC $\gg$ NaAC	4.0	43.35	28.55	14.80
4	2NHAC + 0.5NNaAC	24.0	42.03	41.92	0.11
3	4NHAC + 0.4NNaAC	12.0	62.30	62.08	0.22

度为 24ms 时,离子浓度变化缓慢,不需每个样都来进行调整,易于控制。因此,根据需要可以自行选择其一。

3. 中室液的pH和Eh:中室液的氢离子浓度对各种化学元素的电迁移有决定的影响。因此,溶液中氢离子浓度,也就是溶液的pH,是控制元素电迁移性的主要因素之一。

在矿物和岩石中的许多元素能以不同的价态出现。元素的不同价态,代表它们处于不同的氧化还原状态。元素的氧化还原状态变化,存在形式也跟着变化。氧化——还原反应就是电子转移的一种化学反应,并产生电位差。因而,电位差是氧化——还原反应中电子由一个原子(离子)向另一个原子(离子)转移倾向的尺度。电位差是一个比较的数值,是由某一氧化——还原反应与氢的氧化还原反应比较而言的。对参加反应的物质为一个单位浓度的情况下,氧化电位常以E表示。在不同浓度下得出的氧化电位以Eh表示。

不同pH~Eh的工作溶液对电渗析有很大影响。表4所列数字是人工含铀活性炭在含铀量 $C=84.9$ 毫克时在不同的pH~Eh值的HAC + NaAC溶液中的电渗率。

表4 电渗率与pH~Eh的关系(电渗时间为10小时)

pH	Eh (毫伏)	电渗量 (毫克)	电渗率 (%)
4	285	35.69	42.03
3	315	52.89	62.30
2	395	36.80	43.34

目前,国内用电渗析法研究元素的赋存状态主要采用 $\text{pH}=3$ 、 $\text{Eh}=315$ 毫伏,或 $\text{pH}=4$ 、 $\text{Eh}=285$ 毫伏的工作溶液。后一种溶液在工作过程中 pH 值和 Eh 值变化缓慢,易于掌握,且电渗率稳定。 $\text{pH}=3$ 、 $\text{Eh}=315$ 毫伏的工作溶液电渗速度快,结果明显。但几乎每取一个样都要重新调整一次 pH 值,手续复杂。所以,使用哪种溶液应视情况而定。

电渗析的工作溶液以采用缓冲溶液为好。这里对缓冲溶液简单叙述如下。

缓冲溶液就是当少量的酸或碱加入其中以及当冲稀这些溶液时,溶液中的氢离子浓度变化仍保持在一定范围内,这样的溶液就称为缓冲溶液。它们是弱酸—弱酸的强碱盐或弱碱—弱碱的强酸盐的混合物。我们使用的醋酸和醋酸钠的缓冲溶液就属于弱酸—弱酸强碱盐型的缓冲溶液。醋酸的电离度很小,又由于有醋酸钠存在,根据同离子效应的结果使醋酸的电离度更小,以至于未电离分子的浓度几乎等于用分析化学的普通方法所测得的浓度。所以,可看成是一个常数。在电渗析作用过程中, pH 值变化主要决定于醋酸钠浓度的变化。因此,在电渗析过程中人工控制时,用 NaAc 配制缓冲溶液,使醋酸根离子浓度很高,远远大于矿石中待分析元素的离子浓度。 Ac^- 的浓度变化可以只视为 NaAc 中 Ac^- 的变化,所以,化学反应可视为与一级反应相当。这样,使复杂的动力学过程方程式变为简单的动力学过程方程式。综上所述,配制缓冲溶液必须满足下列条件:

- (1) 缓冲溶液的氢离子浓度与稀释无关,只和酸、盐浓度比值有关;
- (2) 缓冲溶液的 pH 值的改变在一定的范围内;
- (3) 在缓冲溶液中加入少量的强酸或强碱时,其中氢离子浓度的变化很小。

4. 离子交换膜: 离子交换膜是电渗析的心脏,离子交换膜质量的好坏对电渗析效果影响很大。

(1) 离子交换膜的类型: 按离子交换膜的选择性能可分为阳离子交换膜、阴离子交换膜和复合膜三种。按制造工艺可分为均相膜、异相膜和半均相膜。电渗析研究元素赋存状态主要使用均相膜。

(2) 均相离子交换膜的生产方法及工作原理: 均相离子交换膜是将聚乙烯薄膜浸泡苯乙烯和二乙烯苯中,在偶氮双异丁腈引发下发生交联共聚。然后用浓硫酸磺化制成阳离子交换膜,称为磺酸型阳离子交换膜。或者经氯甲基化和胺化制成阴离子交换膜,称为季胺型阴离子交换膜。阳离子交换膜只选择透过阳离子,是因为在它的高分子结构上带有负电荷的固定基 $\text{R}-\text{SO}_3^-$,构成强烈的负电场。根据异性电荷相吸引原理,使溶液中阳离子透过膜趋向负极。阴离子交换膜则相反,它的高分子结构上带有一个正电荷的固定基团。因此,只能允许阴离子通过(图5)。

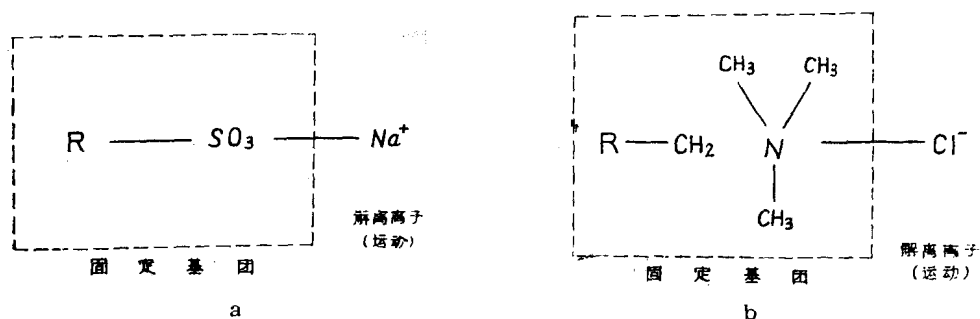


图5 离子交换膜结构简式

a. 磺酸型阳膜; b. 季胺型阴膜

(3) 对均相离子交换膜的性质的要求:

a. 活性基: 活性基是离子交换膜最基本的条件, 离子交换膜作为选择性透过膜含有大量的活性基, 活性基的浓度越高, 交换容量越大。

b. 膨胀性: 因为离子交换膜是高分子强电介质凝胶体。所以, 离子交换膜在湿润时膨胀, 干燥时收缩是不可避免的。因此, 在使用前使它和所使用的条件达到平衡是十分必要的。

c. 机械强度: 膜应具有充分的弯曲性和韧性, 以免在使用时发生破裂。

d. 化学稳定性: 膜应在长期使用中功能不被破坏, 并保持其效率, 它对电极反应所产生的物质以及对各种溶剂和温度的变化是稳定的。但是, 在使用时必须注意溶解氧、金属和微生物等发生的分解, 特别要注意有机质悬浮物对膜的影响。

e. 离子的选择透过性: 理想的膜其选择性应是100%, 实际上目前的膜的质量远达不到这一要求。

f. 导电性: 膜应具有较大的电导, 其电阻应小于溶液的电阻。如果膜电阻过大, 膜本身所引起的电压降大, 会减小电流密度, 降低电渗效率。

g. 电解质的扩散和水的渗透: 电渗析时, 易引起高浓度溶液向低浓度溶液的扩散, 相反的方向发生水的渗透。电解质的扩散和水的渗透与电渗析过程中离子的迁移方向相反, 因而降低了电渗效果。因此, 对膜的要求应是电解质的扩散速度微不足道。水的渗透性很低。

h. 水的电渗透: 在膜内, 离子作电迁移时, 离子或多或少地以含水状态移动, 伴随这样的迁移而引起水的迁移, 叫水的电渗透。

目前, 国内不同厂生产的不同型号的膜, 其电渗率有很大差异。就是同一厂生产的同一

张膜的不同部位，其电渗率也不同。一张没有使用过的新膜，电渗率一般较低。同一张使用过的旧膜，电渗率有很大提高。这是因为在新的体系中，膜要发生转型的缘故。

不同厂生产的不同型号的膜电渗率也不同。如含铀细晶磷灰石，含量 $C=6.05$ 毫克，铀的电渗率上的差别见表5。

表5 不同厂生产的不同型号的膜在电渗率上的差别

(电渗时间为2小时)

生 产 单 位	型 号 (交联度%)	电 渗 量	电 渗 率
四川晨光研究所	阳 5 %	0.782	12.03
	阴 3 %		
上海长征化工厂	阳 3 %	1.131	18.69
	阴 1 %		

从表中可以看出膜的交联度越高，电渗率越低。

同一型号的膜，不同部位其电渗率有差异。如沥青铀矿在铀含量为 $C=173.9$ 毫克时，其电渗率见表6。

表6 同一张膜不同部位的电渗率 (电渗析时间12小时)

膜型号及交联度(%)	膜部位	电渗量 (毫克)	电渗率 (%)	K (10^{-3} 时 $^{-1}$)
阳膜 (3 %)	甲	10.22	6.10	5.25
阴膜 (1 %)	乙	13.73	8.33	7.25

膜的不同部位的电渗率不同，主要由膜的加工工艺所决定。严格要求，膜的各部位的电渗率都应一样才合乎质量要求。

同一张膜初次使用的新膜和使用以后的旧膜，在电渗率上有明显的差别。如人工含铀活性炭，铀含量 $C=84.9$ 毫克时，新膜和旧膜的实验情况见表7。

表7 同一张膜的新膜和旧膜的电渗率差别

膜	电 渗 量 (毫克)	电 渗 率 %
新 膜	31.65	37.28
旧 膜	56.03	66.00

由表 7 可见，新膜的电渗率低，旧膜的电渗率高。要使新膜在使用时能达到旧膜的电渗率必须在使用前转型。

5. 温度：温度的升高或降低对电渗效果没有明显的影响。但是，为了保持膜的性能，延长膜的使用寿命，实验温度不应超过离子交换膜所允许的温度。为了求得实验条件的一致，电渗析实验过程中应采用冷却装置来降低温度，使保持在一定的温度范围内变化，一般将温度保持在40℃以下为宜。

综上所述，我们在电渗析实验中，采用如下条件（表 8）。同时，在整个电渗析过程中，保持其条件固定不变。

表 8 电 渗 析 实 验 条 件

电压 (伏)	电渗电流 (毫安)	pH	Eh (毫伏)	电导度 (ms)	温度 ℃	中室溶液的浓度	膜的处理
300	500±	3	315±	12±	40℃ 以下	4NHAC + 0.4NNaAC	新膜要转型
		4	285	20—25		2NHAC + 0.5NNaAC	旧膜要净化

(二) 内因

在上述诸条件控制一定时，同一种元素赋存状态不同，其电迁移性仍然是不同的。这是由于其内部因素决定的。现分述如下：

1. 化学键：化合物的键性不同，离解能力也不同。由于化合物在键的作用下，元素的各种性质有了改变，因而元素的离解能力也有改变。一般说来，共价键的化合物难以离解。离子键、分子键的化合物容易离解。铀矿物的晶体构造基本上分为 U^{4+} 矿物和 UO_2^{2+} 矿物两种构造类型。

UO_2 ：表示没有变化的氧化物，铀、氧离子半径比 $R_u/R_o = 0.795$ 。所以， U^{4+} 的配位数是 8，主要是共价键。但由于放射性的影响， U^{4+} 氧化成 U^{6+} ，部分氧与 U^{6+} 结合为 UO_2^{2+} ，因此， U^{4+} 配位数不完全是 8。

UO_2^{2+} 矿物：大多数是层状构造。构造中存在三种键：一种是共价键 $O^{2-}-U^{6+}-O_2^{2-}$ ；一种是 UO_2^{2+} 与周围离子的离子键，一种是层与层之间的离子键或分子键。在矿物中， UO_2^{2+} 有三种配位数：即四次配位，如铀铈磷酸盐和砷酸盐；六次配位，如铀铈碳酸盐；五次配位数有铀铈硅酸盐和钒酸盐。

因此， U^{4+} 形成的化合物难离解， U^{6+} 形成的化合物易电离。如钙铀云母，层间的键力很弱（离子键或分子键），因而很容易破坏离解，电渗速度很快， $K = 6.30 \times 10^{-2} \text{时}^{-1}$ 。黑稀

金矿中铀呈四价取代钼，与 $(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 以共价键结合，很牢固难离解，因而电渗析速度慢， $K = 5.86 \times 10^{-4} \text{时}^{-1}$ 。

2. 化合物的化学稳定性：如果元素的主要化合物越稳定，则这种元素越难以离解，电渗速度常数低。 U^{4+} 形式的矿物，大部分是原生矿物和呈类质同象混入其它矿物格价中。相对来说，化学性质比较稳定，电渗速度比较慢。如沥青铀矿， $K = 6.31 \times 10^{-3} \text{时}^{-1}$ 。黑稀金矿， $K = 5.86 \times 10^{-4} \text{时}^{-1}$ 。而 U^{6+} 在自然界中主要以 UO_2^{2+} 形式出现，或被粘土质炭质吸附，或形成次生独立矿物，而不呈类质同象置换其它元素，化学性质不稳定，电渗速度快。如钙铀云母 $K = 6.30 \times 10^{-2} \text{时}^{-1}$ ，含铀水铝英石 $K = 3.95 \times 10^{-2} \text{时}^{-1}$ 。

3. 化合物的生成热：生成热大的难离解，生成热小的易离解。如元素的氧化物生成热较硫化物生成热大，因而硫化物易离解，氧化物较难离解。

4. 晶格能的性质：所谓晶格能就是把晶格分解成组成单位，并使这些单位相互排斥至远处所消耗的能量。晶格能高的化合物难离解，电渗析速度常数 K 小；晶格能低的化合物易离解，电渗析速度常数 K 值大，见表 9。

表 9 电渗析速度常数与晶格能的关系

矿物名称	电渗速度常数 K	晶格能
钙铀云母	$6.3 \times 10^{-2} \text{时}^{-1}$	1513.55
沥青铀矿	$6.31 \times 10^{-3} \text{时}^{-1}$	2586.61
辉钼矿	$3.66 \times 10^{-3} \text{时}^{-1}$	2765.88
含铀褐帘石	$2.0 \times 10^{-3} \text{时}^{-1}$	6225.79
黑稀金矿	$5.86 \times 10^{-4} \text{时}^{-1}$	7657.39

三、电渗析仪器及附属设备

电渗析仪器分四部分，即电渗析器、电源、测试系统和搅拌系统。

(一) 电渗析器

研究元素赋存状态的电渗析器目前较常用的有两种，它由三室组成，即中室、阴极室、阳极室。后两室也统称极室。如图 6 和图 7。

1. 中室：容积为 250 毫升，形状有两种，一种为圆筒形（图 6），上方有二个开口，一个开口为圆筒形，放电动搅拌器，另一个开口为长方形，放置测试电极。中室另一种形状为长方形，上方一个开口，中室由两层组成，外层距内层约 1 厘米，称冷却层，在其外壁有

冷却水的进水管。

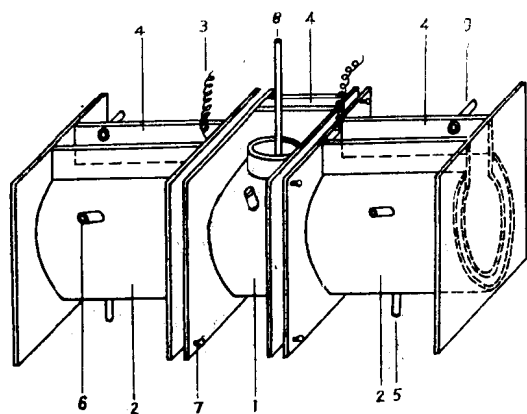


图6 电渗析器

1—中室；2—两极室；3—铂金网状电极引出线；
4—开口（供安插测试电极用）；5—取样口；6—
循环水进出口；7—固定螺丝；8—搅拌棒（接搅拌机）

二极间距为7厘米。

2. 极室：均为圆筒形，内容积约90毫升左右，外圈有冷却水层和冷却水的进水管，上部有冲洗液的进水管，底部有渗析液的出水管，上方开口为长方形，见图7。

3. 离子交换膜：为四川晨光化工研究院和上海长征化工厂生产的聚乙烯型阳、阴离子交换膜。使用时将膜置于各极室和中室之间。

4. 电极：用直径0.3毫米、长4米的铂金丝，或用直径为0.4毫米、长2米的铂金丝烧成蛛网状（图8），镶于二极室中，

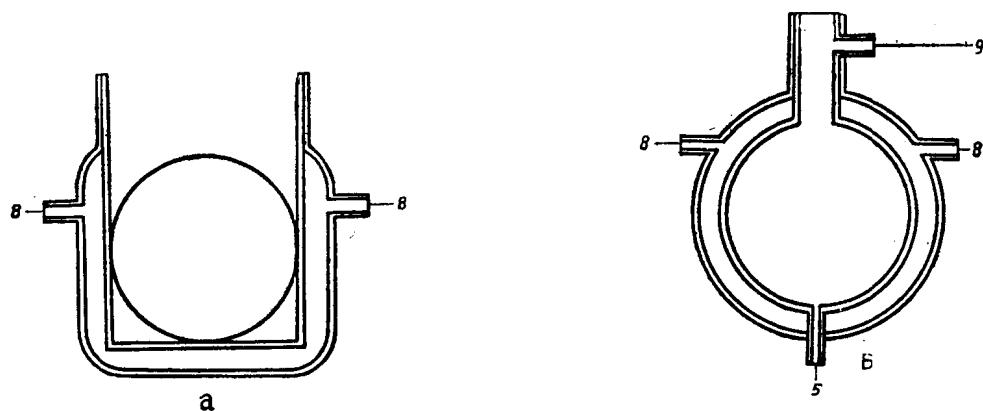


图7 电渗析器中室和极室断面图

a. 中室

b. 极室

（二）搅拌系统

1. 电动搅拌器：适用于中室为圆筒形的电渗析器，从上方搅拌。

2. 电磁搅拌器：适用于中室为长方形的电渗析器，从下部搅拌。

（三）电源

电渗析工作时，用的是直流电源。交流电通过交流稳压器稳压后，通过直流稳压电源或