

文章编号:0253-9950(2001)02-0108-06

亚铁氰化钛钾离子交换反应动力学

徐世平,姜长印,宋崇立

(清华大学 核能技术设计研究院,北京 102201)

摘要:测定了亚铁氰化钛钾(KTiFC)交换剂的比表面积、孔隙率及颗粒内部孔径的分布规律,并测定了硝酸铯酸性溶液中铯的分配比,建立了有限浴条件下 KTiFC 离子交换反应动力学模型。计算结果表明,交换反应主要发生在交换剂颗粒外层,反应可以近似认为层进机理控制模型。该离子交换动力学模型与实验数据符合较好。

关键词:铯;亚铁氰化钛钾(KTiFC);离子交换;动力学

中图分类号: O614.115; O643.1 **文献标识码:** A

文献[1,2]报道了除铯无机离子交换剂 KTiFC 的制备、铯交换机理及性能,研究结果表明,KTiFC 具有机械性能好,适于柱操作;对铯的选择性好,交换容量高;耐辐照,在酸性高放废液中性能稳定等优点。文献[3,4]将 KTiFC 用于从模拟高放废液中去除 Cs 的冷实验和从真实中国高放废液中去除¹³⁷Cs 的热实验,试验应用表明 KTiFC 极有希望用于从高盐量的酸性高放废液中去除铯,但对 KTiFC 的交换动力学未进行深入的研究。

1965 年, Helfferich^[5]首先提出离子交换反应的层进机理,1974 年, Dana 等^[6]在用酸洗脱阳离子交换树脂上的铜氨配合离子时观察到了明确的动边界。文献[7,8]也认为,动边界模型适合于某些离子交换反应。Edward 等^[9]研究了亚铁氰化铜钾离子交换反应动力学,表明层进反应机理适合于 Cs⁺-K⁺ 离子交换反应。本文便是要在这些研究的基础上,推导出有限浴条件下 KTiFC 离子交换动力学模型,并对所得方程求数值解。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

亚铁氰化钛钾(KTiFC)交换剂,按文献[1]方法制备;CsNO₃,AR,上海试剂一厂生产。日立 180-80 型塞曼原子吸收光谱仪、日立 X-650 型扫描电镜,日本 HITACHI 公司产品;AS-AP2400 型自动物理吸附仪,美国麦克仪器公司产品。

收稿日期:2000-10-25; 修订日期:2001-02-05

作者简介:徐世平(1968-),男,浙江开化人,助研,硕士,化学工程专业

1.2 实验方法

离子交换反应平衡曲线的测定:在带磨口的锥形瓶中,加入一定量的 KTiFC 颗粒,然后加入一定体积及浓度的 CsNO_3 溶液,恒温振荡,测定不同时刻料液中 Cs^+ 的浓度。达到平衡时的容量即为交换剂的平衡交换容量 Q_{eq} 。 t 时刻每克交换剂吸附 Cs^+ 的量, q_t (mmol/g) 的计算公式为:

$$q_t = (c_0 - c) \cdot V / m。$$

式中, c_0 为溶液中 Cs^+ 的初始浓度, mol/L; V 为溶液体积, mL; c 为平衡时溶液中 Cs^+ 的浓度, mol/L; m 为样品质量, g。

2 结果和讨论

2.1 KTiFC 交换剂性质

2.1.1 KTiFC 的密度、比表面积、孔径 KTiFC 为棕黑色球形颗粒,用统计方法测得其平均粒径为 0.29 mm,球密度为 2.7 g/cm^3 ,自动物理吸附仪测得比表面积为 $14 \text{ m}^2/\text{g}$,电子显微镜测定交换剂内部孔径(ϕ)分布: $\phi > 1.0 \mu\text{m}$ 占 10.2%, $0.1 \mu\text{m} < \phi < 1.0 \mu\text{m}$ 占 84.2%, $\phi < 0.1 \mu\text{m}$ 占 5.2%,交换剂的孔隙率为 50%。可见用溶胶-凝胶法制备的 KTiFC 交换剂具有较大的孔径和比表面积。

2.1.2 分配比的测定 在盛有 50 mg KTiFC 的锥形瓶中加入 2.5, 3.75, 5.0, 7.5, 10.0 mmol/L CsNO_3 溶液(硝酸浓度均为 0.5 mol/L)各 20 mL,测定平衡时溶液中的 Cs^+ 浓度 $c(\text{Cs}^+)_{(l)}$,则 $c(\text{Cs}^+)_{(s)} = c(\text{Cs}^+)_{(0)} - c(\text{Cs}^+)_{(l)}$,按下式计算分配比:

$$D = c(\text{Cs}^+)_{(s)} / c(\text{Cs}^+)_{(l)}。 \quad (1)$$

式中, D 为分配比, mL/g; $c(\text{Cs}^+)_{(s)}$ 为平衡时交换剂中的 Cs^+ 浓度, mol/g; $c(\text{Cs}^+)_{(l)}$ 为平衡时溶液中 Cs^+ 浓度, mol/mL。分配比 D 随溶液中 $c(\text{Cs}^+)_{(l)}$ 变化示于图 1。从图 1 看出,分配比随溶液中 Cs^+ 浓度的增大而减少。经拟合得到 $c(\text{Cs}^+)_{(l)}$ 与分配比 D 的关系式为: $D = 2.6315 c^{-0.8787}(\text{Cs}^+)_{(l)}$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。

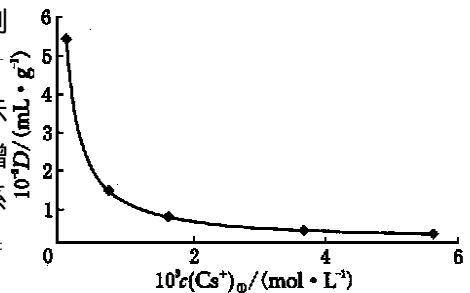


图 1 溶液中铯浓度与分配比的关系

Fig. 1 Distribution ratio vs concentration of cesium in the solution

2.2 理论推导

KTiFC 的比表面积和孔隙率都很大,大部分颗粒内部孔径为 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$,比铯离子半径大许多,且 Cs^+ 在交换剂颗粒致密层内扩散比在液相中扩散慢许多。因此可以假定铯与 KTiFC 的交换反应,仅发生在交换剂内部孔道表面而致密层内的离子不参与交换反应。从球形和被粉碎的 KTiFC 交换剂的离子交换反应平衡曲线看^[2],交换反应速度是很快的。从交换剂颗粒度和反应温度对离子交换反应速度的影响^[2],又可以认为当搅拌速度较大时,离子交换反应主要受粒扩散控制。因此可以作如下假设:

- (1) 球形交换剂体积或粒径不变。
- (2) 交换剂颗粒分为两相(液相和固相),在交换过程中两相位置相对固定,即液相不发生

循环或移动。

(3) 交换速度为球内扩散控制。溶液主体和球外表面边界层阻力忽略。

(4) 交换反应速度很快, Cs⁺ 与可交换离子进行交换的时间忽略。

(5) 交换反应主要发生在颗粒的表面(外表面以及孔道的内表面)层, 固相内层不参与交换反应。

为了处理方便, 可将单个 KTiFC 颗粒内部结构理想化, 如图 2 所示。取微元如图 3 所示。

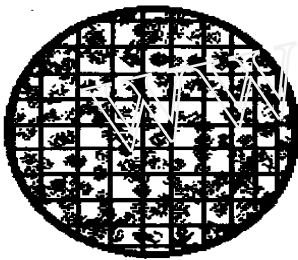


图 2 交换剂颗粒

Fig. 2 Profile of KTiFC granule

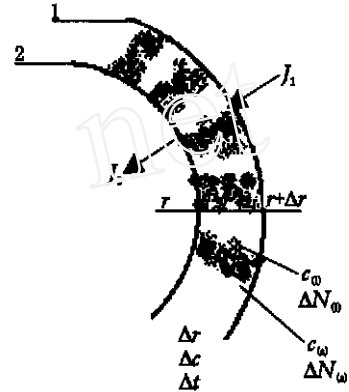


图 3 微元扩散示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the diffusion process through the finite area

图 3 中, $c_{(s)}$ 、 $c_{(l)}$ 分别为交换剂颗粒内部固相和液相中 Cs⁺ 浓度, 由于存在浓度梯度, Cs⁺ 不断向交换剂颗粒内层扩散, 并与固相中的 K⁺ 离子发生交换反应。在 t 时间、 r 到 $r + \Delta r$ 微元内, 固相溶质增加量为 $N_{(s)}$, 液相溶质增量为 $N_{(l)}$, 边界 1 上溶质通量为 J_1 , 边界 2 上溶质通量为 J_2 , 根据质量守恒定律, 有:

$$N_{(s)} + N_{(l)} = J_1 - J_2 \quad (2)$$

由 Fick 第一定律, 可得:

$$J_1 = D_L \times 4 \times (r + \Delta r)^2 \times \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r+\Delta r} \times t; \quad (3)$$

$$J_2 = D_L \times 4 \times r^2 \times \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_r \times t. \quad (4)$$

式中, D_L 为 Cs⁺ 扩散系数, cm²/s; ϵ 为孔隙率。液相中溶质增加量为:

$$N_{(l)} = 4 \times \epsilon \times r^2 \times \Delta r \times \Delta c. \quad (5)$$

假设溶液与固相溶质始终保持平衡, 则

$$N_{(s)} = 4 \times (1 - \epsilon) \times r^2 \times \Delta r \times \Delta c. \quad (6)$$

由式 (2), (3), (4), (5), (6) 得方程:

$$\frac{4 \times (1 - \epsilon) \times D \times \Delta c}{t} = D_L \times 4 \times \frac{1}{r^2} \times \frac{(r^2 \times \frac{\partial c}{\partial r})}{r}, \quad (7)$$

$$t \frac{\partial c}{\partial t} = r \frac{\partial c}{\partial r} \Rightarrow c \frac{\partial c}{\partial c};$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} + D \times (1 - \dots) \frac{\partial c}{\partial r} = D_L \times \dots \times \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \times \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (8)$$

由前面的假设,知道边界条件为:

$$\begin{cases} r = R, c = c_t; \\ r = 0, \frac{\partial c}{\partial r} = 0; \\ t = 0, c_t = c_0, c_{(1)} = 0. \end{cases} \quad (9)$$

式中, R 为交换剂颗粒半径, mm; c_t 为 t 时刻溶液中 Cs^+ 浓度, mol/L; c_0 为溶液中初始 Cs^+ 浓度, mol/L。将方程(8)无因次化,并令:

$$x = \frac{r}{R}, u = \frac{c}{c_0}, l = \frac{D_L \times t}{R^2}。$$

代入(8)式,化简得离子交换反应的微分方程式为:

$$\left[1 + \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \times D \right] \frac{\partial u}{\partial l} = \frac{1}{x^2} \times \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (10)$$

则(9)式边界条件相应变为:

$$\begin{cases} x = 1, u = \frac{c_t}{c_0}; \\ x = 0, \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \\ t = 0, u_t = 1, u_L = 0. \end{cases} \quad (11)$$

2.3 计算结果和分析

用差分法求方程(10)数值解。 $c_0 = 0.01$ mol/L, 溶液体积为 40 mL, 交换剂质量为 100 mg, $\beta = 0.5$, $R = 0.146$ mm 时, 取不同的 D_L 进行计算, 发现当扩散系数 $D_L = 1.1 \times 10^{-6}$ cm^2/s 时, 计算可得到交换剂颗粒内部固相浓度和液相浓度与初始浓度的比值随时间的变化关系并示于图 4, 5。由图 4, 5 可见, 随时间增加, Cs^+ 离子逐渐向交换剂内部扩散, 内部浓度逐渐增加, 外部浓度逐渐减少, 但内层 ($r/R = 0 \sim 0.4$ 处) Cs^+ 扩散进去很少, Cs^+ 离子浓度还是很低, 几乎为零。

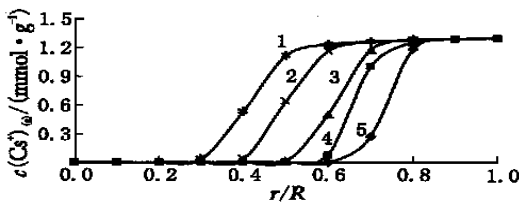


图 4 离子交换各时刻交换剂颗粒内部固相浓度

Fig. 4 Plot of the concentration of cesium in the solid phase vs r/R

t : 1 — 360 min, 2 — 240 min, 3 — 120 min, 4 — 80 min, 5 — 40 min

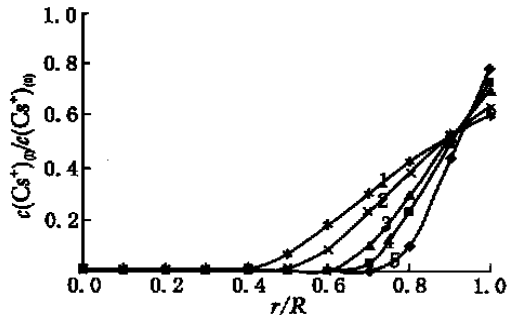


图 5 离子交换各时刻交换剂颗粒内部液相浓度与初始浓度的比值

Fig. 5 Plot of $c(Cs^+)_{(l)} / c(Cs^+)_{(0)}$ vs r/R

t : 1 — 360 min, 2 — 240 min, 3 — 120 min, 4 — 80 min, 5 — 40 min

取两份 40 mL 0.01 mol/L CsNO₃-0.5 mol/L HNO₃ 溶液,各加入 KTiFC 交换剂 100 mg,其中一份加入的是干交换剂,另一份交换剂经过 0.1 mol/L HNO₃ 溶液浸泡 24 h,测定各时刻的交换量。模型计算所得交换量与实验值均示于图 6。由图 6 可见,计算值介于两种实验条件之间,相比之下计算值更接近于经过硝酸浸泡 24 h 的交换剂所取得的实验结果。

从有限浴中 KTiFC 与铯交换反应动力学模型计算结果可以看出,该动力学模型与实验数据符合较好;交换反应主要发生在交换剂颗粒外层,而靠在球心部分固体吸附铯量很少;交换反应也可以近似为层进机理控制模型;并由该模型还可以得到铯离子在 KTiFC 交换剂颗粒内部溶液中的扩散系数为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

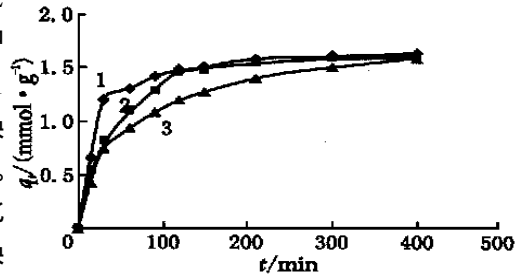


图 6 实验值与计算值的比较

Fig. 6 Comparison between the calculated and experimental values

1——实验值,交换剂用 0.1 mol/L HNO₃ 浸泡 24 h 后使用(the experimental value, used after KTiFC is soaked for 24 h by 0.1 mol/L HNO₃ solution); 2——计算曲线(the calculated curve); 3——实验值,干交换剂直接使用(the experimental value, dry KTiFC is directly used)

3 结 论

(1) 用溶液-凝胶法制备的 KTiFC 交换剂具有较大的孔径、比表面积及孔隙率。在 0.5 mol/L HNO₃ 的硝酸铯溶液中 Cs⁺ 浓度与分配关系为: $D = 2.6315c^{-0.8787}(Cs^+)_{(0)}$ 。

(2) 建立了在有限浴中 KTiFC 与铯交换反应动力学模型,计算结果表明,交换反应主要发生在交换剂颗粒外层,而靠在球心部分固体吸附铯量很少;该动力学模型与实验数据符合较好。

(3) 由该模型还可以得到铯离子在 KTiFC 交换剂颗粒内部溶液中的扩散系数为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

参考文献:

- [1] 徐世平,姜长印,宋崇立. 亚铁氰化钛钾的制备和性能研究[J]. 核化学与放射化学,1997,19(2):34.
- [2] 徐世平,姜长印,宋崇立. 亚铁氰化钛钾对铯交换机理的研究[J]. 核化学与放射化学,1996,17(2):111.
- [3] 孙永霞,宋崇立. 亚铁氰化钛钾从模拟高放废液中去除 Cs⁺ 冷实验[J]. 核化学与放射化学,1996,18(2):100.
- [4] SONG Chong-li, XU Shi-ping, SUN Yong-xia. Separation of Cesium From Highly Saline HLLW With Potassium Titanium Hexacyanoferrate[R]: NRC4. Stmalo France: Institut de Physique Nucleaire,1996. OP-8.
- [5] HELFFERICH F G. Ion Exchange Kinetics V. Ion Exchange Accompanied by Reactions[J]. J Phys Chem, 1965,69(4):1178.
- [6] DANA P R, WHELOCK T D. Kinetics of A Moving Boundary Ion Exchange Process[J]. Ind Eng Chem Fundam,1974,13(1):20.
- [7] SCHMUCKLER G, NATIV M, GOLDSTEIN S. Ion Exchange Kinetics[A]. In: STREAT M ed. Theory and Practice of Ion Exchange[C]. London: Society of Chemical Industry,1976. 17.

- [8] NATIV M, GOLDSTEIN S, SCHMUCKLER G. Kinetics of Ion Exchange Processes Accompanied by Chemical Reactions[J]. J Inorg Nucl Chem, 1975, 37(9): 1951.
- [9] EDWARD F, LEE T, MICHAEL Streat. Sorption of Cesium by Complex Hexacyanoferrates[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1983, 33A: 87~96.

ION EXCHANGE KINETICS OF THE POTASSIUM TITANIUM HEXACYANOFERRATE

XU Shi-ping, JIANG Chang-yin, SONG Chong-li

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The specific surface, porosity and the pore size distribution of potassium titanium hexacyanoferrate are determined. The distribution ratio in the CsNO_3 acidic solution is investigated. The mathematical model for ion exchange kinetics in the solution of finite volume has been established. The calculated results show that ion exchange reaction mainly occurs in the outer film of KTiFC. The ion exchange process is regarded as a shell progress reaction. The experimental results are in good agreement with the calculated values.

Key words: cesium; KTiFC; ion exchange; kinetics

(上接第 91 页, continued from page 91)

EXTRACTION OF $\text{U}(\text{IV})$, $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Sr}(\text{II})$ AND $\text{Fe}(\text{III})$ WITH AMIDE COMPOUNDS

ZHANG Rong-suo, CHEN Wenjun, HUANG Zhong-liang, WU Bin, HUANG Furun

(The Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064, China)

Abstract: The extraction of $\text{U}(\text{IV})$, $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Sr}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ with PA (amide podand) and N503 (bis(1-methylheptyl) acetoamide) as extractants from nitric acid solutions has been studied. The results show that $\text{U}(\text{IV})$, $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Sr}(\text{II})$ can be extracted with PA, but N503 can only extract $\text{U}(\text{IV})$. Either PA or N503 can not extract $\text{Fe}(\text{III})$ from nitric acid solution.

Key words: amide compounds; extraction; $\text{U}(\text{IV})$; $\text{Eu}(\text{III})$; $\text{Sr}(\text{II})$; $\text{Fe}(\text{III})$