

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ НА СОРБЕНТЕ МАРКИ «ТЕРМОКСИД-5» В БОРАТНОМ БУФЕРЕ

Гурина Т.С.

(Россия, г. Н-Тагил, НТИ УГТУ-УПИ(ф), Красногвардейская, 59,
(3435)25-65-00, (3435)25-65-13, mirror_ru@mail.ru)

Аннотация. В работе определены кинетические характеристики процессов сорбции радионуклида $Sr-85$ методом ограниченного объема на сферогранулированном сорбенте на основе гидроксида титана: кажущаяся константа скорости a и коэффициенты диффузии D и D_1 . Характеристики даны в сравнении для сорбента с разным диаметром гранул, просушенного при $100^\circ C$ и прокаленного при $400^\circ C$, а так же при различных температурах сорбции – от 20 до $85^\circ C$ и различной скорости перемешивания раствора.

Для очистки растворов, природных и сточных вод низкого и среднего уровней активности широко применяются методы сорбции и ионного обмена с использованием синтетических и природных неорганических сорбентов и ионообменных смол.

Основные показатели, характеризующие ионообменные материалы: емкость, плотность, набухаемость, гранулометрический состав, кислотно-основные свойства, скорость установления равновесия, термостойкость, химическая и радиационная устойчивость.

Применение ионообменных смол в радиохимических технологиях ограничено тем, что они более подвержены радиационнохимическим превращениям. Неорганические сорбенты обладают высокой селективностью, химической, термической и радиационной устойчивостью, т.е. теми свойствами, которые выгодно отличают их от органических сорбентов.

Свойства неорганических сорбентов определяются их составом, структурой, степенью оформленности кристаллической решетки. Эксплуатационные характеристики сорбентов во многом зависят от их формы. Изучение кинетики предполагает определение скорости сорбционного процесса. Целью изучения является определение оптимальных условий проведения сорбционных процессов. В процессе ионного обмена можно выделить несколько разделенных в пространстве и во времени стадий [1]:

1. Доставка иона из раствора к поверхности зерна ионита
 2. Доставка иона от поверхности к месту обмена
 3. Ионообменный процесс
 4. Отвод десорбированного иона от места десорбции к поверхности зерна
 5. Отвод иона от поверхности в объем раствора.
- 1 и 5 стадии – массопереноса, 2 и 4 – массопередача, 3 – химическая стадия.

Совокупное рассмотрение всех стадий трудноосуществимо, поэтому прибегают к методу лимитирующей стадии.

О скорости процесса судят по кривым изменения объемной концентрации вещества в ионите, или по кривым изменения общего количества вещества в объеме сорбента от времени.

Методы исследования:

– метод ограниченного объема – через сорбент пропускают раствор с постоянной скоростью и концентрацией. Используют для определения коэффициента диффузии D и коэффициента массопередачи β ; а так же для выявления влияния форм сорбируемого микрокомпонента в растворе на кинетику;

– метод прерывания – для выявления механизма сорбции;

– проведение сорбционных экспериментов при разных температурах, скоростях перемешивания, размера гранул, и концентрации раствора.

О механизме сорбции можно судить по результатам вышеперечисленных исследований, представленных либо графически в координатах – « $-\ln(1-F)$; τ », где F – степень достижения сорбционного равновесия, τ – время; либо по величинам « $F-F_0$ » где F_0 – критерий гомохромности Фурье, а так же по характеристикам D , $E_{\text{акт}}$ – энергии активации процесса, Bi – критерия Био.

Для оценочного определения механизма сорбции можно использовать следующие закономерности:

- для внешнедиффузионной кинетики характерна зависимость скорости сорбции от скорости перемешивания;
- для внутридиффузионной кинетики характерна независимость кинетической кривой от увеличения скорости перемешивания и увеличения концентрации раствора и независимость коэффициента диффузии от радиуса частиц.

Однако определение механизма по отдельным из этих признаков – трудная задача, поскольку часто процесс определяется наложением многих факторов, иногда проходит в смешанно-диффузионном режиме, это затрудняет четкое выделение того или иного механизма.

В настоящей работе изучили кинетику сорбции радионуклида $Sr-85$ сорбентом марки «Термоксид-5», полученным золь-гель методом. По полученным кинетическим зависимостям степени достижения сорбционного равновесия (F) от времени (t) построили линеаризованные кривые в координатах « $-\ln(1-F)-t$ » вида $y = (a \pm \Delta a)x + (b \pm \Delta b)$, где a – кажущаяся константа скорости процесса сорбции, час^{-1} , b – свободный член уравнения. В обобщенном виде результаты обработки данных кинетических экспериментов (в течение 2-х часов сорбции) приведены в табл.1.

Кинетические эксперименты проводили в условиях ограниченного объема: соотношение массы сорбента к объему раствора $[m]=1$, концентрация стабильного стронция 1 мг/л. Эксперимент осуществляли в условиях хорошо перемешиваемого лопастной мешалкой раствора при скоростях 180, 490 и 1128 об/мин. Концентрацию сорбата во всех точках объема раствора и непосредственно у поверхности сорбента при данных скоростях считали постоянной, т.е. рассматривали диффузию из хорошо перемешиваемого раствора. Данный метод подразумевает достаточно высокую скорость переноса вещества из раствора к поверхности сорбента и отсутствие, или слабое влияние диффузионного пограничного слоя на диффузию. (критерий Био $Bi' \rightarrow \infty$) [2]

Для расчетов коэффициента диффузии D были использованы модели гелевой диффузии из ограниченного объема в тело, имеющее форму шара. Расчёт коэффициентов диффузии проводили с использованием зависимости ($F; F_0$), где $F_0 = \frac{Dt}{R^2}$ и модели гелевой кинетики,

описываемой зависимостью $F = 1 - \frac{6}{p^2} e^{\frac{-p^2 Dt}{R^2}}$, где t – время, R -радиус зерна сорбента.

Зависимости F от F_0 табулированы, кроме таблиц есть графики, отражающие эту зависимость [3]. По определенным значениям F_0 и известным t , строят графики зависимости F_0 от t и по тангенсу угла наклоны полученной линии, определяют величину D .

Упрощенные методы расчета коэффициента диффузии используют время полуобмена $t_{0,5}$, соответствующее достижению степени сорбционного равновесия $F = 0,5$: приближенный коэффициент диффузии определяется по формуле: $D = F_{0,5} \frac{R^2}{t_{0,5}}$, где $F_{0,5}$ зависит от

структуры диффузионного слоя, величины равновесной степени извлечения, и определяется по графикам зависимости степени достижения сорбционного равновесия от времени.

Кинетические кривые имеют особенность, которая заключается в том, что они делятся на два-три участка, что позволяет сделать вывод о нескольких периодах сорбции. На каждом

участке скорость извлечения стронция разная, на первом -наивысшая. В табл.1 рассчитаны константы скорости первого участка (период сорбции не более 1,5-2 часов).

Табл.1. Кинетические характеристики процесса сорбции стронция

$t, ^\circ\text{C}$	Диаметр гранул, мм	Скорость перемешивания		Кажущаяся константа $a \pm \Delta a$, час ⁻¹	$b \pm \Delta b$	Коэффициент диффузии $D1$, м ² /с	Коэффициент диффузии D , м ² /с
		u , об/мин	w , м/с				
Сорбент марки Т-5, 0,01 М боратный буферный раствор, $pH_0=9,18$.							
20-25	$\varnothing 0,2-0,4$ 100 °C	180	0,26	0,72±0,01	0	$1,92 \cdot 10^{-11}$	
		490	0,72	1,54±0,06	0	$4,57 \cdot 10^{-11}$	
		1128	1,65	1,65±0,06	0	$4,61 \cdot 10^{-11}$	
	$\varnothing 0,2-0,4$ 400 °C	180	0,26	0,58±0,09	0,07±0,03	$1,91 \cdot 10^{-11}$	$4,44 \cdot 10^{-13}$
		490	0,72	0,88±0,06	0,10±0,06	$3,16 \cdot 10^{-11}$	$1,36 \cdot 10^{-12}$
		1128	1,65	0,90±0,09	0,25±0,10	$4,26 \cdot 10^{-11}$	$1,31 \cdot 10^{-12}$
	$\varnothing 0,4-1,0$ 100 °C	180	0,26	0,56±0,01	0	$8,17 \cdot 10^{-11}$	
		490	0,72	0,65±0,02	0	$9,20 \cdot 10^{-11}$	
		1128	1,65	0,96±0,02	0	$1,45 \cdot 10^{-10}$	
	$\varnothing 0,4-1,0$ 400 °C	1128	1,65	0,92±0,06	0,12±0,05	$1,93 \cdot 10^{-10}$	$5,77 \cdot 10^{-12}$
49	$\varnothing 0,2-0,4$ 400 °C	1128	1,65	1,76±0,07	0,08±0,05	$5,21 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$
60				2,10±0,21	0,33±0,14	$1,34 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
85				2,99±0,13	0	$7,81 \cdot 10^{-11}$	$1,72 \cdot 10^{-12}$

Влияние температуры на константу скорости говорит о наличии затруднений, которые связаны с лимитированием диффузии стронция в порах различного размера или о значительном вкладе в общую скорость процесса стадии химической реакции.

Изменение скорости вращения мешалки от 180 до 490 об/мин приводит к существенному увеличению кажущейся константы скорости процесса и коэффициента диффузии для всех образцов сорбента марки Т-5. Коэффициент $D1$ зависит от скорости перемешивания и радиуса частиц, что может указывать на определяющую роль внешнелдиффузионного режима в течение всего процесса сорбции. Однако, кинетические кривые для прокаленного при 400 °С сорбента не выходят из начала координат (коэффициент b не равен 0), что указывает на смешанно-диффузионный режим сорбции. Учитывая, что коэффициент диффузии стронция в воде при комнатной температуре равен $7,89 \cdot 10^{-10}$ м²/с, найденные нами приближенные значения $D1$ не более $1,45 \cdot 10^{-10}$ м²/с скорее всего характеризуют диффузию стронция в поровой жидкости внутри гранулы сорбента.

Список литературы

1. К. М. Олышанова и др. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. – М.: «Химия».1965.- 200 с.
2. Н.Н. Туницкий, В.В. Каминский, С.Ф. Тимашев. Методы физико-химической кинетики. М.: -Химия, 1972, 198 с.
3. Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: -Химия, 1970, 336 с.