

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА
В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ ИОНИТ—РАСТВОР

И. А. ТИХОМИРОВ, А. П. ВЕРГУН, В. В. ЛАРИОНОВ, В. Т. ДОРОНИН

(Представлена объединенным научным семинаром кафедр 21 и 23
физико-технического факультета)

Реакцию изотопного обмена в системе жидкий ионит-раствор можно записать в следующем виде:



где A и B — обменивающиеся ионы, R — фаза ионита, S — фаза раствора. Концентрационная константа равновесия указанной реакции

$$K = [A_S][B_R] / [A_R][B_S]$$

$[A_R]$, $[B_R]$, $[A_S]$, $[B_S]$ — концентрации ионов A и B , соответственно, в ионите и растворе.

Можно выделить три вида кинетики изотопного обмена в системе жидкий ионит-раствор:

а) определяющим является процесс установления равновесия на границе фаз, т. е. скорость диффузии обменивающихся ионов в фазах велика;

б) скорость диффузии ионов в фазах мала, а установление равновесия на границе фаз протекает быстро;

в) наиболее медленным является непосредственно процесс химической реакции.

Рассмотрим каждый процесс отдельно.

а. Скорость обменного процесса между фазами будет определяться изменением содержания выделяемого изотопического иона в жидком ионите или растворе. Изотопная концентрация изменяется в результате переноса выделяемого изотопа из раствора в ионит или наоборот.

Пусть имеем фазы ионита и раствора, приведенные в соприкосновение. N — общая концентрация ионов; C_1 и C_2 — концентрации выделяемого изотопического иона в фазе ионита и раствора, соответственно. Количество выделяемых изотопических ионов, переносимое из раствора в жидкий ионит, будет пропорционально количеству легкого изотопа в растворе $N_2 C_2$ и количеству тяжелого изотопа в ионите $N_1(1 - C_1)$. Следовательно,

$$\Phi_{2 \rightarrow 1} = k_1 \cdot N_2 C_2 N_1 (1 - C_1), \quad (1)$$

где k_1 — константа пропорциональности.

Для обратного процесса переноса аналогично

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = k_2 N_1 C_1 N_2 (1 - C_2). \quad (2)$$

Общий поток выделяемого изотопического иона будет определяться разностью этих двух потоков, т. е.

$$\Phi = \Phi_{2 \rightarrow 1} - \Phi_{1 \rightarrow 2}. \quad (3)$$

Подставим выражения для $\Phi_{2 \rightarrow 1}$ и $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ в уравнение (3):

$$\Phi = k_2 N_1 N_2 \left[\frac{k_1}{k_2} (1 - C_1) C_2 - C_1 (1 - C_2) \right]. \quad (4)$$

Величина k_1/k_2 равняется константе равновесия обменного взаимодействия или же равна в стационарном случае коэффициенту разделения α .

Обозначив $k_2 N_1 N_2 = K$, получим из уравнения (4), с учетом вышесказанного,

$$\Phi = K [\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)]. \quad (5)$$

б. Кинетика изотопного обмена определяется главным образом диффузией изотопических ионов в фазе ионита и раствора. Величину потока (Φ) выделяемого изотопа можно оценить по закону Фика [1]:

$$\Phi = -D_1 N_1 \cdot \frac{dC_1}{dx} = D_2 N_2 \cdot \frac{dC_2}{dx}, \quad (6)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии в фазе ионита и раствора.

Пусть имеем слой ионита толщиной d_1 и слой раствора d_2 . Концентрации на границе раздела фаз обозначим, соответственно, C_1^0 и C_2^0 в фазе ионита и раствора.

Тогда изменение концентрации запишется:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_1}{dx} &= \frac{C_1 - C_1^0}{d_1} \\ \frac{dC_2}{dx} &= \frac{C_2 - C_2^0}{d_2} \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

С учетом ранее приведенных выражений уравнение (7) перепишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} \Phi \frac{d_1}{D_1 N_1} &= C_1^0 - C_1 \\ \Phi \frac{d_2}{D_2 N_2} &= C_2 - C_2^0 \end{aligned} \right\}. \quad (8)$$

Сложим эти уравнения

$$\Phi \left(\frac{d_1}{D_1 N_1} + \frac{d_2}{D_2 N_2} \right) = (C_1^0 - C_2^0) - (C_2 - C_1).$$

Приведем выражение для коэффициента разделения

$$\alpha = \frac{C_1^0 (1 - C_2^0)}{(1 - C_1^0) \cdot C_2^0} \quad \text{при } C_1^0 \cdot C_2^0 = 0. \quad (9)$$

$$C_1^0 - C_2^0 \simeq (\alpha - 1) C_2 (1 - C_1) \simeq \Delta C, \quad (10)$$

где ΔC — максимальная разность изотопических концентраций между фазами.

В конечном итоге после подстановки выражений (10) в (9) и проведения преобразования получим

$$\Phi = \frac{1}{\frac{d_1}{D_1 N_1} + \frac{d_2}{D_2 N_2}} [\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)]. \quad (11)$$

Сравнивая выражения (5) и (11), заключаем, что они отличаются только значениями констант. В общем случае, когда присутствуют оба вида кинетики, выражение можно записать в виде

$$\Phi = \gamma_0 [\varepsilon C_2 (1 - C_1) - (C_1 - C_2)], \quad (12)$$

где γ_0 — плотность обменного потока выделяемого изотопического иона.

в. Определяющей стадией является химическая реакция. В этом случае, как показано в работе [1], перенос выделяемого изотопического иона может быть определен выражением

$$\Phi = K' [\varepsilon C_2 (1 - C_1) + (C_1 - C_2)]. \quad (13)$$

Как видно, оно несколько отличается от выражения (11).

В зависимости от условий эксперимента один из рассмотренных процессов при изотопном обмене в системе жидкий ионит — раствор будет наиболее медленным по сравнению с другими процессами. Кинетика изотопного обмена в рассматриваемых условиях и будет характеризоваться этим видом процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Гельферих. Иониты. М., ИЛ, 1962.
2. А. М. Розен. Теория разделения изотопов в колонках. Атомиздат, 1960.