

этого, более заметным влиянием НС на упорядоченность физической сетки, обусловливающей прочностные свойства ПК–ПДМС.

Таким образом, изменение параметров НС связано с условиями протекания гетерогенных побочных реакций гидролиза при синтезе ПК–ПДМС, а их величина зависит от реакционной способности реагентов и от состава блок-сополимеров, причем факторы, приводящие к повышению НС способствуют снижению молекулярной массы ПК–ПДМС. Для ПК–ПДМС с ростом длин блоков, когда микросегрегация системы увеличивается, наблюдается закономерное влияние НС на изменение прочностных свойств блок-сополимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л., 1988. 247 с.
2. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
3. Райгородский И. М., Листвойб Г. И., Киреев В. В., Копылов В. М., Гольдберг Э. Ш., Бредина Е. В., Бронштейн Б. Ю., Сункович Г. В., Школьник М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4.
4. Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
5. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Савин В. А., Макарова Л. И., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
6. Венои H., Grubisic Z., Retz P., Decker D., Zilliox I. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1966. V. 63. № 11/12. Р. 1507.
7. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Нариньян Ц. А., Жданова В. В., Аршава Б. М., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1156.
8. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1330.
9. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.
10. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 230.
11. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. 263 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
28.06.89

УДК 541(64+127+183,12)

© 1990 г. А. Я. Полищук, Л. А. Зимина, А. Л. Иорданский,  
Г. Е. Заиков, Т. Г. Ханларов, Н. С. Халирова,  
Д. Г. Гамбаров

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ УРАНИЛ-ИОНОВ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

На основе экспериментальных данных о кинетике сорбции уранил-ионов карбоксилсодержащими сополимерами малеинового ангидрида предложена математическая модель диффузионно-сорбционного процесса. Модель учитывает перенос ионов в пограничном слое и последующую сорбцию на поверхности гранул сорбента и позволяет определить физико-химические параметры указанных стадий процесса.

Урановая промышленность — одна из основных отраслей горно-металлургической промышленности, где важнейшей стадией производственного цикла является сорбционное извлечение металла [1]. Эксплуатационные свойства применяемых в этом процессе сорбентов определяются их равновесными и кинетическими характеристиками. Исследование кинетических закономерностей процесса сорбции дает возможность выяснить его механизм, что в перспективе позволяет быстрее и эффективнее вести извле-

### Характеристики использованных сорбентов

| Сорбент       | Радиус сорбента, мм | Плотность сорбента, г/мл | Сорбционная емкость по урану, мг/г | Количество групп COOH на 1 г сорбента, мэкв/г |
|---------------|---------------------|--------------------------|------------------------------------|---|
| Хелатон I-Ф   | 0,5                 | 1,4509                   | 400                                | 9,41  |
| Хелатон II-Ф  | 1,5                 | 1,3967                   | 425                                | 8,64  |
| Хелатон III-Ф | 0,85                | 1,5835                   | 460                                | 8,80  |

чение урана. Известно, что скорость ионообменных процессов определяется физико-химическими параметрами межфазного массопереноса [2]. В зависимости от природы сорбента, металла и внешних условий лимитирующей стадией сорбционного извлечения урана могут быть внешнедиффузионный, внутреннедиффузионный или кинетический процессы [3–6].

Как известно, для избирательного поглощения урана из растворов широко используются карбоксилсодержащие сорбенты [7]. Однако механизм и кинетика процесса сорбции уранил-ионов этими сорбентами практически не исследовалась. Исходя из изложенного, цель настоящей работы — экспериментальное и теоретическое исследование основных закономерностей сорбции урана карбоксилсодержащими сополимерами винилацетата и малеинового ангидрида (Хелатон I-Ф, Хелатон II-Ф, Хелатон III-Ф), имеющими гелевую некристаллическую структуру и отличающимися содержанием групп COOH в сорбенте.

Основные характеристики использованных сорбентов представлены в таблице. Сорбцию уранил-ионов проводили при 20°, pH=5,5 в термостате с точностью 0,5°. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема [8]. Объем отбираемых проб составлял не более 5% от общего объема. Концентрацию уранил-ионов определяли спектрофотометрическим методом с помощью реактива Арсеназо-III [9]. Исходная концентрация уранил-ионов составляла в сорбционном эксперименте 200 мкг/мл, объем раствора 500 мл, масса сорбентов 250 мг. Скорость перемешивания варьировали от 0 до 280 об/мин.

Основываясь на современных представлениях о взаимодействии уранил-ионов с материалами, содержащими хелатные группы [8], предположили, что в нашем случае сорбция  $UO^{+2}$  исследуемыми полимерами включает следующие стадии: 1) перенос ионов из зоны с постоянной от координат концентрацией (зона перемешивания) через диффузионный слой толщиной  $\delta$  к сорбенту; 2) химическое взаимодействие ионов с сорбентом.

Исходя из данных эксперимента (рис. 1), указывающих на линейный (не диффузионный) характер сорбции, мы пренебрегли процессом диффузии внутри сорбента.

В целом перенос уранил-ионов в системе, содержащей сорбент, с последующей химической реакцией описывается уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} D \frac{\partial c}{\partial r}, \quad R < r < R + \delta \quad (1)$$

с краевыми условиями

$$-\frac{d\bar{c}}{dt} = D \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r = R + \delta \\ c = \bar{c}, \quad r = R + \delta \quad (2)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{dc_a}{dt}, \quad r = R$$

$$\frac{dc_a}{dt} = k_i (c_a^{(0)} - c_a) c(0),$$

где  $\bar{c}$ ,  $c$  — концентрация уранил-ионов в «зоне перемешивания» и диффу-

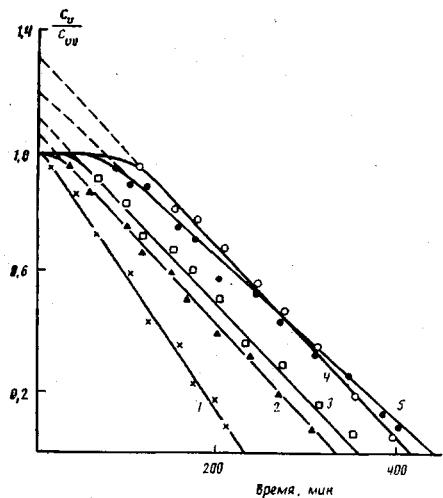


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции уранил-ионов материалом Хелатон I-Φ.  $\delta/L = 0,32$  (1); 0,2 (2); 0,16 (3); 0,06 (4) и 0,02 (5)

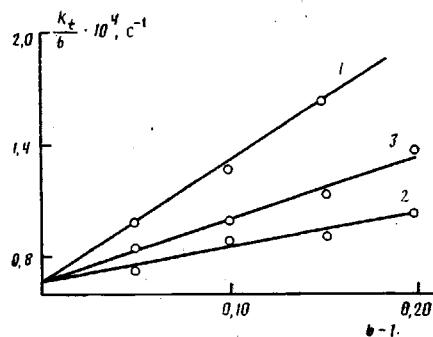


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость кинетических параметров сорбции уранил-ионов от приведенной толщины диффузионного слоя: 1 – Хелатон I-Φ, 2 – Хелатон II-Φ, 3 – Хелатон III-Φ

зационном слое соответственно;  $L$  – характеристический линейный размер «зоны перемешивания» (предполагается, что  $L$  является постоянной величиной, характеризующей среднее расстояние между гранулами сорбента в суспензии;  $D$  – коэффициент диффузии в диффузионном слое;  $c_a$ ,  $c_a^\infty$  – текущая и предельная поверхностные концентрации сорбированных уранил-ионов;  $c(0)$  – концентрация уранил-ионов на границе воды – сорбент (отметим, что если сорбция идет не только на поверхности, но и в объеме полимера, то при сделанных предположениях о быстрой внутридиффузионной стадии процесса система уравнений (1), (2) не изменится с точностью до физического смысла  $c_a^\infty$  и  $c_a$ ),  $R$  – радиус гранулы сорбента.

При рассмотренных концентрациях сорбированных уранил-ионов, много меньших предельного значения  $c_a^\infty$ , кинетическое уравнение в системе краевых условий (2) принимает вид

$$\frac{dc_a}{dt} = k_1 c_a^\infty c(0)$$

Рисунок 1 на примере Хелатона I-Φ иллюстрирует типичные кинетические зависимости сорбции уранил-ионов исследованными полимерами. Все полученные кривые имели линейный участок и их можно было охарактеризовать следующими параметрами: эффективной константой скорости  $k_t$  и отсекаемым отрезком  $b$ , каждый из которых связан со скоростью перемешивания и, следовательно, с толщиной диффузионного слоя  $\delta$ .

Использование модельных уравнений (1), (2) и их решения относительно средней концентрации уранил-ионов в растворе  $c_v$

$$c_v = c_{v0} \left( 1 + \frac{R}{L} \left( 1 - \frac{R^2}{(R+\delta)^2} \right) \left( 1 - \frac{R^2 k D}{(R+\delta)^2 L (R k + D)} t \right) \right)$$

( $c_{v0}$  – начальная концентрация уранил-ионов в растворе,  $k = k_1 c_a^\infty$ ) по-

зволяет найти аналитические выражения для параметров  $k_t$  и  $b$

$$b=1+\frac{R}{L}\left(1-\frac{R^2}{(R+\delta)^2}\right), \quad k_t=-\frac{R^2kD}{(R+\delta)^2L(Rk+D)}b$$

Поскольку в эксперименте трудно установить конкретную зависимость толщины диффузионного слоя от скорости вращения мешалки, для определения величин  $D$  и  $k$  были использованы зависимости  $k_t(b)$ , обработанные в координатах  $y=k_t/b$ ;  $x=b-1$ .

В этих координатах указанные зависимости имеют следующий вид (рис. 2):

$$y=\frac{k}{L}+\beta x, \quad \left(\beta=\frac{kD}{R(Rk+D)}\right), \quad (3)$$

что позволяет рассчитать искомые параметры, используя зависимость  $\beta$  от радиуса сорбента

$$(\beta R)^{-1}=(k)^{-1}+\bar{R}/D \quad (4)$$

Полученные результаты приведены ниже.

| Полимер                           | Хелатон I-Ф | Хелатон II-Ф | Хелатон III-Ф |
|-----------------------------------|-------------|--------------|---------------|
| $\beta \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ | 6,5         | 1,8          | 3,3           |

Параметры, рассчитанные по уравнениям (3) и (4), оказались равными:

$$k/L=6,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$$

$$D=1,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$k=3,4 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$$

Как видно, определяющими в кинетике сорбции уранил-ионов исследованными сорбентами являются диффузия в пограничном слое и размеры гранул, поскольку эффективная константа скорости сорбции  $k$  практически не чувствительна к полимеру, что подтверждает наше предположение об отсутствии вклада внутридиффузионной составляющей в процесс взаимодействия металла — полимер. При этом в зависимости от толщины диффузионного слоя и радиуса сорбента сорбционный процесс может проходить в кинетическом ( $k \ll D/R$ ), диффузионном ( $k \gg D/R$ ) или диффузионно-кинетическом режимах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гидрометаллургия/Под ред. Ласкорина Б. Н. М., 1976. 246 с.
- Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., 1970. 336 с.
- Парамонова В. И., Акопов Г. А., Кочеванова Л. А. // Радиохимия. 1967. Т. 9. № 6. С. 642.
- Рыжинский М. В., Витинский М. Ю. // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 6. С. 742.
- Рыжинский М. В., Бронзов П. П., Витинский М. Ю. // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 6. С. 748.
- Мейчик Н. Р., Лейкин Ю. А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2531.
- Ласкорин Б. Н. // Атомная энергия. 1960. Т. 9. № 4. С. 286.
- Riehenberg D. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 3. P. 589.
- Аналитическая химия урана/Под ред. Рябчикова Д. И., Сенявина М. М. М., 1962. 431 с.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.07.89