

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.422:544.723.5

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЦЕЗИЯ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

© 2019 г. М. В. Маслова<sup>1</sup>\*, В. И. Иваненко<sup>1</sup>, Л. Г. Герасимова<sup>1</sup>, Н. Л. Вилкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Мурманская обл., Апатиты, Россия

\*e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 23.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Изучено влияние температуры и концентрации цезия во внешнем растворе на сорбционную способность фосфата титана, полученного при гетерогенном взаимодействии кристаллической соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с фосфорной кислотой. Показано, что сорбция на фосфате титана наилучшим образом описывается изотермой Ленгмюра. При описании кинетики сорбции растворов необходимо учитывать как возможность диффузионного, так и адсорбционного лимитирования скорости процесса. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента.

*Ключевые слова:* сорбенты, фосфат титана, цезий, адсорбционные равновесия, кинетика сорбции

DOI: 10.1134/S0044185619050176

#### ВВЕДЕНИЕ

Неизбежным следствием эксплуатации любого объекта, где добываются, используются или перерабатываются радиоактивные вещества, является образование радиоактивных отходов (РАО). Проблема обращения с РАО и их переработка вызывает повышенный интерес в связи с потенциальной опасностью для экосферы. Важность указанной проблемы подтверждается постоянным ростом числа публикаций в этом направлении за последнее десятилетие [1–3]. Особо токсичными являются долгоживущие актиниды, а также стронций-90 и цезий-137, образующиеся в радиохимических процессах. Высокая миграционная способность радионуклидов ведет к быстрому распространению их в природных водных средах [4, 5]. Сорбционные свойства материалов в значительной мере определяются природой матрицы сорбента и его функциональных групп. Помимо селективности сорбционные материалы должны обеспечивать высокую скорость извлечения веществ. При выборе сорбента необходимо учитывать его устойчивость в водных средах (химическую, механическую, радиохимическую), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов. Кроме того, следует учитывать возможность дальнейшей переработки

или длительного хранения сорбционного материала.

В последнее время для переработки ЖРО все большее применение находят неорганические сорбционные материалы, в частности фосфаты титана [6–11]. Они характеризуются высокими значениями обменной емкости, хорошей кинетикой обмена, радиационной стабильностью и совместимостью с матрицами для захоронения.

Наибольший интерес представляют фосфаты титана, имеющие в своем составе дигидрофосфатные группы. Среди обширного класса фосфатов титана на сегодняшний день известно всего 2 соединения, имеющего в своем составе только дигидрофосфатные группы ( $\text{TiHP}$ ) [13–17]:  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Как правило, синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использование автоклавного оборудования и органических теплоносителей. Внимание исследователей в основном сосредоточено на поиске доступных методов синтеза, свойства новых сорбентов изучены недостаточно. В работе [12] показано, что сорбенты на основе дигидрофосфата титана обладают высокой ионообменной емкостью и хорошей кинетикой по отношению к катионам цветных, а наличие сильноокислотных

обменных центров обеспечивает их успешную работу при низких значениях рН. Данные по изучению сорбционной способности TiHP по отношению к катионам-аналогам радионуклидов отсутствуют как в отечественной, так и зарубежной литературе.

В данной работе представлены результаты исследований сорбционной способности TiHP, полученного из кристаллического прекурсора – аммоний титанил сульфата  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , являющегося продуктом переработки титаносодержащего сырья и техногенных отходов. Гетерогенное взаимодействие твердого прекурсора с разбавленной фосфорной кислотой позволяет значительно сократить время синтеза и получать фосфат титана заданного структурного типа в одну стадию. Для обоснования возможности применения нового сорбента требуются знания механизмов его функционирования для выбора конкретных условий его эксплуатации. В работе представлены данные по ионообменным равновесиям с применением различных моделей и изучены кинетические свойства сорбента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез фосфата титана*

Для получения сорбента заданное количество титановой соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  порционно загружали в нагретую до 60°C 30% фосфорную кислоту при мольном отношении  $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1.5$  и выдерживали при перемешивании в течение 4 часов. Полученную суспензию фильтровали, для удаления аммонийного иона, присутствующего в структуре сорбента, осадок промывали раствором 0.1 N HCl и водой, сушили при 60°C. Для перевода сорбента в солевую форму, навеску обрабатывали 0.1 M раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . На основании данных химического, термического и рентгенофазового анализов исходный образец сорбента может быть представлен, как аморфное соединение состава (мас. %):  $\text{TiO}_2 - 29.60$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 - 39.40$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 5.69$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 26.78$ .

### *Методы анализа*

Элементный состав фосфата титана определяли с использованием плазменного атомно-эмиссионного спектрометра ICPE-9000 фирмы Shimadzu после разложения осадка смесью кислот HF–HNO<sub>3</sub>–HCl. Для получения информации по составу продукта и типам функциональных групп использовали <sup>31</sup>P ЯМР анализ, выполненный на Varian/Chemagnetics InfinityPlus CMX-360 спектрометре и рентгено-фазовый анализ с использованием дифрактометра Siemens D 5000 с монохромным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Удельную поверхность образцов определяли методом

низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора поверхности Micrometrics ASAP 2000. Распределение пор по размерам рассчитывали по ВЖН методу. Концентрацию цезия в фильтрате после сорбционных экспериментов определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии на спектрометре AAS 300 Perkin-Elmer. Для определения среднего размера частиц сорбента проводили ситовой анализ, для работы использовали фракцию сорбента с размером частиц 0.1 мм.

### *Эксперименты по сорбции*

Экспериментальное изучение процесса сорбции катионов цезия из хлоридных растворов проводили в статических условиях с концентрациями от 1 до 15 ммоль л<sup>-1</sup> при температурах от 25 до 65°C. Сорбент в солевой форме в количестве 1 г заливали 200 мл раствора заданной концентрации и выдерживался при термостатировании до состояния равновесия при постоянном перемешивании. Количество сорбированного иона металла определяли по разности концентраций ионов цезия в растворе над сорбентом до и после сорбции. Величину сорбции (ммоль г<sup>-1</sup>) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль л<sup>-1</sup>,  $V$  – объем раствора, мл,  $m$  – навеска сорбента, г.

Полученные результаты обрабатывали с использованием изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха.

Кинетику сорбции цезия изучали при температуре 25, 45 и 65°C методом ограниченного объема из водных растворов солей хлорида цезия. Концентрация цезия в растворе составляла 10 и 1 ммоль л<sup>-1</sup>, объем раствора, контактирующего с сорбентом – 200 мл, навеска сорбента – 1 г. Сорбцию проводили при рН 7.0, исходные растворы термостатировали при заданной температуре с точностью  $\pm 1^\circ$  в течение 1 ч, затем вводили сорбент. Процесс сорбции вели при интенсивном перемешивании со скоростью вращения мешалки 300 об. мин<sup>-1</sup>. Методом отдельных навесок через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с сорбентом до установления равновесия. 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.

$F$  – степень достижения равновесия в системе рассчитывали как  $F = C_t/C_e$ , где  $C_t$  – количество сорбированного вещества в момент времени  $t$ ,

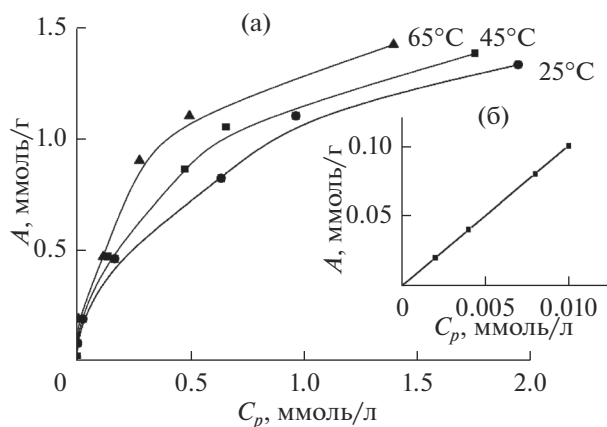


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов цезия при различных температурах (а) и изотерма Генри при 25°C (б).

ммоль  $г^{-1}$ ;  $C_e$  – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль  $г^{-1}$ .

Для моделирования кинетики сорбции катионов цезия на фосфате титана использовали диффузионные модели Морриса–Вебера и Бойда, модели псевдо-первого порядка Лагергрена, псевдо-второго порядка Хо и Маккея, модель Еловича.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных по элементному составу, РФА и  $^{31}P$  ЯМР исследований синтезированный материал соответствует химическому соединению  $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ . Измеренные текстурные свойства образца позволяют его характеризовать как мезопористый материал с общим объемом пор  $0.26 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ .

Сорбционную способность кислого фосфата титана оценивали, анализируя полученные изотермы сорбции. Как видно из представленных результатов (рис. 1а), TiНР обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к катиону цезия. На всех изотермах отмечается резкий подъем в области малых равновесных концентраций катиона металла и наблюдается линейная зависимость количества сорбированных ионов цезия от равновесной концентрации в растворе, которая подчиняется уравнению Генри (рис. 1б).

Количество поглощенного катиона цезия закономерно увеличивается по мере возрастания его содержания в исходном растворе до  $1.5 \text{ г л}^{-1}$ , а затем остается неизменным. Судя по показателю степени сорбции (рис. 2), исследуемый ионит обеспечивает практически полную очистку от ионов металлов в растворах с исходной концентрацией до  $100 \text{ мг л}^{-1}$ . С повышением температуры процесс сорбционная способность TiНР увеличивается.

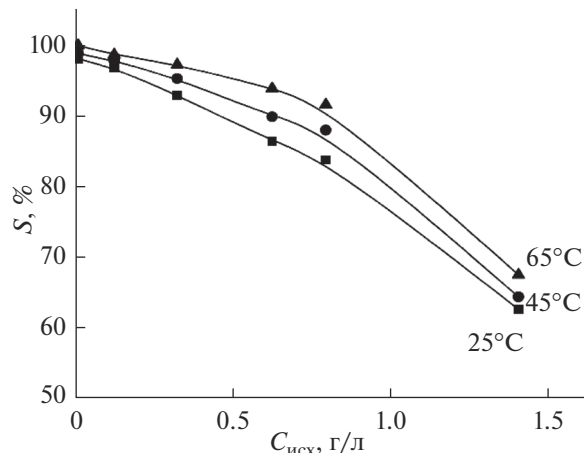


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ( $S$ ) от исходной концентрации ( $C_{исх}$ ) металла в растворе.

Для получения количественных характеристик процесса сорбции экспериментальные данные обрабатывали с помощью уравнения изотермы Ленгмюра (2) и Фрейндлиха (3)

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \left( \frac{1}{KA_{\max}} \right) \left( \frac{1}{C_p} \right), \quad (2)$$

$$\lg A = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_p, \quad (3)$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация ммоль  $л^{-1}$ ,  $A$  – количество сорбированного вещества, ммоль  $г^{-1}$ ,  $A_{\max}$  – величина предельной адсорбции, ммоль  $г^{-1}$ ,  $K$  – концентрационная константа сорбционного равновесия или константа Ленгмюра, характеризующая интенсивность процесса сорбции,  $л \text{ моль}^{-1}$ ,  $K_f$  – константа Фрейндлиха, характеризующие относительную способность адсорбента взаимодействовать с адсорбатом,  $n$  – коэффициент в уравнении Фрейндлиха, показывающий интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров.

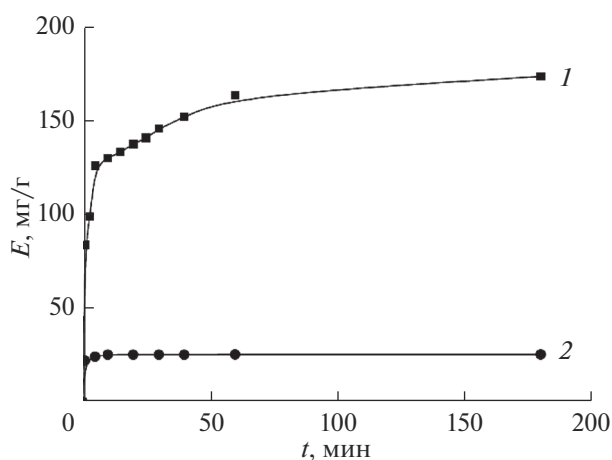
Модель Ленгмюра предполагает эквипотенциальную поверхность адсорбента, т.е. энергетическую эквивалентность адсорбционных центров. При этом каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, в результате чего образуется мономолекулярный слой [18]. Для модели Фрейндлиха характерно экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергиям, предполагающее увеличение концентрации адсорбата на поверхности сорбента с увеличением концентрации адсорбтива в растворе [19]. Предложенные уравнения изотерм лианезировались в координатах  $(1/C_p)$ – $(1/A)$  для модели Ленгмюра;  $\lg C_p$ – $\lg A$  для модели Фрейндлиха. Анализ прямых позволил рассчитать параметры уравнений изотерм (табл. 1).

**Таблица 1.** Сорбционные параметры уравнений и коэффициенты корреляции ( $R$ ) для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха

Изотерма	Температура, К		
	298	318	338
Ленгмюра			
$A_{\max}$ , ммоль $\text{г}^{-1}$	1.38	1.21	0.91
$K$ , л ммоль $^{-1}$	7.7	19.2	114.6
$R^2$	0.999	0.995	0.986
Фрейндлиха			
$K_f$ , мг $\text{г}^{-1}$	1.102	1.293	1.456
$n$	1.70	1.79	2.07
$R^2$	0.972	0.978	0.988

Согласно полученным результатам, сорбция цезия на фосфате титана лучше описывается моделью Ленгмюра. Анализ значений  $A_{\max}$  изотермы Ленгмюра показал, что полученные значения максимальной сорбции близки к экспериментальным значениям. С повышением температуры константа сорбционного равновесия повышается более чем в 15 раз. Такое сильное взаимодействие катионов цезия с сорбционными центрами может быть обусловлено преобладанием химических процессов при сорбции.

Значение константы  $n$  в уравнении Фрейндлиха больше 1, что свидетельствует о благоприятных условиях, связанных с уменьшением энергии связи сорбент–сорбат по мере заполнения поверхности. Значение константы  $K_f$  подтверждает легкость перехода сорбируемых катионов цезия из раствора в фазу сорбента.



**Рис. 3.** Кинетика сорбции цезия в зависимости от концентрации исходного раствора. Исходная концентрация катионов цезия в растворе (моль  $\text{л}^{-1}$ ): 1 –  $10^{-2}$ ; 2 –  $10^{-3}$ .

Движущей силой процесса сорбции из водных растворов является градиент химического потенциала сорбата. По достижении равенства химических потенциалов последнего в объеме раствора и в сорбенте наступает химическое равновесие. Лимитирующее влияние на скорость сорбции оказывают подвод сорбируемого вещества к зерну сорбента (внешний массоперенос) и перемещение его молекул внутри зерна пористого сорбента (внутренняя диффузия).

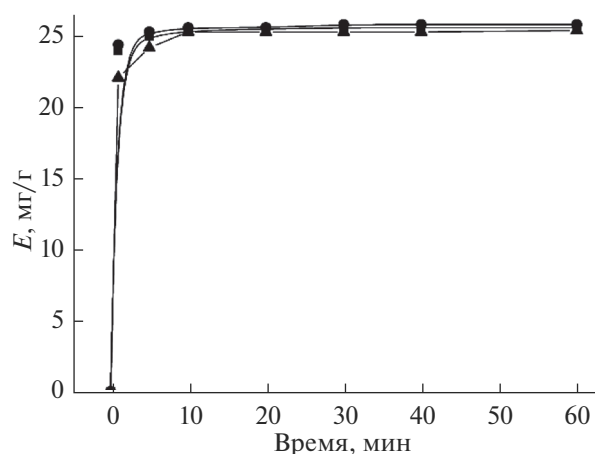
Кинетические кривые процесса сорбции катиона цезия в зависимости от концентрации внешнего раствора и температуры представлены на рис. 3 и рис. 4.

Согласно полученным результатам, при малых исходных концентрациях цезия в растворе ( $10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) равновесие в системе ион металла–сорбент достигается за несколько минут и не зависит от температуры раствора. При исходной концентрации цезия  $10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$  равновесие достигается за 50–60 мин в зависимости от температуры раствора. Такая высокая скорость достижения равновесия обусловлена текстурными свойствами синтезированного материала: развитой удельной поверхностью и наличием широких мезопор.

В разбавленных растворах скорость процесса может лимитироваться пленочной диффузией. Согласно уравнению пленочной диффузии (4) проведен анализ кинетических данных в координатах  $-\ln(1 - F) - t$ .

$$-\ln(1 - F) = 3(Dct)/(r\delta m), \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии вещества через пленку толщиной  $\delta$ , покрывающую зерно сорбента,  $r$  – радиус частицы сорбента,  $t$  – время



**Рис. 4.** Кинетика сорбции цезия в зависимости от температуры исходного раствора. Исходная концентрация цезия  $10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Температура раствора, °С: 1 – 25; 2 – 45; 3 – 65.

**Таблица 2.** Кинетические параметры ионного обмена Cs<sup>+</sup> на фосфате титана в зависимости от температуры и концентрации цезия в исходном растворе

Исходная концентрация катионов Cs <sup>+</sup> во внешнем растворе 10 <sup>-3</sup> моль/л								
Внешнедиффузионная область								
<i>T</i> , °C	$\gamma$ , мин <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>E</i> <sub>а</sub> , кДж моль <sup>-1</sup>					
25	1.73	0.997	19.22					
45	2.61	0.999						
65	3.78	0.999						
Исходная концентрация катионов Cs <sup>+</sup> во внешнем растворе 10 <sup>-2</sup> моль/л								
Внешнедиффузионная область				Внутридиффузионная область				
<i>T</i> , °C	$\gamma$ , мин <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>E</i> <sub>а</sub> , кДж моль <sup>-1</sup>	<i>D</i> × 10 <sup>-7</sup> , см <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	<i>B</i> , мин <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>E</i> <sub>а</sub> , кДж моль <sup>-1</sup>	<i>t</i> <sub>1/2</sub> , мин
25	0.45	0.999	14.59	7.02	0.713	0.999	33.97	7.1
45	1.11	0.999		7.36	0.604	0.999		6.8
65	1.18	0.997		7.86	0.502	0.999		6.3

контакта, *c* и *m* – концентрация сорбтива в растворе и сорбенте соответственно.

Полученные зависимости представляют собой прямые линии, при этом степень достижения равновесия приближается к *F* = 1 за 10 мин протекания процесса сорбции. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, определяет кажущуюся константу скорости внешней диффузии  $\gamma$ , мин<sup>-1</sup>:

$$\gamma = 3(Dc)/(r\delta m). \quad (5)$$

Полученные зависимости были обработаны с использованием уравнения первого порядка, что позволило вычислить скорость реакции обмена во внешнедиффузионной области (табл. 2).

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса [20]:

$$k = A \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (6)$$

и в логарифмической форме

$$\lg k = \lg A - E_{\text{акт}}/2.3RT, \quad (7)$$

где *E*<sub>акт</sub> – энергия активации, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – абсолютная температура, *A* – аррениусовский предэкспоненциальный множитель (постоянная). Отсюда, энергия активации *E*<sub>акт</sub> = -2.3tg α, где tg α – тангенс угла наклона прямой lg *k* – 1/*T*. Полученное значение энергии активации составляет 19.22 ± 1.35 кДж моль<sup>-1</sup>, а коэффициент детерминации составляет 0.997. Незначительная зависимость скорости реакции обмена от температуры и малое значение энергии активации подтверждают внешнедиффузионный механизм сорбции цезия на фосфате титана из разбавленных растворов и лимитирующей стадией про-

цесса является диффузия в пленке. В этом случае диффузия ионов осуществляется в основном не по объему пор, а в адсорбционном слое на их поверхности и в ионном обмене участвуют группы, расположенные как на поверхности, так и на участках дефекта структуры. Фактически, влияние этой стадии заключается в снижении эффективной удельной поверхности ионита и, как следствие, коэффициента внешней диффузии.

При высоких концентрациях цезия в исходных растворах кинетические зависимости имеют сложный вид (рис. 5). Вид кинетических кривых свидетельствует о нескольких периодах сорбции. На первом участке за небольшой промежуток времени скорость извлечения катионов цезия наивысшая. Реальные ионообменные процессы редко могут быть описаны в рамках представлений о единственной лимитирующей стадии. Для таких систем правильное описание кинетики может быть получено путем учета влияния нескольких стадий.

Стадия внутренней диффузии – это перенос ионов внутри частицы сорбента от ионообменных центров к ее поверхности и наоборот. Синтезированный фосфат титана относится к аморфным материалам, частицы которого представляют собой агломераты в которых пространство между частицами заполнено жидким раствором. Это поровое пространство играет важную роль в ионообменных процессах, поскольку по нему осуществляется почти весь транспорт ионов вглубь частицы. Следовательно, структура пор сорбента оказывает существенное влияние на скорость протекания диффузионных процессов.

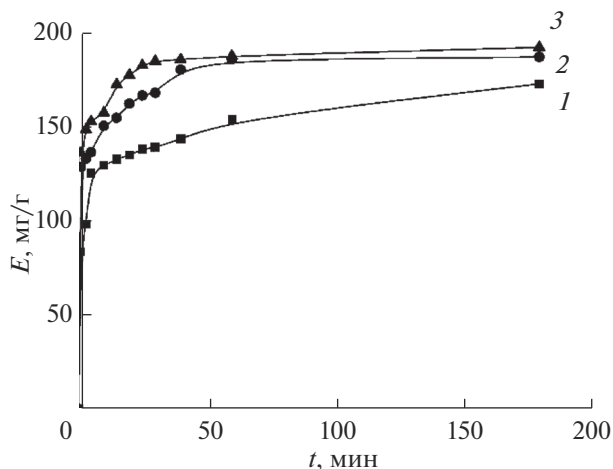


Рис. 5. Кинетика сорбции цезия в зависимости от температуры исходного раствора. Исходная концентрация цезия  $10^{-2}$  моль  $л^{-1}$ . Температура раствора, °C: 1 – 25; 2 – 45; 3 – 65.

При описании кинетики сорбции с учетом внутридиффузионного механизма использовали модели гелиевой диффузии из ограниченного объема в тело, имеющее форму шара. Диффузионное уравнение Бойда (8) целесообразно использовать для описания случаев внутридиффузионного лимитирования кинетики сорбции и расчета эффективных коэффициентов диффузии [21].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-Dt\pi^2 n^2/r^2), \quad (8)$$

где  $D\pi^2/r^2 = B$  – кинетический коэффициент,  $F$  – степень достижения равновесия,  $t$  – время контакта сорбента с раствором адсорбата,  $s$ ,  $r$  – средний радиус зерна сорбента, м,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии,  $м^2 с^{-1}$ ,  $n$  – натуральные числа от 1 до бесконечности.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии проводили по формуле:

$$D = (Bt \cdot r^2) / (t\pi^2). \quad (9)$$

Значение  $Bt$  определяли по формуле [22]:

$$Bt = -2F \lg(1 - F). \quad (10)$$

Уравнение модели Морриса–Вебера [23], описывающее внутрипористую диффузию, имеет следующий вид:

$$A = k_{id}t^{1/2} + C, \quad (11)$$

где  $k_{id}$  – константа скорости диффузии,  $мг г^{-1} мин^{-1/2}$ ;  $C$  – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя,  $мг г^{-1}$ .

Для первичного разграничения внутри- и внешнелиффузионного лимитирования сорбции в рамках диффузионных моделей Бойда и Морриса–Вебера проведен анализ кинетических дан-

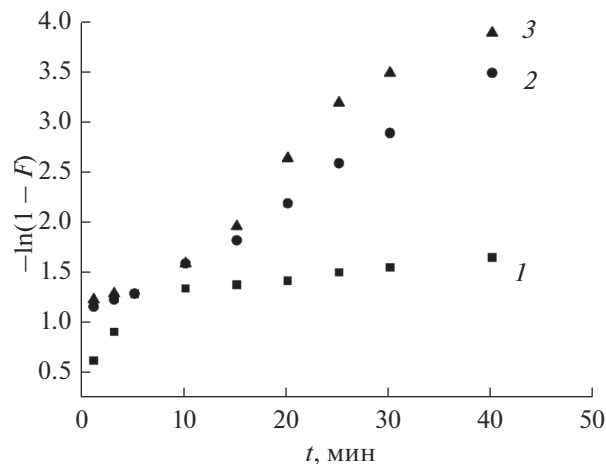


Рис. 6. Зависимость  $-\ln(1 - F)$  от  $t$  для катионов цезия при исходной концентрации стронция в растворе  $10^{-2}$  моль  $л^{-1}$ . Температура раствора, °C: 1 – 25; 2 – 45; 3 – 65.

ных в координатах  $-\ln(1 - F) - t$  и  $F - t^{1/2}$  соответственно. При выбранной исходной концентрации цезия во внешнем растворе  $10^{-2}$  моль  $л^{-1}$  для всех исследуемых температур наблюдается нелинейная зависимость  $-\ln(1 - F) - t$  изменения адсорбции от времени (рис. 6).

Зависимости  $F - t^{1/2}$  в координатах уравнения Морриса–Вебера для сорбции цезия также не являются линейными ( $R^2 = 0.956-0.964$ ), что говорит о смешанно-диффузионном механизме кинетики адсорбции, когда процесс сорбции сопровождается диффузией в пленке и диффузией в зерне. С повышением температуры продолжительность периода сорбции, протекающего по внешнелиффузионному механизму, увеличивается от 5 мин (25°C) до 15 мин (45 и 65°C). Дегидратация катиона цезия при повышенной температуре позволяет занимать сорбционные центры на поверхности сорбента без существенных стерических затруднений. Уменьшение концентрации поглощаемых ионов во внешнем растворе приводит к увеличению вклада внешней диффузии в кинетику ионного обмена вследствие роста соотношения концентраций ионов в ионите и растворе. Построение экспериментальных данных в координатах  $-\ln(1 - F)$  от  $t$  может быть адекватно описано линейными зависимостями при малых временах контакта фаз, но при высокой степени завершенности процесса  $F > 0.7$  для всех выбранных температур. Кинетические параметры внешнелиффузионного механизма представлены в табл. 2.

Определив экспериментально степени достижения равновесия  $F$  для данного времени  $t$ , и, рассчитав  $Bt$  по уравнению (10) были построены зависимости  $Bt = f(t)$ . Графики (рис. 5) представ-

ляют собой прямую линию, что подтверждает гелевую диффузию ионного обмена на фосфате титана. По тангенсу угла наклона  $B$  рассчитали скорость реакции ионного обмена (табл. 1). Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии представляют собой кинетические коэффициенты, учитывающие диффузионные особенности транспорта молекул в сорбционной системе. Очевидно, что с повышением температуры диффузия в зерне увеличивается (табл. 1). Коэффициент диффузии цезия в воде при 25°C рассчитывали по формуле [24]:

$$D = (RT\lambda)/(F^2z), \quad (12)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К,  $\lambda$  – предельная электропроводность катиона в растворе,  $F$  – число Фарадея,  $z$  – заряд катиона.

Рассчитанный коэффициент диффузии цезия равен  $2.06 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Найденные приближенные значения  $D$  составляют  $7.02 \times 10^{-7}$ – $7.86 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что в зерне сорбента присутствуют тормозящие диффузию эффекты. С использованием эффективных коэффициентов диффузии цезия в ионите рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса сорбции по уравнению, подобному уравнению Аррениуса [25]:

$$D = D_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (13)$$

где  $E_{\text{акт}}$  – кажущаяся энергия активации, кДж моль<sup>-1</sup>;  $D_0$  – константа, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж моль<sup>-1</sup>,  $T$  – температура, К.

По тангенсу угла наклона прямой построенной в координатах  $D$  от  $1/T$  рассчитали энергию активации, которая составила  $33.9 \pm 1.54$  кДж моль<sup>-1</sup>, коэффициент детерминации 0.992.

Численные значения времени полуобмена, рассчитанные по формуле  $t_{1/2} = 0.03r^2/D$  сведены в табл. 2. Очевидно, что синтезированный фосфат титана обладает высоким сродством к катионам цезия. Рассчитанное время полуобмена не превышает 7 мин, такая высокая скорость извлечения цезия во многом определяется мезопористой структурой материала.

Для выявления вклада химического взаимодействия в общую скорость процесса использовали кинетические модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модель Еловича. Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка Лагергрена можно представить в виде:  $dq_1/dt = k_1(q_e - q_t)$  [26] или в линейной форме:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.3, \quad (14)$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – количество металла, сорбированное при равновесии и за определенный промежуток времени  $t$ , мг г<sup>-1</sup>,  $k_1$  – константа скорости, мин<sup>-1</sup>.

Линеаризация уравнения в координатах  $\lg(q_e - q_t) - t$  позволяет определить константу скорости адсорбции и количество металла, сорбируемое при равновесии. Это уравнение описывает случаи пленочной диффузии, контролирующей скорость адсорбции в течение нескольких первых минут в экспериментах с перемешиванием [27].

Уравнение псевдо-второго порядка Хо и Маккея [28] широко используется для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегральной форме оно может быть представлено следующим образом:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e, \quad (15)$$

где  $k_2$  – константа скорости, г мг<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>. Решение уравнения в координатах  $t/q_t - t$  позволяет найти значения  $k_2$  и  $q_e$ .

Экспоненциальная модель Еловича описывает случаи гетерогенной хемосорбции на твердых поверхностях. Уравнение Еловича, упрощенное Ченом и Клейтоном [29], имеет следующий вид:

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln(t), \quad (16)$$

где  $\alpha$  – начальная скорость сорбционного процесса, мг г<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>,  $\beta$  – константа десорбции, г мг<sup>-1</sup>. Линеаризация уравнения в координатах  $q_t - \ln(t)$  позволяет определить  $\alpha$  и  $\beta$ . Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации.

Уравнение псевдо-первого порядка адекватно описывает закономерности сорбции когда значительное влияние на процесс оказывает явление пленочной диффузии. Уравнение псевдо-второго порядка позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат–сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ. Для всех выбранных концентраций цезия в исходном растворе кинетика описывается уравнением псевдо-второго порядка (коэффициенты детерминации составляют >0.999). Для низких концентраций цезия в исходном растворе, когда кинетика сорбции лимитируется внешнедиффузионными торможениями, применимость модели псевдо-второго порядка может быть связана с процессами обмена на поверхности частиц сорбента. Модель Еловича учитывает вклад в кинетику извлечения вещества как процессов сорбции, так и явление десорбции, приобретающей значительное влияние при приближении к равновесному состоянию. Для модели Еловича линейной зависимости удалось добиться только на начальных участках кривых (при малых степенях завершенности процесса). Это может быть объяснено высокой скоростью кинетики сорбционно-

**Таблица 3.** Кинетические параметры сорбции цезия на фосфате титана при различной исходной концентрации цезия в растворе

Модель	Параметры	$Cs^+ \times 10^{-2}$ моль/л			$Cs^+ \times 10^{-3}$ моль/л		
		Температура процесса, К					
		298	318	338	298	318	338
Псевдо-первого порядка	$q_{\text{exp}}$ , мг г <sup>-1</sup>	176.8	187.2	190.4	25.2	25.4	25.6
	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.032	0.039	0.079	0.76	0.29	0.22
	$q_e$ , мг г <sup>-1</sup>	74.5	68.5	62.3	30.5	24.4	21.6
	$R^2$	0.946	0.968	0.947	0.933	0.958	0.978
Псевдо-второго порядка	$k_2$ , г мг <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$	0.22	0.37	0.42
	$q_e$ , мг г <sup>-1</sup>	166.1	188.3	191.9	25.2	25.5	25.6
	$R^2$	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Еловича	$\alpha$ , мг г <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	7.62	15.1	70.3	5.18	4.32	4.25
	$\beta$ , г мг <sup>-1</sup>	0.062	0.064	0.078	0.016	0.015	0.077
	$R^2$	0.881	0.905	0.829	0.824	0.867	0.919

го процесса. Рассчитанные значения  $\alpha$  на два порядка выше, чем  $\beta$ , что свидетельствует о необратимости процесса сорбции. Высокое химическое сродство катионов цезия к фосфатным группам определяет перспективность использования фосфата титана для концентрирования радионуклидов и их последующей иммобилизации в фосфатных матрицах. Значения констант и величин достоверности аппроксимации кинетических моделей адсорбции цезия представлены в табл. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры и концентрации цезия во внешнем растворе на сорбционную способность фосфата титана, полученного при гетерогенном взаимодействии кристаллической соли  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$  с фосфорной кислотой. Данные о синтезе фосфатов титана из кристаллических титановых солей отсутствуют как в отечественной так и зарубежной литературе.

Полученные экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Показано, что сорбция на фосфате титана наилучшим образом описывается изотермой Ленгмюра. С повышением температуры константа сорбционного равновесия повышается более чем в 15 раз. Такое сильное взаимодействие катионов цезия с сорбционными центрами может быть обусловлено преобладанием химических процессов при сорбции.

Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов цезия из модельных растворов. В результате обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет

сложный характер, включающий обмен на поверхности сорбента, диффузию ионов в объем и гетерогенную ионообменную реакцию с образованием новой фазы. Благодаря наличию мезопор обеспечивается высокая скорость массопереноса при сорбции на исследуемом материале, причем равновесие в системе сорбат–сорбент устанавливается от 10 до 50 мин в зависимости от концентрации цезия во внешнем растворе. В скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешнедиффузионное), так и скорость химической стадии сорбции. При сорбции цезия на фосфате титана необходимо учитывать полимолекулярные взаимодействия в системе сорбат–раствор–сорбент, что показано применением моделей псевдопервого и псевдовторого порядка. В связи с быстрой кинетикой процесса применение модели Еловича затруднено.

В целом фосфат титана характеризуется большим сродством к катионам цезия и может быть рекомендован для концентрирования из водных сред.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полужетов П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И. // Российский химический журн. 2005. Т. 49. № 4. С. 123.
2. Мясоедов Б.Ф. // Вопросы радиационной безопасности. 1997. № 1. С. 3.



3. *Мясоедов Б.Ф.* // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 64.
4. *Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И. и др.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 115.
5. *Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В.* // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 119.
6. *Milonjić S., Bispo I., Fedoroff M., Loss-Neskovic C. et al.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. V. 252. № 3. P. 497.
7. *Horwit E.P.* // J. Inorganic Nuclear Chemistry. 1966. V. 28. № 6/7. P. 1469.
8. *Долматов Ю.Д., Булавина З.Н., Долматов М.Ю.* // Радиохимия. 1972. Т. 14. № 4. С. 526.
9. *Локшин Э.П., Иваненко В.И., Авсарагов Х.Б.* // Атомная энергия. 2002. Т. 92. № 2. С. 118.
10. *Ortiz-Oliveros H.B., Flores-Espinosa R.M., Ordonez-Regil E. et al.* // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 236. P. 398.
11. *Kapnisti M., Hatzidimitriou A.G., Noli F. et al.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014. V. 302. P. 679.
12. *Trublet M., Maslova M., Rusanova D. et al.* // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 1989.
13. *Berezniński Y., Jaroniec M., Bortun A. et al.* // Colloid and Interface Science. 1997. V. 191. P. 442.
14. *Takahashi H., Oi T., Hosoe M.* // J. Materials Chemistry. 2002. V. 12. P. 2513.
15. *Korosi L., Papp S., Dekany I.* // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. P. 4356.
16. *Li Y., Whittingham M.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 391–395.
17. *Trublet M., Maslova M., Rusanova D. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2016. V. 183. P. 467.
18. *Langmuir I.* // J. American Chemical Society. 1916. V. 38. P. 2221.
19. *Freundlich H.M.F.* // J. Physical Chemistry Society. 1906. V. 40. P. 1361.
20. *Кембел Дж.* Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 2. 450 с.
21. *Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. и др.* // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 88.
22. *Знаменский Ю.П.* // Журн. физической химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1924.
23. *Piplai T., Kumar A., Alappat B.J.* // Water Environment Research. 2018. V. 90. № 5. P. 409.
24. *Элькинд К.М., Трунова И.Г.* // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. 2013. № 4(97). С. 272.
25. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. 336 с.
26. *Saiers J.E., Hornberger G.M., Liang L.* // Water Resources Research. 1994. V. 30. P. 2499.
27. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* // Separation and purification methods. 2000. № 2(29). P. 189.
28. *Ho Y.-S.* // J. Hazardous Materials B. 2006. V. 136. P. 681.
29. *Kołodnyńska D., Gęca M., Skwarek E., Goncharuk O.* // Nanoscale Research Letters. 2018. V. 13. P. 1.