

Основы радиохимии и дозиметрии

Лекция 8

КИНЕТИКА МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

НЕДОБУХ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

Доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии ФТИ



Содержание лекции

Основные закономерности массопереноса в гетерогенных системах. Принцип лимитирующей стадии.

Влияние форм состояния радионуклидов на закономерности массопереноса в гетерогенных системах.

Внешнекинетический режим сорбции

Кинетика межфазного распределения

В процессе ионного обмена можно выделить несколько стадий:

- доставка десорбирующего иона из раствора к поверхности зерна ионита, осуществляемая совместно диффузией и конвекцией;
- поставка десорбирующего иона (как правило, за счет диффузии) от поверхности зерна ионита к некоторой точке в его объеме, в которой происходит обмен;
- собственно ионообменный процесс (химический процесс);
- отвод десорбированного иона (как правило, за счет диффузии) от места десорбции к поверхности зерна ионита;
- отвод десорбированного иона от поверхности зерна ионита в объем раствора (диффузия и конвекция).

Лимитирующая стадия

Элементарная стадия называется лимитирующей, когда закономерности всего процесса определяются в основном кинетическими закономерностями этой стадии.

В случае последовательных реакций - это элементарная стадия с константой скорости, намного меньше констант скоростей для других последовательных стадий.

Понятие лимитирующей стадии используют для реакций, протекающих в стационарных и квазистационарных условиях.

1. **Нестационарные процессы**, скорость которых в данной точке среды меняется во времени и, следовательно, является функцией времени и координат точки в пространстве.
2. **Стационарные процессы**, скорость которых в данной конкретной точке объема не зависит от времени (постоянна) и является лишь функцией координат. Концентрации всех промежуточных веществ постоянны и соответствуют равновесным ($dC/dt = 0$). Стационарный процесс устанавливается не мгновенно, лишь через некоторое время после начала процесса.
3. **Квазистационарный процесс** — близкий по свойствам к стационарному, отличающийся от него медленным изменением скорости во времени.

Внешнедиффузионный режим

Кинетическая кривая:

$$-\ln(1-F) = \gamma \cdot t = \beta c \cdot t,$$

где $F = \overline{C}_t / C_\infty$ - степень достижения сорбционного равновесия;

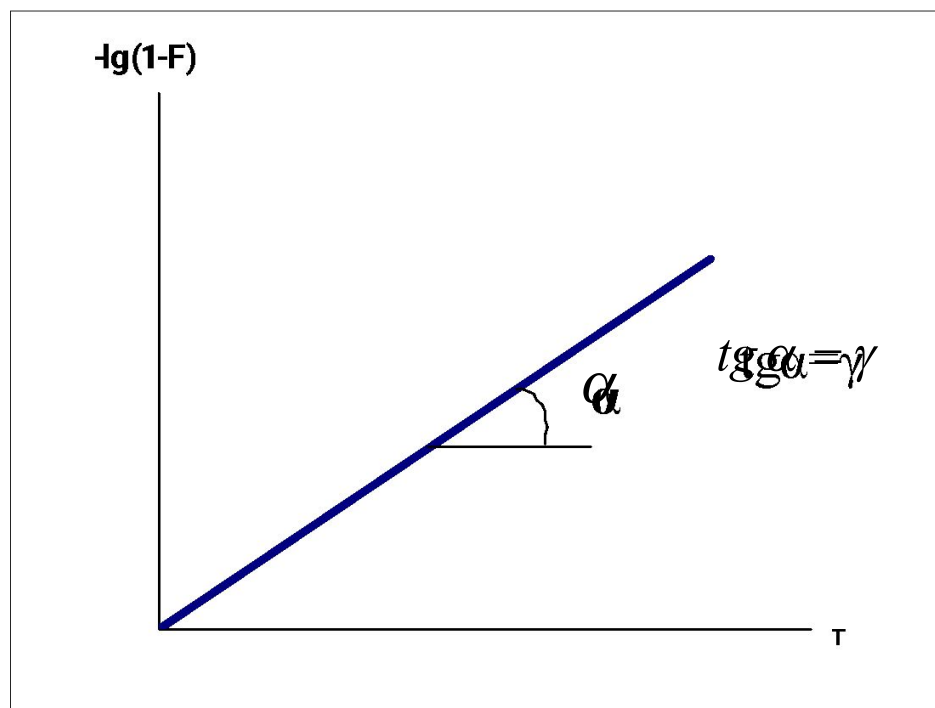
γ - наблюдаемая константа скорости процесса;

βc - константа скорости внешней диффузии.

$\beta c \sim D$ (коэффициент диффузии в жидкости).

βc зависит от

- скорости перемешивания,
- начальной концентрации сорбата в растворе



.Вид кинетической зависимости для внешнедиффузионного и кинетического режимов сорбции.

Внутридиффузионный режим

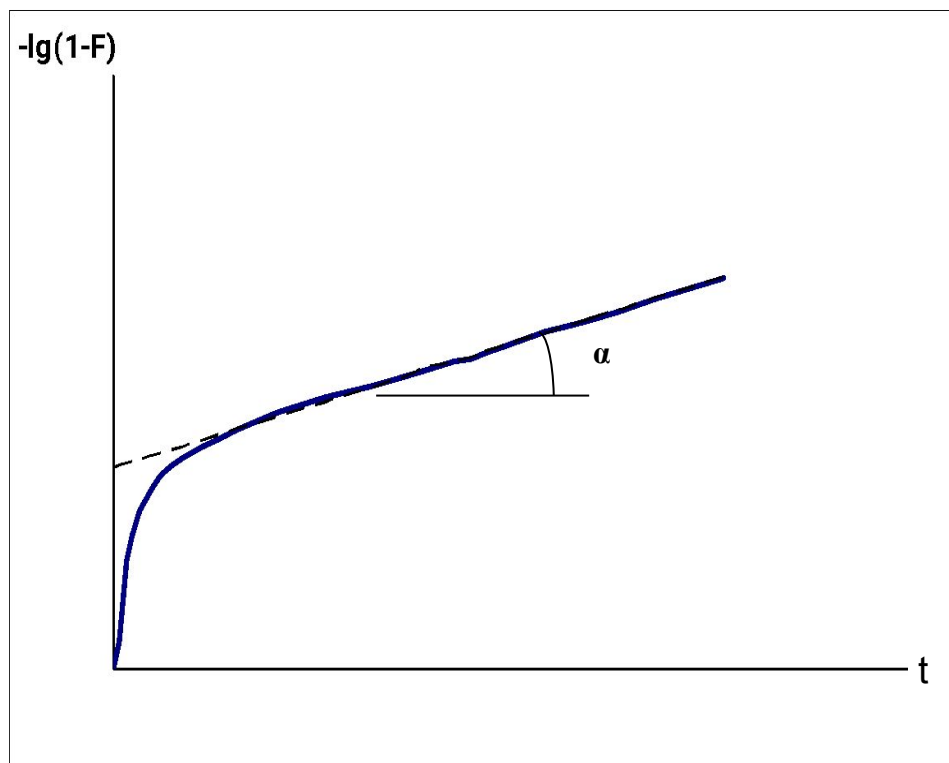
Кинетическая кривая:

$$-\ln(1-F) = A + \gamma \cdot t,$$

где $\gamma \sim \bar{D}$ коэффициенту диффузии в ионите.

Для внутридиффузионной кинетики наблюдают:

- неизменность кинетической кривой при увеличении скорости перемешивания и увеличении концентрации;
- зависимость от размера зерна сорбента;
- влияние прерывания.



Вид кинетической зависимости для внутридиффузионного и смешаннодиффузионного режимов.

Кинетический режим. Энергия активации

При кинетическом режиме лимитирующей стадией является химической реакцией обмена.

Кинетическая кривая: $-\ln(1-F) = \gamma \cdot t$,

где наблюдаемая константа скорости процесса $\gamma = K$ - константе скорости реакции обмена.

Определение кинетического режима может быть сделано на основе анализа изменения наблюдаемой константы скорости процесса от температуры.

Коэффициенты диффузии и константы скорости реакции ионного обмена подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \exp\{-E_a/RT\}.$$

Для ионов в воде или в водных растворах солей энергия активации диффузии $E_a = 6 - 12$ кДж/моль.

Энергия активации диффузии ионов в ионитах

$$E_a = 24 - 40 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия активации в кинетическом режиме $E_a = 80 - 120$ кДж/моль.

Влияние форм состояния радионуклидов на кинетику сорбции

Кинетику межфазового распределения описываем с учетом процессов, происходящих в растворе.

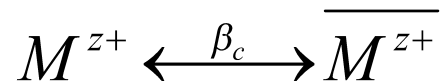
Предполагаем отсутствие внутридиффузионных затруднений.

Метод неограниченного объема можно реализовать в статических или динамических условиях. Основным требованием является $S \rightarrow 0$. В Метод неограниченного объема обычно используют для определения β_c , D и $\overline{D}$

Метод ограниченного объема применяют для выявления влияния форм состояния микрокомпонента в растворе на кинетику. Необходимо извлечение в фазу сорбента примерно на 90-95%.

Сорбция происходит в некотором конкретном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен. В результате сорбции происходит изменение концентрации сорбируемого иона в растворе, но его общая концентрация в системе остается постоянной.

Кинетика сорбции однородного сорбата



$$C_c = \frac{k_d C_0}{1 + k_d \frac{V_c}{V_p}} (1 - e^{-\beta_c (1 + k_d V_c / V_p) t}), \quad \text{при } t \rightarrow \infty \quad C_c = \frac{k_d C_0}{1 + k_d \frac{V_c}{V_p}}$$

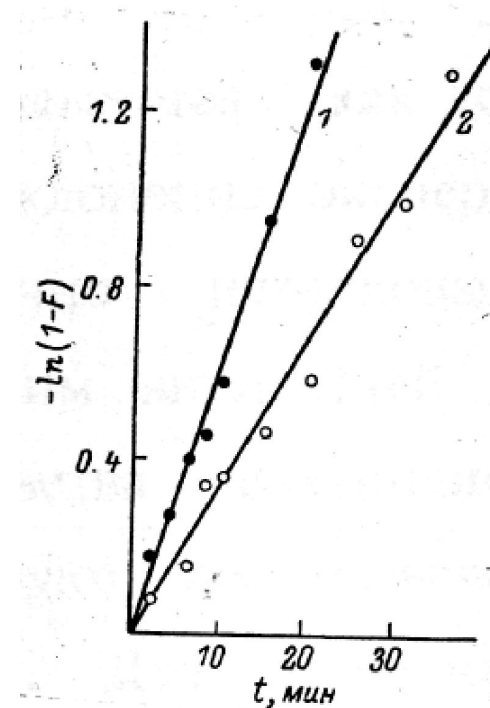
$$\beta_c = AD / (V_c k_d \delta) \quad - \text{константа скорости сорбции.}$$

Принимая во внимание, что $\alpha_p = 1 - S_\infty = (1 + \varepsilon)^{-1}$ - доля сорбата, оставшегося в растворе в равновесных условиях, получим:

$$1 - F = e^{-\beta_c (1 + \varepsilon) t} = e^{-\beta_c t / \alpha_p}$$

Кинетика сорбции цезия. Скорость вращения мешалки, об/мин: 1 – 1130, 2 – 180.

$\ln(1-F) = -(0.078 \pm 0.013)t$, что с учетом $\alpha_p = 0.01$ дает значение $\beta_c = 7.8 \text{ мин}^{-1}$.

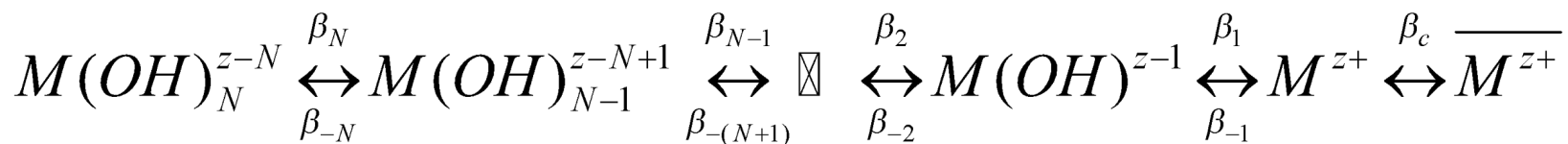


Кинетика сорбции неоднородного сорбата

Допустим, что сорбат в растворе образует моноядерные гидроксокомплексы $M(OH)_i^{z-i}$ или комплексные ионы $M(L^-)_i^{z-i}$.

Примем, что в ионит переходит только катион с максимальным зарядом M^{z+} .

Убыль сорбируемой формы из раствора компенсируется изменением абсолютного содержания всех других форм состояния в соответствии со схемой:



где β_i и β_{-i} - модифицированная константа скорости прямой и обратной реакции, они имеют одинаковую размерность (t^{-1}). По данной схеме накопление в сорбенте формы M^{z+} определяется внешнедиффузионным массопереносом, характеризующимся константой скорости β_c .

Система комплексных форм состояния сорбата лабильна ($\beta_c \ll \beta_i$)

Сорбция идет из квазиравновесного раствора, убыль из раствора формы M^{z+} мгновенно восполняется ($\alpha_i = \text{const}$) за счет перераспределения между формами.

Зависимость степени достижения равновесия от времени:

$$1 - F = 1 - [\overline{M^{z+}}] / [\overline{M^{z+}}]_{\infty} = e^{-\beta_c t / \alpha_p}$$

Таким образом, в случае лабильной связи между различными формами состояния сорбата кинетическая кривая в координатах " $-\ln(1-F)-t$ " исходит из начала координат, на всем ее протяжении линейна с угловым коэффициентом, равным β_c / α_p

Система комплексных форм состояний сорбата инертна ($\beta_c \gg \beta_i$)

При внесении сорбента в систему независимо друг от друга начинается извлечение всех сорбирующихся форм.

Для условий ограниченного объема:
$$C_{ci} = \frac{k_{di} C_{0i}}{1 + \varepsilon_i} (1 - e^{-\beta_{ci}(1+\varepsilon_i)t})$$

Общее содержания примеси в сорбенте :
$$C_{c,общ} = \sum_{i=1}^n C_{ci} = \sum_{i=1}^n \frac{k_{di} C_{0i}}{1 + \varepsilon_i} (1 - e^{-\beta_{ci}(1+\varepsilon_i)t})$$

где n - количество сорбирующихся форм. При $t \rightarrow \infty$
$$C_{c,общ} = \sum_{i=1}^n \frac{k_{di} C_{0i}}{1 + \varepsilon_i}$$

Тогда уравнение кинетики сорбции будет иметь вид

$$1 - F = 1 - C_{c,общ} / C_{c,общ}^{\infty} = \sum \alpha_{ic} e^{-\beta_{ic}(1+\varepsilon_{ic})t}$$

где $\alpha_{ic} = C_{ic}^{\infty} / (C_{c,общ}^{\infty})$ - доля i -ой формы сорбата в сорбенте от общего количества радионуклида в твердой фазе.

Промежуточный случай

Выделим в качестве скорости определяющей стадии диссоциацию координационно насыщенного комплекса $M(\text{OH})_N^{z-N}$.

Константы скорости соотносятся как $\beta_N \ll \beta_c, \beta_i$.

Тогда найденное для этого случая решение будут иметь вид:

$$[\overline{M^{z+}}] = \frac{k_d C_0}{1 + \varepsilon + \sum_{i=1}^N b_i h^{-i}} (1 - e^{-B_2 t}), \quad \text{где} \quad B_2 = \beta_N (1 + \varepsilon + \sum_{i=1}^N b_i h^{-i}) / \varepsilon = \beta_N / S$$

$$1 - F = e^{-\frac{\beta_N t}{S}}$$

Накопление сорбата в сорбенте происходит по экспоненциальному закону со скоростью, определяемой кинетической константой диссоциации комплексного соединения.

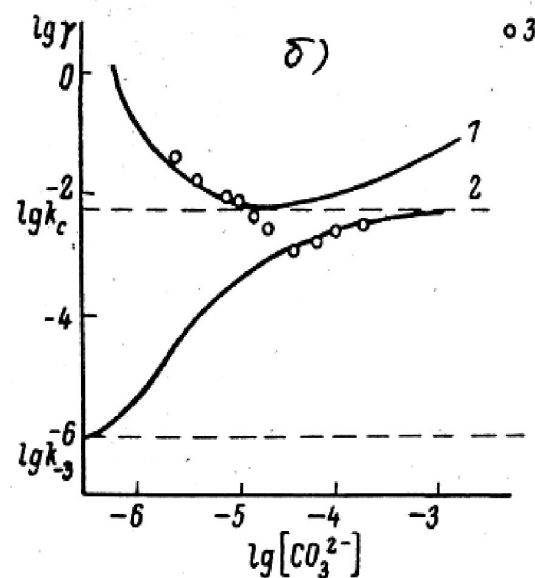
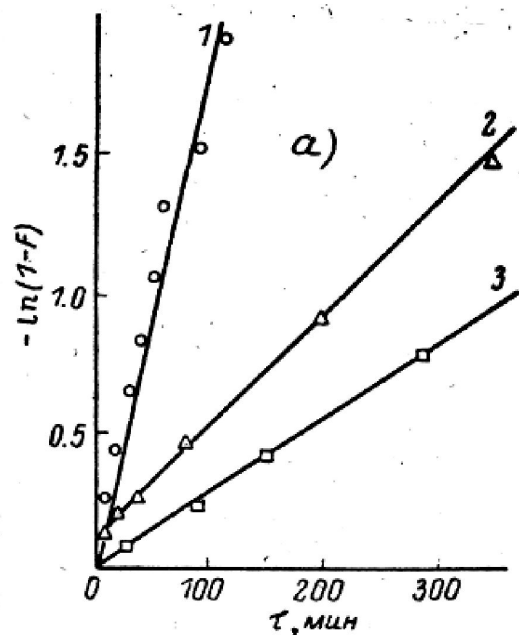
Режим процесса сорбции называется внешнекинетическим.

Внешкинетический режим сорбции

В случае сопоставимости констант скорости диссоциации комплексного соединения и внешней диффузии изотерма кинетики сорбции

$$1 - F = (1 - \alpha_{0N})e^{-\gamma_1 t} + \alpha_{0N}e^{-\gamma_2 t}$$

здесь α_{0N} - доля координационно-насыщенного комплекса в исходном растворе.



Кинетика сорбции урана тонкослойным гидроксидом титана из морской воды:

а) содержание карбонат иона, моль/л: 1 – $3,8 \cdot 10^{-6}$; 2 – $1,6 \cdot 10^{-5}$; 3 – 10^{-4} ;

б) зависимость константы скорости от концентрации карбонат иона: результаты расчета γ_1 (1), γ_2 (2); наблюдаемая константа скорости (3).

Влияние истинноколлоидного состояния сорбата на кинетику сорбции

При внесении в раствор сорбент извлекает истиннорастворенные формы радионуклида в соответствии с законом Генри, концентрация сорбата в истинном растворе уменьшается от величины C_s до переменной величины C_p .

Восполнение нарушенного равновесия в растворе происходит за счет частичного растворения коллоидных частиц, непосредственной сорбции коллоидов сорбентом не происходит.

Процесс растворения коллоидных частиц с уже сформированной первичной структурой явление более медленное, чем внешнедиффузионное торможение.

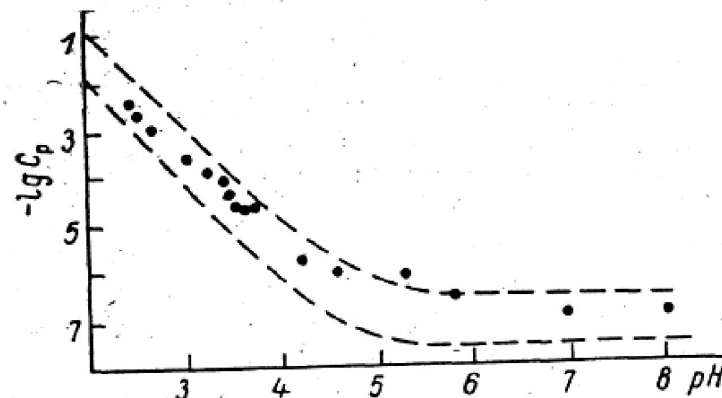
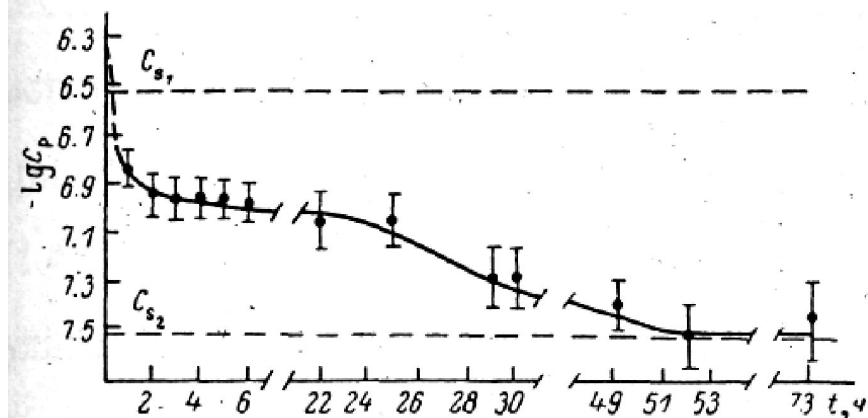
Через некоторый промежуток времени в системе установится стационарный режим ($dC_p/dt=0$), то есть выравнивание потоков перехода в раствор вследствие растворения коллоидных частиц и противоположного процесса извлечения радионуклида из раствора сорбентом.

Следовательно, если кинетику сорбции лимитирует растворение истинного коллоида, то степень сорбции является линейной функцией времени.

$$V_c C_c = V \beta_k C_s t$$

$$S(t) = \beta_k \alpha_s^0 t$$

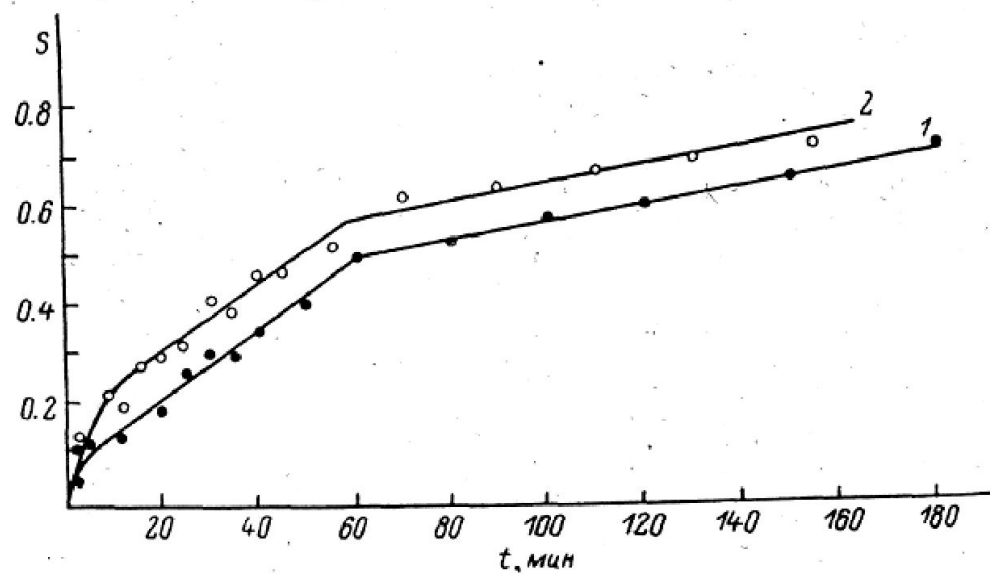
Экспериментальное изучение кинетики сорбции железа из ИМВ



Изменение концентрации истинно растворенных форм железа от времени выдержки имитата морской воды.

Изменение концентрации истинно растворенных форм железа в

Зависимость степени сорбции железа от времени.



Влияние псевдоколлоидного состояния сорбата на кинетику сорбции

Допустим, что между коллоидной и растворенными формами наступило подвижное равновесие: ПКФ $\Leftrightarrow$ ИРФ

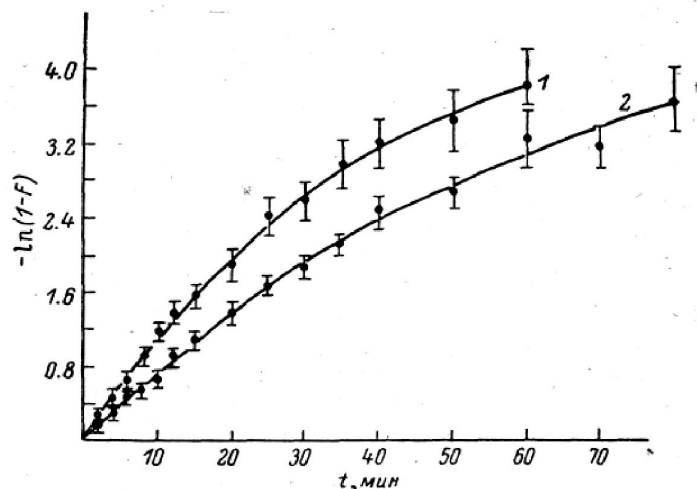
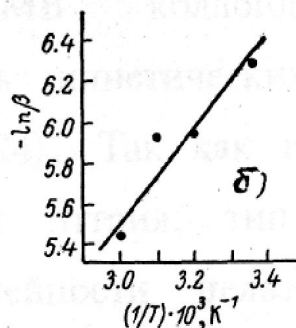
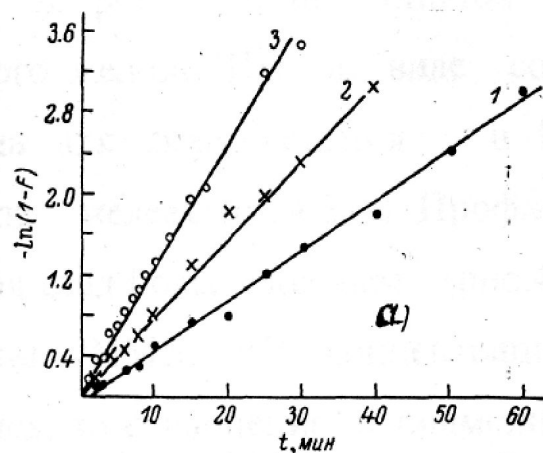
При внесении в такую систему специфичного сорбента начинается сорбция растворенных форм, возникает поток примеси с поверхности коллоидных частиц в раствор и из раствора в сорбент, при этом непосредственной сорбции коллоидов не происходит:
ПКФ ИРФ СФ $\Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow$

$$1 - F = A_1 e^{-\gamma_1 t} + A_2 e^{-\gamma_2 t}$$

На первой стадии накопление примеси в сорбенте идет со скоростью сорбции истинно растворенных форм сорбата.

На второй стадии - со скоростью десорбции примеси из коллоидов

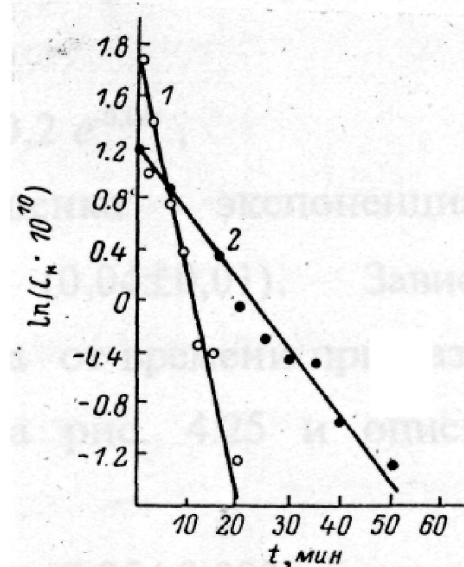
Кинетика сорбции иттрия из ИМВ



Кинетика сорбции иттрия из ИМВ.

а) скорость вращения мешалки,
об./мин: 1 – 180, 2 – 490, 3 – 1130;

б) зависимость константы скорости от
температуры. $E_a = (12 \pm 3)$ кДж/мольК



Изменение концентрации иттрия в
коллоидном состоянии. Скорость вращения
мешалки 490 об./мин, масса сорбента, г: 1 –
0,5; 2 – 0,2.

$$\ln(C_{\text{пк}} \cdot 10^{10}) = (1,1 \pm 0,1) - (0,050 \pm 0,003) t$$

Кинетика сорбции иттрия в присутствии
железа. Скорость вращения мешалки,
об./мин: 1 – 490, 2 – 180.

$$1 - F = 0,6 e^{-0,14t} + 0,2 e^{-0,04t}$$

Кинетика сорбции при одновременном присутствии в растворе ИК и ПК

Неоднородный сорбат представлен псевдоколлоидной формой (ПКФ), истинно коллоидной формой (ИКФ) и истиннорастворенными формами (ИРФ).

Допустим, что скорости растворения ИКФ и убыли ПКФ значительно меньше скорости накопления микрокомпонента сорбентом, следовательно, реализованы условия внешнекинетического режима сорбции:

$$1 - F = \alpha_{ИК}^0 - \beta_{ИК} \alpha_s^0 t + \alpha_{ПК}^0 e^{-\beta_{ПК} t} + \alpha_c^0 e^{-\beta_c (1+\varepsilon) t}$$

Таким образом, накопление микрокомпонента сорбентом происходит в три стадии:

- В силу условия $\beta_c \gg \beta_{ИК} = \beta_{ПК}$ коллектор наиболее быстро извлекает ИРФ.
- Если $\beta_{ИК} = \beta_{ПК}$, в сорбент перераспределяется в основном часть радионуклида, принадлежащая первоначально псевдоколлоидам. Это справедливо благодаря более быстрой убыли экспоненциальной функции по сравнению с линейной.
- Завершение процесса со скоростью растворения ИКФ.

Исследование кинетики сорбции как метод выявления неоднородности сорбата

- При условии лабильной связи между ионодисперсными и псевдоколлоидными формами сорбата изотерма кинетики сорбции в координатах « $-\ln(1-F) - t$ » линейна на всем ее протяжении, в случае истинных коллоидов кинетика сорбции описывается суммой экспонент.
- Кинетика сорбции описывается суммой экспонент не только в случае смешаннодиффузионного режима сорбции, но и может быть обусловлена инертностью системы форм состояния химически неоднородного сорбата.

Исследование кинетики сорбции как метод выявления неоднородности сорбата

■ Внешнекинетический режим может быть обусловлен различными формами сорбата в растворе. Поэтому для идентификации внешнекинетического режима необходимо создание модели кинетики сорбции, включающей перераспределение сорбата между несорбирующими и сорбирующими формами. Вид кинетических зависимостей и значения наблюдаемой скорости процесса следует рассматривать как функцию отклика на изменение форм состояния микрокомпонента в растворе, создаваемое экспериментально.

Выводы

Проанализированы основные кинетические режимы сорбции.

Показано, что сорбция моносортного или лабильного сорбата-микрокомпонента осуществляется в внешнедиффузионном режиме.

Дано понятие внешнедиффузионного режима кинетики сорбции.

Показано, что вид кинетической кривой, свойственный внутри- или смешаннодиффузионному режиму, а также ускорение сорбции после повторного объединения фаз является доказательством внутريدиффузионного режима сорбции только в том случае, если независимыми экспериментами либо установлена химическая однородность сорбата ($\alpha_i=1$), либо показано, что скорость превращения одних форм сорбата в другие существенно выше скорости сорбции.

Выводы

Проанализированы кинетические зависимости в случае истинно и псевдо коллоидного коллоидного состояния сорбата.

Показано, что в случае инертной связи между формами кинетическая кривая описывается суммой экспонент.

Параметры этой зависимости включают доленое распределение по формам состояния сорбата, а также константы скорости отдельных стадий процесса сорбции.

Для идентификации внешнекинетического режима необходимо создание модели кинетики сорбции, включающей перераспределение сорбата между несорбирующими и сорбирующими формами.

Вид кинетических зависимостей и значения наблюдаемой скорости процесса следует рассматривать как функцию отклика на изменение форм состояния микрокомпонента в растворе, создаваемое экспериментально.

Библиографический список

Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена/
Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. Л.: Химия. 1970. 336
с.

Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции.
Кинетика и макрокинетика/ А.Я. Розовский. М.:
Наука. 1980 . 324 с.

Несмеянов А.Н. Радиохимия/ А.Н. Несмеянов. М.:
Химия, 1979. 559с.