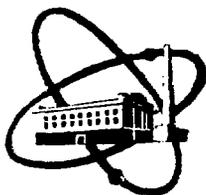


308806722



ФЭИ-1855

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

*А. А. РАЗБАШ, Ю. Г. СЕВАСТЬЯНОВ,
М. А. КУЗЬМИНА, Д. Н. БЫХОВСКИЙ*

**Некоторые кинетические закономерности
обмена разновалентных ионов
на фосфоновокислотном катионите**

УДК 541.183

А. А. Разбаш, Ю. Г. Севастьянов, М. А. Кузьмина, Д. Н. Быховский.

Некоторые кинетические закономерности обмена разновалентных ионов на фосфоновокислотном катионите.

ФЭИ — 1855. Обнинск: ФЭИ, 1987, — 12 с.

Статическим методом на примере кадмия (II), церия (III) и тория (IV) изучено установление равновесия при сорбции разновалентных ионов на макропористом фосфоновокислотном катионите КРФ-20т-60. Показано, что с увеличением валентности иона возрастает время установления равновесия. Установлено, что сорбция кадмия (II) и церия (III) определяется смешаннодиффузионной кинетикой. На скорость сорбции тория (IV) оказывают влияние различные факторы и зависимость $Q_t(1-F) - t$ имеет более сложный характер.



— Физико-энергетический институт (ФЭИ), 1987.

Ранее /1/ нами отмечалось, что процессы сорбции на фосфоново-кислотных катионитах изучены недостаточно. В частности, в литературе мало данных о равновесных коэффициентах распределения и о динамике установления равновесия. Между тем, знание этих характеристик позволяет делать предположения о возможности и условиях разделения различных элементов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов скорости приближения к равновесному состоянию при обмене разновалентных элементов на фосфоновокислотном катионите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Установление равновесия при сорбции разновалентных ионов изучали на макропористом фосфоновокислотном катионите КРФ-20т-60 (размер зёрен 0,10-0,25 мм) из азотнокислых растворов на примере кадмия(II), церия(III) и тория(IV). Подготовка сорбента описана в работе /1/.

В опытах использовали радиоактивные нуклиды кадмий-109, церий-139 и торий-234.

Методика экспериментов заключалась в следующем. При работе с кадмием и церием в полиэтиленовую ёмкость на 250 мл заливали 120 мл раствора азотной кислоты, содержащего следовые количества соответствующего радионуклида, вводили 3 г катионита и встряхивали на электромеханическом встряхивателе. Через определённые промежутки времени отбирали пробы по 0,05 мл. Объём проб мал по сравнению с общим объёмом раствора, поэтому его изменением в ходе опыта по изучению равновесия можно пренебречь. Пробы кадмия-109 и церия-139 измеряли с помощью радиометра RFT-20046 со сцинтилляционным датчиком с кристаллом $NaI(Tl)$.

При работе с торием, который сорбировался с очень высоким коэффициентом распределения, использовали значительно меньшие относительные количества катионита - 50 мг при объёме раствора 50-55 мл. Количество тория измеряли по β -активности после выдержки, достаточной для установления равновесия между торием-234 и протактини-ем-234.

Встряхивание прекращали, когда в течение относительно длительного времени не происходило изменение активности проб в пределах ошибки измерения. Смола отделяли от раствора фильтрованием через пористый фильтр с последующим центрифугированием. Затем изучали десорбцию ионов, встряхивая катионит, содержащий сорбированный ион, с раствором азотной кислоты той же концентрации в случае кад-

мия и церия. Для тория десорбция в азотнокислом растворе не изучалась, так это связано со значительными трудностями из-за его высокой сорбируемости. Контроль за процессом, как и при изучении сорбции, осуществляли отбором и последующим измерением проб.

Опыты проводили при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

На рис. 1, 2, 3 представлено изменение весовых коэффициентов распределения соответственно кадмия, церия и тория, рассчитанные по известной формуле, в зависимости от времени контакта фаз. Как видно из представленных рисунков, время достижения максимальных значений коэффициентов распределения для элементов различной валентности значительно отличается, возрастая с увеличением валентности. Так, для кадмия(II) коэффициент распределения достигает своё максимальное значение за время менее 1 часа, для церия(III) это время составляет уже 2,5-3,0 часа, а для тория(IV) - более 4 часов.

За указанное время в случае церия и кадмия достигается истинное или термодинамическое равновесие. Это подтверждается достижением одного и того же (в пределах ошибки определения) коэффициента распределения в процессах сорбции и десорбции. В случае тория такого вывода сделать пока нельзя, так как точное определение коэффициентов распределения при приближении к равновесию с разных сторон затрудняется высоким сродством тория к катиониту.

На рис. 4 и 5 представлены кривые установления равновесия для кадмия(II) и церия(III) в координатах $F-t$, где

$F = Q_t / Q_\infty$ - степень достижения равновесия (индексы "с" и "д" относятся соответственно к процессам сорбции и десорбции);

Q_t - количество сорбированного (десорбированного) иона к моменту времени ;

Q_∞ - количество сорбированного (десорбированного) иона при равновесии.

Из представленных кривых следует, что время полуобмена ($t_{1/2}$) при сорбции кадмия составляет приблизительно 4 мин, а для церия - около 12 мин. Последнее хорошо согласуется с литературными источниками. Так, авторы работы /2/ для смолы аналогичного типа, но гелевой структуры, *Bio - Res* 63 приводят время полуобмена для трёхвалентных катионов 7-14 минут.

Подобный характер хода начальных участков кривых для кадмия говорит о близости скоростей сорбции и десорбции. В случае церия ско-

рость десорбции получилась несколько выше, чем скорость сорбции.

Для установления вероятного механизма сорбции построены зависимости в координатах $F - \sqrt{t}$ (рис. 6, 7, 8) и полулогарифмических координатах $\ln(1-F) - t$ (рис. 9, 10, 11). Для всех исследованных ионов характер зависимости $F - \sqrt{t}$, строго говоря, не является линейным. Однако, экстраполировав кривые на начало координат, можно предполагать, что участки кривых, относящихся к кадмию и церию ниже первой экспериментальной точки, близки к линейным. Поэтому можно считать, что в кинетику сорбции ионов этих элементов вносит вклад процесс внутренней диффузии.

Зависимости, выраженные в полулогарифмических координатах, для кадмия и церия имеют линейный характер, т.е. описываются уравнением $y = a + bx$, где $y = \ln(1-F)$, $x = t$. Прямолинейные зависимости в таких координатах характерны как для химической реакции первого порядка, так и для процессов, лимитирующей стадией которых является внешняя диффузия [3]. Причём, если прямая исходит из начала координат, то это чисто внешедиффузионный процесс. Оценку протекания процессов сорбции можно провести расчётом по методу наименьших квадратов уравнения $y = a + bx$. Если значение свободного члена a находится в пределах от 0 до $-0,49$, то процесс протекает в смешаннодиффузионной области. Расчёты дали $a = -0,21$ и $a = -0,48$ для кадмия(II) и церия(III) соответственно. На основании этого можно сделать вывод, что сорбция кадмия и церия в условиях проведения опыта характеризуется смешаннодиффузионной кинетикой.

На кривой рис. 11 для тория можно выделить два участка. На начальной стадии, соответствующей первому участку, сорбция, вероятно, определяется в основном внешедиффузионным процессом. В дальнейшем скорость поглощения тория связана в большей степени со сравнительно медленной диффузией в зерне катионита.

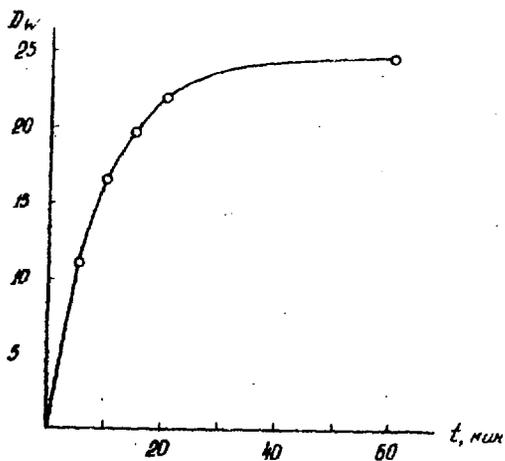


Рис. I. Зависимость коэффициента распределения кадмия(II) от времени контакта фаз между Рv-20т-60 и 0,1 моль/л раствором азотной кислоты.

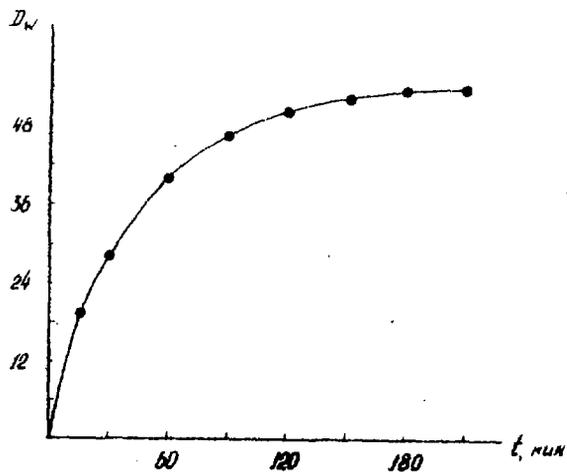


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения церия(III) от времени контакта фаз между КРФ-20т-60 и 0,49 моль/л раствором азотной кислоты.

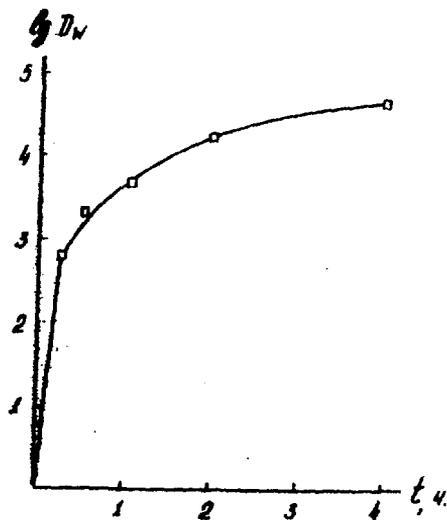


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента распределения тория(IV) от времени контакта фаз между КРФ-20т-60 и 1 моль/л раствором азотной кислоты.

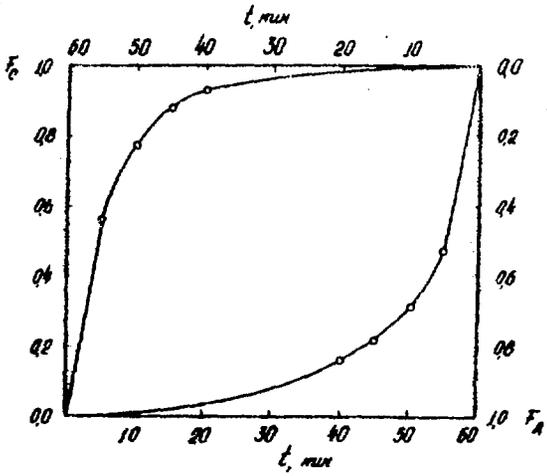


Рис. 4. Установление равновесия в системе Cd(II) - катионит КРФ-20Т-60 — 0,1 моль/л

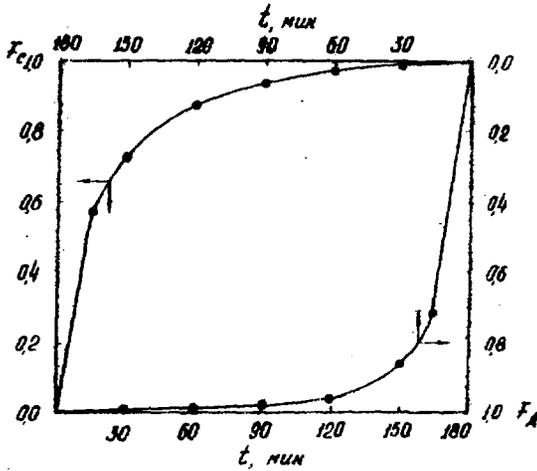


Рис. 5. Установление равновесия в системе Ce(III) - катионит КРФ-20Т-60 — 0,49 моль/л

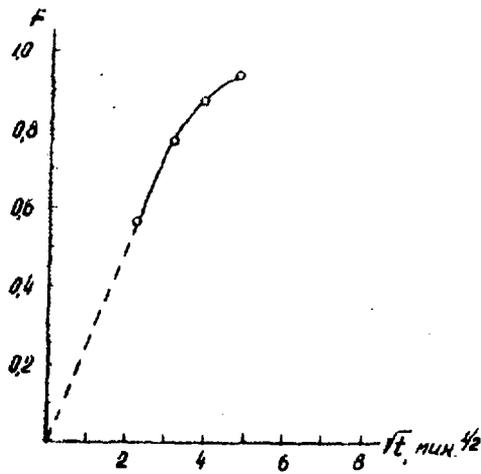


Рис. 6. Зависимость степени обмена F от \sqrt{t} при сорбции кадмия(II).

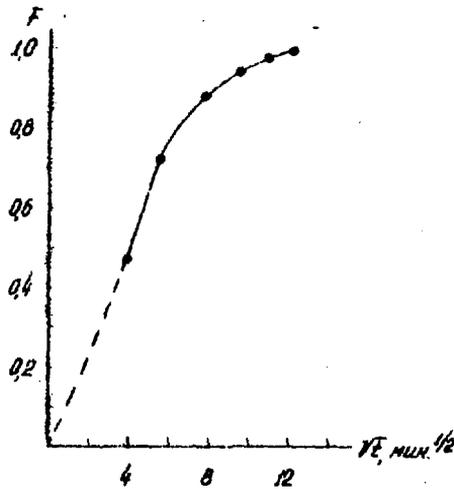


Рис. 7. Зависимость степени обмена F от \sqrt{t} при сорбции церия(III).

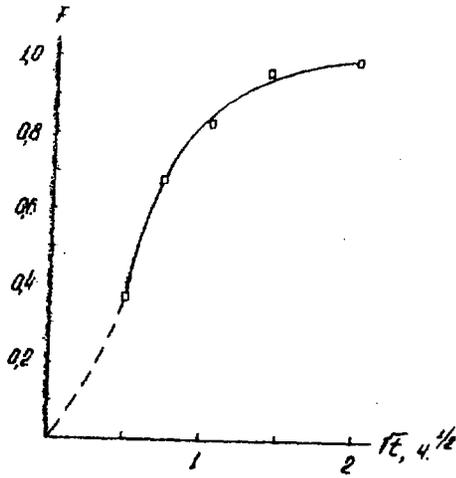


Рис. 8. Зависимость степени обмена F от \sqrt{t} при сорбции тория(IV).

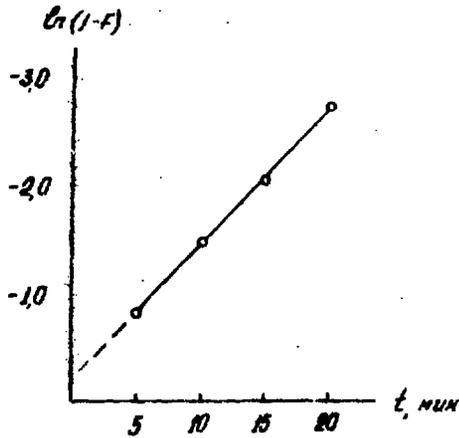


Рис. 9. Зависимость $\ln(1-F)$ от t при сорбции кальция(II).

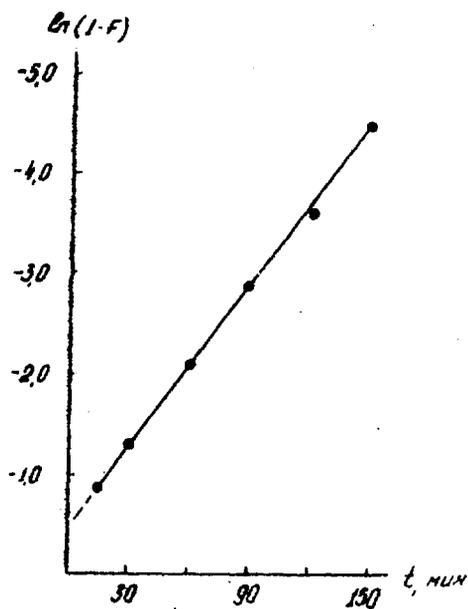


Рис. 10. Зависимость $\ln(1-F)$ от t при сорбции церия(III).

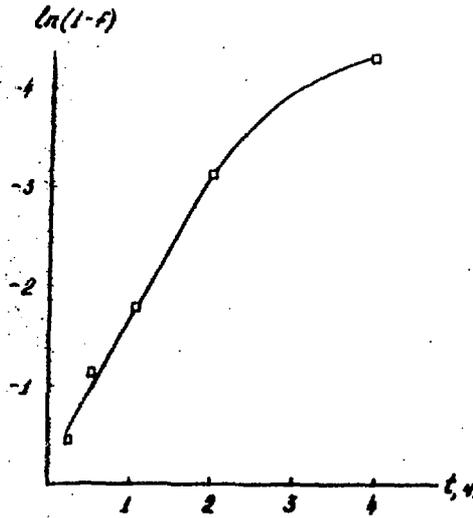


Рис. II. Зависимость $\ln(1-F)$ от t при сорбции тория(IV).

Список литературы.

1. Разбаш А.А., Севастьянов Ю.Г. Исследование ионообменного поведения ряда элементов на фосфоновокислотном катионите в разбавленных растворах азотной кислоты. - Препринт ЭЭИ - Г'37, Обнинск, 1985, II с.

2. *Heitner - Wirquin C., Kandler J. Kinetic behaviour of chelating resins with phosphonic functional groups. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, vol. 33, N9, p. 3119-3129.*

3. Мейчик И.Р., Лейкин Ю.А. Исследование кинетических закономерностей сорбции уранил-иона из азотнокислых сред фосфорсодержащими катионитами. - ЖХ, 1983, т.57, № 10, с.2531-2534.

Технический редактор Н. П. Герасимсва

Подписано к печати 25.06.1987 г. Т-15949. Бумага писчая № 1.
Формат 60×90¹/₁₆. Усл. п. л. 0,75. Уч-изд. л. 0,5. Тираж 90 экз.
Цена 8 коп. Индекс 3624. ФЭИ-1855.

Отпечатано на ротапринтере.
249020, г. Обнинск, Калужской обл., ФЭИ.

8 коп.

Индекс 3624

Некоторые кинетические закономерности обмена разновалентных ионов на фосфовокислотном катионите.
ФЭИ-1855, 1987, 1—12.