

Dt. 9

RIJKSLANDBOUWHOGESCHOOL

Laboratorium voor analytische en fysische scheikunde

G E N T

FYSIKOCHEMISCHE STUDIE VAN NATUURLIJKE EN MINERALE SYNTETISCHE
IONENWISSELAARS

LEO BAETSLE

Promotor : Prof. Dr. Van den Hende

R. L. H. Gent
Bibliotheek

Dt. 9.

Proefschrift tot het verkrijgen van de graad van Doctor in de landbouwkundige wetenschappen op gezag van de rektor Professor Ir. K. PETIT, gewoon hoogleeraar bij de leerstoel voor landelijke genie.

* * *

R. L. H. Gent
Bibliotheek

VOORWOORD

Bij het verschijnen van dit proefschrift wens ik alle professoren te danken, die tot mijn universitaire vorming hebben bijgedragen.

Eerst en vooral ben ik mijn promotor, professor Dr. Van den Hende, zeer erkentelijk voor de vele raadgevingen, die hij mij verstrekte bij het opstellen van dit proefschrift, en voor de vruchtbare samenwerking, die hij aanvaardde bij het onderzoek van bodemmaterialen.

Ik dank de heer professor ingenieur Petit, voorzitter van de jury, en de heren professoren Goubau, Eekhout, Verbelen en Mortier, die dit proefschrift hebben willen instuderen.

Een speciaal woord van dank gaat naar de directie van het Studiecentrum voor Kernenergie, die mij dit onderzoek toevertrouwde en er de financiële middelen voor ter beschikking stelde. Hierbij denk ik aan Dr. J. Goens, adjunct-directeur-generaal, en professor Dr. M. D'hont, directeur voor onderzoek, die, door hun waardering en interesse voor dit onderzoek, het tot stand komen ervan hebben mogelijk gemaakt. Ten slotte wens ik mijn erkentelijkheid te betuigen aan Dr. P. Dejonghe voor de steun en de daadwerkelijke hulp, die ik dagelijks mocht ontvangen.

Veel ben ik verschuldigd aan professor W.J. Kaufman, professor aan de Universiteit van Californië, die mij in dit onderzoekingsdomein introduceerde.

Mijn bijzondere dank gaat uit naar al mijn medewerkers voor hun ijverige en nauwgezette arbeid zonder dewelke dit werk onmogelijk tot stand gekomen was. Mijn vrouw wens ik hier openbaar te bedanken voor de hulp en de steun, die zij mij bood tijdens het voorbereiden en schrijven van dit werk.

* * *

INHOUDSTAFEL

	<u>Biz.</u>
VOORWOORD	1
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. – HET MECHANISME DER IONENWISSELING :	6
1. Inleiding.	6
2. Ionenevenwicht in een ionenwisselaar :	7
2.1. Donnan-teorie	7
2.2. Evenwichtsteorie	10
2.3. Thermodynamische theorieën	19
HOOFDSTUK II. – KINETIKA DER IONENWISSELING :	25
1. Algemeenheden	25
2. Algemeen verloop van de ionenwisselingsreactie	26
3. Beschrijving van het kinetisch gedrag van ionenwisselingskolommen.	28
3.1. Ionenwisselingsprocessen met lineaire kinetika	28
3.2. Ionenwisselingsprocessen met niet-lineaire kinetika	37
HOOFDSTUK III. – STUDIE VAN DE IONENWISSELENDE EIGENSCHAPPEN VAN LIGNIET VOOR DE FIXATIE VAN RADIOAKTIEVE KATIONEN :	40
1. Gebruik van ligniet als ionenwisselaar	40
2. Structuur van ligniet	40
3. Scheikundige karakteristieken van ligniet	42
4. Fysische eigenschappen en kolomkarakteristieken van ligniet	43
5. Ionenwisselende eigenschappen van ligniet :	45
5.1 Totale uitwisselingscapaciteit en minerale bezetting	45
5.2 De natuur van de uitwisselende functies	46
5.3 Ionenevenwichten op ligniet	47
5.4 Kinetisch gedrag van lignietkolommen	60
HOOFDSTUK IV. – STUDIE VAN DE STRUKTUUR EN DE IONENWISSELENDE EIGENSCHAPPEN VAN ZIRKONYLFCOEFSAAT	71
1. Inleiding	71

2. Overzicht van de zuur- en stralingsbestendige ionenwisselaars	73
3. Structuur en algemene chemische eigenschappen van zirkonylfosfaten	76
3.1. De chemie van enkele Zr-verbindingen in waterige oplossing	76
3.2. Scheikundig onderzoek van de zirkonylfosfaatverbindingen	77
3.3. Fysisch onderzoek van de zirkonylfosfaatverbindingen	86
4. Tracerionenevenwichten op zirkonylfosfaat	91
4.1. Methodiek	91
4.2. Resultaten en bespreking	92
5. Kwantitatieve afscheiding van Cs ¹³⁷ uit een herbehandelingsoplossing	94
5.1. Scheiding van een mengsel Cs ¹³⁴ en Eu ¹⁵² in 0,2 N HNO ₃	95
5.2. Afscheiding van Cs ¹³⁷ uit een splitsingsproduktenoplossing	96
6. Makro-ionenevenwichten op zirkonylfosfaat	99
6.1. Experimentele technieken	99
6.2. De bestudeerde evenwichten en de aangepaste analysemetodes	100
6.3. Resultaten	100
6.4. Bespreking	104
HOOFDSTUK V. - MIGRATIE VAN RADIOISOTOPEN IN DE BODEM	108
1. Inleiding	108
2. Penetratiediepte van radioisotopen in de bovenste lagen van een profiel	109
2.1. Scheikundige gegevens	109

2.2. Onderzoeksmethodes voor het bepalen van de penetratiediepte	109
2.3. Penetratiecurven van enkele radioisotopen in zandige bodem	114
3. Beweging van de radioisotopen in de grondwaterzone	120
3.1. Algemene beschouwingen over de migratie van radioisotopen in de grondwaterzone	121
3.2. Ionenwisselingschromatografie van de splitsingsprodukten in de bodem	122
3.3. Voorafgaand experimenteel onderzoek	125
3.4. Slotbeschouwingen omtrent het stockageprobleem van de radioactieve concentraten	126
ALGEMEEN BESLUIT	127
REFERENTIES	131
LIJST DER BIJZONDERE SYMBOLEN	140

* * *

INLEIDING

Deze studie heeft tot doel de theoretische aspecten van het ionenwisselingsproces in natuurlijke en minerale syntetische ionenwisselaars nader toe te lichten, vooral met betrekking op de zuivering en het uiteindelijk stockeren van radioactieve effluënten en concentraten.

- De zuivering van radioactieve effluënten met behulp van scheikundige reagentia door koprecipitatie of uitvlokking veroorzaakt een scheiding in meer gekoncentreerde radioactieve suspensies, en in licht radioactieve effluënten. De zuiveringsgraad van deze laatste is echter niet altijd voldoende hoog om een onbeperkte lozing ervan in rivieren toe te laten.
- De zuivering met behulp van natuurlijke ionenwisselaars is de meest aangewezen methode voor de uiteindelijke behandeling van de zeer licht radioactieve effluënten. Om technische en economische redenen, verdient ligniet de voorkeur als natuurlijke ionenwisselaar, zoals het gebruikt wordt in de inrichtingen van het SCK te Mol. Een diepgaande studie van de ionenwisselende eigenschappen van ligniet is evenwel gewenst om dit materiaal op industriële schaal te kunnen aanwenden.
- Het probleem stelt zich heel anders voor de zeer sterk actieve oplossingen voortkomend van de herbehandeling van bestraalde U-staven. Naar gelang het gebruikte oplossingsprocédé, verschillen de bekomen oplossingen in samenstelling; ze zijn echter steeds sterk zuur (1,5 N HNO_3) en vertonen een zeer hoge activiteit voortkomende van de splitsingsprodukten van U (1 à 10 mc/ml).

Wegens het stralingsgevaar en de toxiciteit van de oplossing, welke de splitsingsprodukten inhoudt, dient ze gedurende een zeer lange periode (400 à 500 jaar) te worden gestockeerd vooraleer een ongecontroleerde verspreiding ervan in de natuur kan worden toegelaten. De stockageduur van de herbehandelingsoplossingen kan tot 20 à 25 jaar verkort worden, indien men erin slaagt het Cs^{137} en het Sr^{90} uit de oplossing kwantitatief te verwijderen.

Bedoelde verwijdering mag zich niet beperken tot een afscheiding van 99%, welke men kan verwezenlijken door neerslaan of uitvlokken; het is noodzakelijk 99,999% à 99,9999% dezer elementen te verwijderen, hetgeen slechts met behulp van ionenwisselaars kan bereikt worden.

De intense straling, door herbehandelingsoplossingen uitgestraald, sluit het gebruik uit van de commerciële organische ionenwisselaars. De hoge zuurtegraad aan de andere kant, schakelt de niet-zuurbestendige ionenwisselaars uit.

Een voorafgaande neutralisatie van de oplossing dient verworpen omdat een moeilijk te filtreren neerslag gevormd wordt. De tot heden toe voornaamste stralings- en zuurbestendige ionenwisselaars zijn de onoplosbare zure zouten van polyvalente, gemakkelijk hydrolyseerbare ionen zoals Zr^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} ...

Wegens de betrekkelijk hoge uitwisselingscapaciteit en de selektiviteit voor Cs^+ , werden de structuur en de ionenwisselende eigenschappen van zirkonylfosfaat onderzocht met het oog op de kwantitatieve afscheiding van Cs uit splitsingsprodukten. Deze studie vormt de eerste stap in de richting van de uiteindelijke oplossing van het probleem van de insolubilisatie en opstapeling van herbehandelingsoplossingen.

- De enige bevredigende oplossing voor de bewaring van oplosbare en onoplosbare radioactieve concentraten bestaat in het, al dan niet beschermd, stockeren in of op de grond. Dit vereist echter een nauwkeurige studie van het risico eraan verbonden. Het gevaar is niet denkbeeldig dat de opgeslagen radioisotopen vrij in de bodem terechtkomen, met het grondwater worden meegevoerd, en een bedreiging uitmaken voor de drinkwatervoorziening van de omgevende bevolking.

Om die redenen werd de studie aangevat van de migratie in de bodem van enkele radioisotopen met grote halveringsperiode.

Indeling van het werk

HOOFDSTUK I. - HET MECHANISME DER IONENWISSELING

In dit hoofdstuk worden de theoretische grondslagen van het ionenevenwicht op een ionenwisselaar in detail bestudeerd. De voornaamste theoriën, welke ertoe bijgedragen hebben het ionenwisselingsproces beter te begrijpen, worden in logische volgorde besproken.

Fysikochemisch kan men het ionenwisselingsproces opvatten als een DONNAN-evenwicht, een stoëchiometrische evenwichtsreactie aan het oppervlak van een hars, of een thermodynamisch evenwicht van een ion tussen twee fazen.

Het doel van alle bestaande theorieën over ionenwisselingsprocessen - welk fysikochemisch model men ook aanvaardt - is de kwantitatieve formulering van de evenwichtskonstante.

HOOFDSTUK II. - KINETIKA DER IONENWISSELING

De ionenwisselaars worden bijna uitsluitend in dynamische omstandigheden aangewend.

Het ionenwisselingsproces in statische omstandigheden kent trouwens zeer weinig industriële toepassingen ; dit verklaart het grote belang van de studie van de kinetika van ionenwisselingskolommen.

In dit hoofdstuk wordt een syntetisch overzicht gegeven van de kinetische en massatransfer-theorieën, welke de fixatie van componenten op ionenwisselaarskolommen in dynamische omstandigheden kwantitatief beschrijven.

Door het invoeren van aangepaste dimensieloze parameters is het mogelijk een veralgemeende grafische voorstelling te geven van het concentratieverloop van de beschouwde componenten op de kolom.

HOOFDSTUK III. - STUDIE VAN DE IONENWISSELENDE EIGENSCHAPPEN VAN LIGNIET VOOR DE FIXATIE VAN RADIOAKTIEVE KATIONEN

Na de redenen te hebben uiteengezet waarom ligniet als ionenwisselaar voor de behandeling van licht radioactieve effluenten in aanmerking komt, wordt in 't kort, het vormingsproces van dit produkt geschetst. De chemische en fysische eigenschappen van ligniet, die verband houden met hun ionenwisselende eigenschappen, worden daarna besproken.

Ten slotte worden de ionenwisselende eigenschappen van ligniet bestudeerd voor zover ze betrekking hebben op de zuivering van de scheikundig behandelde, licht radioactieve effluenten.

Eerst worden de binaire "tracer"-makro-evenwichten besproken, daarna enkele makro-makro-evenwichten. Ten slotte wordt het evenwicht voor een paar "tracer"-makro-stelsels kwantitatief en kwalitatief bestudeerd.

De studie van het kinetisch gedrag van lignietkolommen wordt ingedeeld in volgende punten :

- 1) bepaling van het verzadigingsvolume van lignietkolommen ;
- 2) studie van de invloed van de korrelgrootte en de doorloopsnelheid op de vorm van de verzadigingscurve ;
- 3) berekening van de dimensieloze parameters, die het concentratieverloop van de componenten op de kolom bepalen ;
- 4) kwalitatieve studie van de kinetika van ternaire stelsels.

HOOFDSTUK IV. - STRUKTUUR EN EIGENSCHAPPEN VAN ZIRKONYLFOSFAAT, EEN SYNTETISCHE MINERALE IONENWISSELAAR

Dit hoofdstuk vangt aan met een overzicht van de stralings- en zuurbestendige minerale ionenwisselaars bruikbaar voor de behandeling van oplossingen, welke splitsingsprodukten inhouden, met het oog op de afscheiding van een of meer radioisotopen.

De belangrijke plaats door het zirkonylfosfaat ingenomen in de reeks van de minerale ionenwisselaars, is te wijten aan zijn geringe oplosbaarheid en zijn selektiviteit voor het Cs^+ in zuur midden.

De structuur van het zirkonylfosfaat wordt eerst bestudeerd en daarna worden de ionenwisselende eigenschappen eruit afgeleid.

In de volgende paragraaf worden de evenwichten tussen tracer- en makro-ionen besproken welke betrekking hebben op de Cs-afscheiding uit oplossingen van splitsingsprodukten.

Ten slotte worden enkele makro-ionenevenwichten bestudeerd welke de mogelijkheden en de beperkingen in het gebruik van zirkonylfosfaat als ionenwisselaar aantonen.

HOOFDSTUK V. - DE MIGRATIE VAN RADIOISOTOPEN IN DE BODEM

De penetratiediepte in de bodem van de langlevende splitsingsprodukten wordt bestudeerd in verband met het kontaminatiegevaar voortkomend van een ramp in nukleaire inrichtingen.

Aan de hand van deze studie is het mogelijk het vloeistofvolume te berekenen dat doorheen een bodemprofiel mag gestuurd worden zonder het grondwater te besmetten.

In het tweede gedeelte van dit hoofdstuk wordt de relatieve snelheid van langlevende radioisotopen in de grondwaterzone berekend, steunend op de distributie-coëfficiënten van deze isotopen in dit midden.

Ten slotte wordt het probleem van de stockage van radioactieve concentraten in kleilagen aangesneden, en de mogelijkheden ervan op nationale schaal besproken.

* * *

Hoofdstuk I

HET MECHANISME DER IONENWISSELING

I. INLEIDING

Een ionenwisselaar is een onoplosbare of zeer weinig oplosbare stof, welke een inert skelet heeft, waarop zich onbeweeglijke funktionele groepen bevinden.

Het skelet of matrix kan van anorganische of organische natuur zijn en al dan niet kristallijn.

De uitwisselende funkties zijn ofwel anionische of kationische groepen zoals hydroxyl-, karboxyl-, sulfonaat-, fosfaat-, ammonium- en aminogroepen, ofwel residuele positieve of negatieve valenties in geval van onvolledige koördinatie zoals bij de zeolieten, de veldspaten, de kleimineralen en vele onoplosbare oxyden.

Bij de reactie tussen een elektrolytoplossing en een ionenwisselaar treedt een uitwisseling op tussen de ionen in de oplossing en de ionen, welke reeds op de funktionele groepen waren vastgelegd. Deze reactie, zoals trouwens alle chemische reacties, gaat door tot een evenwichtstoestand bereikt wordt.

De kwantitatieve beschrijving van een ionenwisselingsreactie kan slechts gegeven worden indien de kinetische parameters en de evenwichtskonstante ervan gekend zijn.

Al naar gelang het adsorptiemodel, waarop men zich steunt, zal de formulering van de evenwichtskonstante dan ook verschillen. De absolute waarde van de evenwichtskonstante moet onafhankelijk zijn van het gebruikte model en wordt alleen bepaald door de natuur van de ionen en de ionenwisselaar.

De kinetische parameters worden afgeleid uit de fysische karakteristieken van het adsorbens en uit de omstandigheden, waarin de absorptie plaatsgrijpt.

2. IONENEVENWICHT IN EEN IONENWISSELAAR

2.1 Donnan-teorie

In zijn werk, levert KUNIN [69] een overzicht van de vroegere theorieën nopens de ionenwisseling. Het valt buiten het opzet van dit werk al deze theorieën kritisch te bespreken. Enkele nochtans dienen in 't kort uiteengezet en besproken om de huidige stand van zaken in dit veld te begrijpen.

De eerste poging tot een kwantitatieve beschrijving van het ionenevenwicht in een ionenwisselaar is te danken aan BAUMANN en EICHHORN [12]; in 1947 stelden ze een theorie voorop, gesteund op het Donnan-evenwicht tussen de ionen in de ionenwisselaar en in de omgevende oplossing.

De Donnan-teorie legt de ongelijke distributie uit van ionen aan twee zijden van een semi-permeabel membraan. Dit is het geval b.v. wanneer één ion aan de ene kant van het membraan onmogelijk de semi-permeabele wand kan passeren en aan de andere kant een elektrolytoplossing aanwezig is.

Het ionenwisselend hars speelt de rol van semi-permeabel membraan doordat de funktionele groepen onbeweeglijk vastzitten op een onoplosbare matrix. Wanneer nu een HCl-oplossing een dergelijk hars omgeeft, moet de molaire HCl-aktiviteit $a_{\text{HCl}}^{\text{R}}$ in de ionenwisselaar en in de omgevende oplossing $a_{\text{HCl}}^{\text{S}}$ bij evenwicht naar eenzelfde waarde streven.

Dit wordt aldus geformuleerd :

$$a_{\text{HCl}}^{\text{R}} = a_{\text{HCl}}^{\text{S}} \quad (1)$$

of
$$a_{\text{H}}^{\text{R}} a_{\text{Cl}}^{\text{R}} = a_{\text{H}}^{\text{S}} a_{\text{Cl}}^{\text{S}} \quad (2)$$

of
$$\gamma_{\text{H}}^{\text{R}} \gamma_{\text{Cl}}^{\text{R}} c_{\text{H}}^{\text{R}} c_{\text{Cl}}^{\text{R}} = \gamma_{\text{H}}^{\text{S}} \gamma_{\text{Cl}}^{\text{S}} c_{\text{H}}^{\text{S}} c_{\text{Cl}}^{\text{S}} \quad (3)$$

Hierin stellen de γ 's aktiviteitskoëfficiënten voor en de c 's de molaire concentraties.

Wegens de aanwezigheid van de onbeweeglijke anionen in het hars en de elektroneutraliteit in het hars en in de oplossing geldt :

$$c_H^R = c_{Cl}^R + R^- \quad (4)$$

$$c_H^S = c_{Cl}^S \quad (5)$$

en volgt door substitutie van (4) en (5) in (3)

$$\frac{c_{Cl}^S}{c_{Cl}^R} = \frac{\gamma_{HCl}^R}{\gamma_{HCl}^S} \left(1 + \frac{R^-}{c_{Cl}^R} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Uit deze vergelijking is af te leiden dat de concentratie van HCl in het hars en in de omgevende oplossing naar éénzelfde waarde streven voor een gekoncentreerde oplossing ($c_{Cl}^R > R^-$).

In zeer verdunde oplossingen daarentegen wijst vergelijking (6) op een grote gradiënt in de anionenconcentratie tussen de oplossing en het hars.

Wanneer een ionenwisselend hars in de H^+ -vorm in een NaCl-oplossing gedompeld wordt, treedt een uitwisseling op tussen de Na^+ -ionen in oplossing en de H^+ -ionen op de onoplosbare matrix welke door de onbeweeglijke sulfonzure groepen worden vastgehouden.

Dit uitwisselingsproces gaat door tot een evenwicht optreedt. De ionenwisselingsreactie kan beschouwd worden als een heterogene reactie tussen de harsfaze en de omgevende vloeistoffaze, hetgeen in onderstaande tekening schematisch is weergegeven :



Voor deze heterogene reactie luidt de formulering als volgt :

$$a_{Na}^R \quad a_{Cl}^R = a_{Na}^S \quad a_{Cl}^S \quad (7)$$

$$a_H^R \quad a_{Cl}^R = a_H^S \quad a_{Cl}^S \quad (8)$$

waaruit volgt dat :

$$\frac{a_{Na}^R}{a_{Na}^S} = \frac{a_H^R}{a_H^S} \quad (9)$$

Hierin zijn a_{Na}^R a_{Cl}^R ... de aktiviteiten van de ionen in de resinaat-faze en a_{Na}^S a_{Cl}^S ... de aktiviteiten van de ionen in oplossing.

Na substitutie van de aktiviteit van de ionen door het produkt van hun konzentratie met de aktiviteitskoefficiënt γ bekomt men :

$$\frac{c_{Na}^R \gamma_{Na}^R}{c_{Na}^S \gamma_{Na}^S} = \frac{c_H^R \gamma_H^R}{c_H^S \gamma_H^S} = k^{te} \quad (10)$$

Deze formulering van het evenwicht kan herleid worden tot de massawet-vergelijking

$$\frac{c_{Na}^R c_H^S \gamma_H^S}{c_{Na}^S \gamma_{Na}^S c_H^R} = K_S = \frac{\gamma_H^R}{\gamma_{Na}^R} \quad (11)$$

Dit produktenkotiënt wordt soms selektiviteitskotiënt genoemd en K_S de selektiviteitskonstante.

In zeer verdunde oplossingen is $\frac{\gamma_H^S}{\gamma_{Na}^S} = 1$ en wordt de selektiviteitskonstante gelijk aan de evenwichts- of massawetkonstante K_{AB} van de reactie.

Deze theorie voert het ganse selektiviteitsprobleem, althans in verdunde oplossingen, terug tot een verschil in aktiviteitskoëfficiënt van de ionen in de harsfaze. Alhoewel de grondslagen zeer eenvoudig en algemeen zijn, heeft deze theorie slechts een beperkt toepassingsveld. Alleen ionenwisselende stoffen met een gelvormige structuur b.v. syntetische organische ionenwisselaars voldoen aan de vereiste criteria.

Daarenboven wordt de beschrijving van de uitwisseling tussen multivalente ionen zeer moeilijk, wegens het feit dat in dit geval de selektiviteit van een hars niet alleen afhangt van de selektiviteitskonstante maar ook van de concentratie van het ion in oplossing en de capaciteit van de ionenwisselaar.

2.2. Evenwichtstheorie

Steunend op de formele analogie tussen het adsorptieproces van gassen, dat kan beschreven worden volgens de LANGMUIR-theorie, en de metatesisreactie, welke zich voordoet aan het oppervlak van een ionenwisselaar, hebben BOYD en zijn medewerkers [19] de zogenaamde evenwichtstheorie uitgewerkt, welke een grote stap vooruit is geweest in de kennis van het mechanisme der ionenwisseling.

Door andere auteurs werd deze theorie verbeterd en ze heeft als basis gediend voor de studie van de, in dit werk, besproken ionenwisselingsprocessen.

Wanneer men de uitwisselingsreactie beschouwt van twee ionen A^{a+} en B^{b+} , waarvan één in oplossing en één op de ionenwisselaar, kan volgende evenwichtsformulering worden neergeschreven :



waarin R_aA en R_bB de ionen in de resinaatfaze voorstellen.

De thermodynamische evenwichtskonstante K_a voor deze reactie wordt gedefinieerd door volgende uitdrukking :

$$K_a = \frac{(R_a A)^b (B^{b+})^a}{(A^{a+})^b (R_b B)^a} \quad (13)$$

waarin de termen tussen haakjes de aktiviteiten van de ionen voorstellen. Om uit deze uitdrukking een bruikbare formule te halen, dient men de aktiviteitskoeffi-
ciënten van de ionen in oplossing en in de vaste faze te kennen.

2.2.1. Aktiviteitskoeffiënten van elektrolyten in oplossing.

De aktiviteit a_i van een elektrolyt i in oplossing wordt gedefi-
nieerd, volgens LEWIS en RANDALL [70], door de uitdrukking :

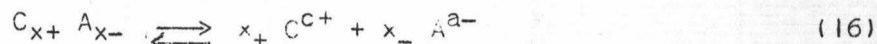
$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^0 \quad (14)$$

Hierin stelt μ_i de chemische potentiaal en μ_i^0 de chemische potentiaal
van een bepaalde standaardtoestand voor. Gezien men in oplossingen te maken heeft
met systemen onder konstante druk, temperatuur en lading volgt dat de chemische
potentiaal gelijk is aan de partiële molaire-vrije-enthalpie.

$$\text{Aldus is } \bar{G}_i = RT \ln a_i + \bar{G}_i^0 \quad (15)$$

waarin \bar{G}_i en \bar{G}_i^0 de partiële molaire-vrije-enthalpie en de overeenkomstige waarde
in een standaardtoestand voorstelt. In een elektrolytoplossing nu, kan men wel het
aantal mol's van een bepaald komponent willekeurig doen variëren, doch niet de kon-
centratie van de ionen zonder de elektroneutraliteit van de oplossingen teniet
te doen. Thermodynamisch kan men echter de chemische potentiaal, de vrije-enthalpie
en de daarmee verbonden aktiviteit niet bepalen voor componenten, die niet onaf-
hankelijk kunnen wijzigen.

Het probleem van de aktiviteit van de ionen kan echter wel termodyna-
misch benaderd worden als men het dissociatieschema van het elektrolyt kent. Neemt
men b.v. een elektrolyt $C_{x+} A_{x-}$ dat dissocieert in x_+ kationen en x_- anionen
volgens :



dan luidt de voorwaarde voor elektroneutraliteit :

$$x_+ c_+ + x_- a_- = 0 \quad (17)$$

Het totaal aantal ionen, dat gevormd wordt, bedraagt :

$$x = x_+ + x_-$$

en de chemische potentiaal μ van het elektrolyt kan geformuleerd worden als :

$$\mu_{C_{x+} A_{x-}} = x_+ \mu_{C_{x+}} + x_- \mu_{A_{x-}} \quad (18)$$

Daaruit volgt dat de gemiddelde aktiviteit van de ionen in oplossing het produkt is van de samenstellende ionen, want men bekomt door substitutie van (14) in (18)

$$a_{\pm}^x = a_{C_{x+}}^{x_+} a_{A_{x-}}^{x_-} = a_{C_{x+}}^{x_+} a_{A_{x-}}^{x_-} \quad (19)$$

of algemeen :

$$a_{\pm}^x = a_+^{x_+} a_-^{x_-} \quad (19 \text{ bis})$$

De chemische potentiaal μ en de partiële molaire-vrije-enthalpie \bar{G} van een elektrolytoplossing worden aldus gegeven door de algemene formules :

$$\mu - \mu^0 = RT \ln (a_+^{x_+} a_-^{x_-}) = x RT \ln a_{\pm} \quad (20)$$

$$\bar{G} - \bar{G}^0 = RT \ln (a_+^{x_+} a_-^{x_-}) = x RT \ln a_{\pm} \quad (20 \text{ bis})$$

waarin a_+ en a_- de afzonderlijke aktiviteiten van de ionensoorten voorstellen, a_{\pm} de gemiddelde aktiviteit van de ionen, μ^0 de chemische potentiaal en \bar{G}_i^0 de partiële molaire-vrije-enthalpie voor een standaardtoestand.

In zeer verdunde oplossingen bestaat er een evenredigheid tussen de aktiviteit van de ionen en hun molaire fraktie, aldus mag men in vgl. (20) $a_+^{x_+}$, $a_-^{x_-}$ en a_{\pm} vervangen door de respektieve molfrakties : X^{x_+} , X^{x_-} en X_{\pm} .

Ten opzichte van de volledig gedissocieerde toestand van elektrolyt-oplossingen, welke alleen voorkomt bij zeer grote verdunningen, heeft men een faktor f_{\pm} ingevoerd welke de afwijkingen tussen de activiteit en de molfractie vastlegt :

$$f_{\pm} \equiv \frac{a_{X_{\pm}}}{X_{\pm}} \quad (21)$$

Deze faktor noemt men de rationele activiteitscoëfficiënt. Om praktische redenen echter gebruikt men meestal de molaire activiteitscoëfficiënt

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{M_{\pm}}}{M_{\pm}} = (\gamma_{+}^{x_{+}} \gamma_{-}^{x_{-}})^{1/x} \quad (22)$$

Hierin stelt M_{\pm} de gemiddelde ionische molariteit voor :

$$M_{\pm} \equiv (M_{+}^{x_{+}} M_{-}^{x_{-}})^{1/x} = [(x_{+} M)^{x_{+}} (x_{-} M)^{x_{-}}]^{1/x} = M [x_{+}^{x_{+}} x_{-}^{x_{-}}]^{1/x} \quad (23)$$

Mits substitutie van (22) in (20) bekomt men :

$$\mu - \mu^0 = x RT \ln \gamma_{\pm} M_{\pm} \quad (24)$$

Als standaardtoestand μ^0 wordt die aangenomen waarbij $\gamma_{\pm} = 1$, d.w.z. waar alle molekulen volledig gedissocieerd zijn.

Uitgaande van deze basisformules werden de activiteitscoëfficiënten van zeer veel zouten experimenteel bepaald.

Deze bepalingen steunen op metingen van thermodynamische grootheden zoals vriespuntverlaging, kookpuntverhoging, dampdruk van het oplosmiddel en oplosbaarheid van het elektrolyt. Elektrochemische grootheden zoals ionenbeweeglijkheid en dissociatiegraad kunnen eveneens aangewend worden om de afwijkingen tussen ideale en reële oplossingen te bepalen. Steunend op de theorieën van DEBYE-HUCKEL [29] ONSAGER [79] en DEBYE-FALKENHAGEN [30] werden formules afgeleid, welke toelaten de activiteit van de ionen in oplossing te berekenen. Deze berekende coëfficiënten komen zeer goed overeen met de experimenteel bepaalde, in verdunde oplossingen, doch wijken lichtjes af voor sterk gekoncentreerde.

De uiteindelijke formule voor de berekening van de aktiviteitskoeffi-
ciënt luidt [52] :

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{1}{x} \sum_i^P x_i z_i^2 (DT)^{3/2} 1,290 \times 10^6 \frac{\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} - \log \left(1 + \frac{xMMG}{1000} \right) \quad (25)$$

Hierin vertegenwoordigt x het aantal ionen, z de valentie der ionen, D de dielektrische konstante, T de absolute temperatuur, Γ de totale ionensterkte = $c \sum x_i z_i^2$, A de dichtste afstand waarop twee ionen tot elkaar kunnen naderen (= $\frac{35,56 \text{ \AA}}{(DT)^{1/2}}$), M de molaire concentratie en MG het molekulair gewicht.

De gemiddelde aktiviteitskoefficiënten γ_{\pm} van de meeste in deze studie gebruikte zouten werden overgenomen uit HARNED en OWEN [52] en zijn af te leiden uit de figuren 1, 2 en 3.

Ingeval meerdere elektrolyten in oplossing aanwezig zijn ondergaat de aktiviteitskoefficiënt een lichte wijziging door de wederzijdse beïnvloeding van de ionen.

Experimenteel werd vastgesteld dat deze variatie lineair is en kan afgeleid worden uit volgende vergelijking :

$$\log \gamma_{\pm} m = \log \gamma_{\pm} + \alpha_{1,2} M \quad (26)$$

waarin $\gamma_{\pm} m$ en γ_{\pm} de aktiviteitskoefficiënten voorstellen in het mengsel en in de zuivere oplossing, $\alpha_{1,2}$ een konstante welke afhankelijk is van het ion en de ionensterkte, en M de molaire concentratie.

Gezien de waarde van $\alpha_{1,2}$ klein is ($0,01 > \alpha_{1,2} > 0,04$) voor oplossingen met een concentratie $0,1 M$ en lager werd deze korrektie niet toegepast in dit onderzoek.

2.2.2 Aktiviteitskoefficiënten van ionen in de resinaatfaze.

De schatting van de aktiviteitskoefficiënt van de ionen in de resinaatfaze werd meestal langs empirische weg beproefd.

GEMIDDELDE AKTIVITEITSKOEFFICIENTEN
van 1-1- chloriden en -nitraten bij 25°C

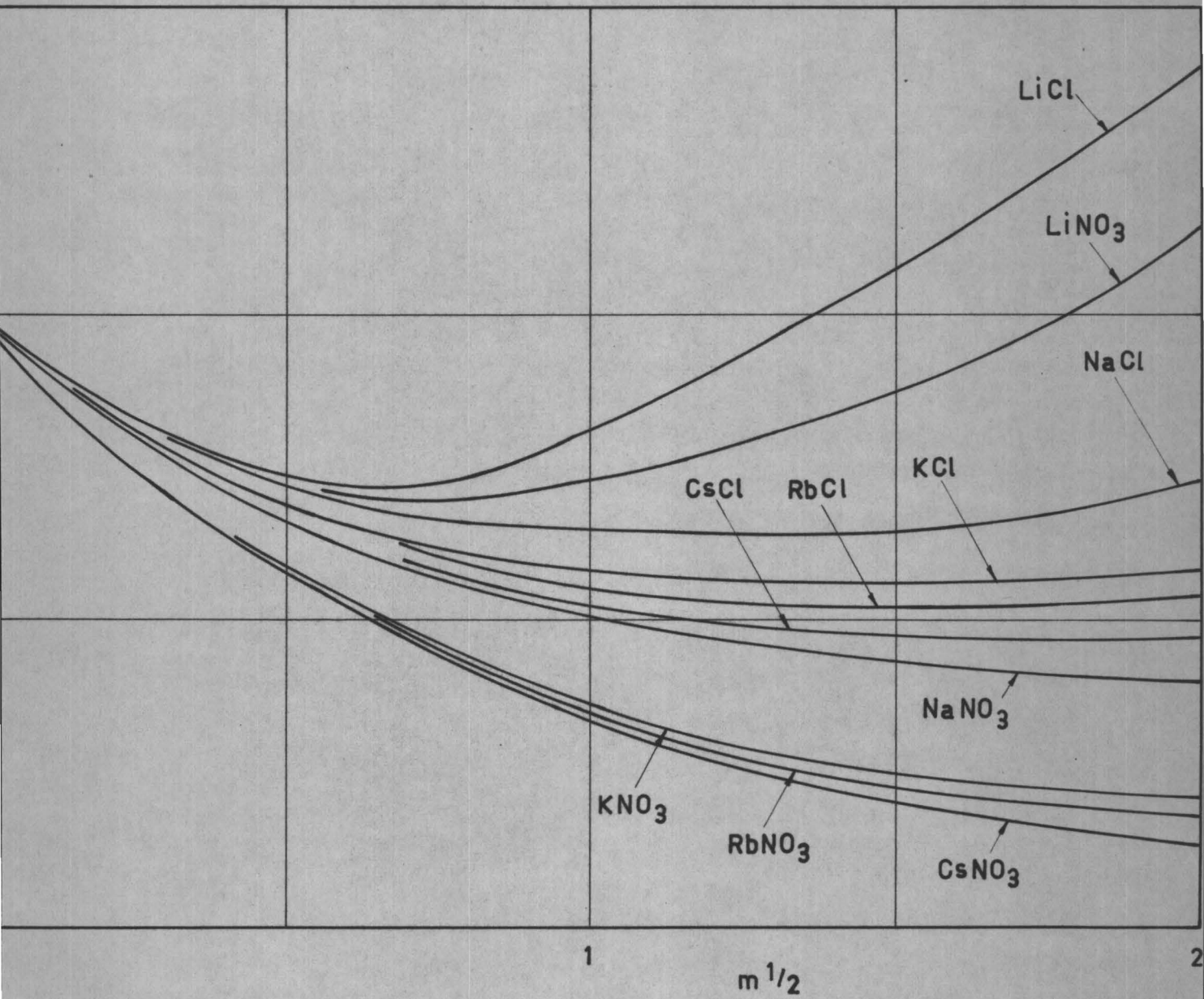


Fig. 1

Gemiddelde Aktiviteitscoëfficiënten
van 1-1-halogeniden bij 25°C

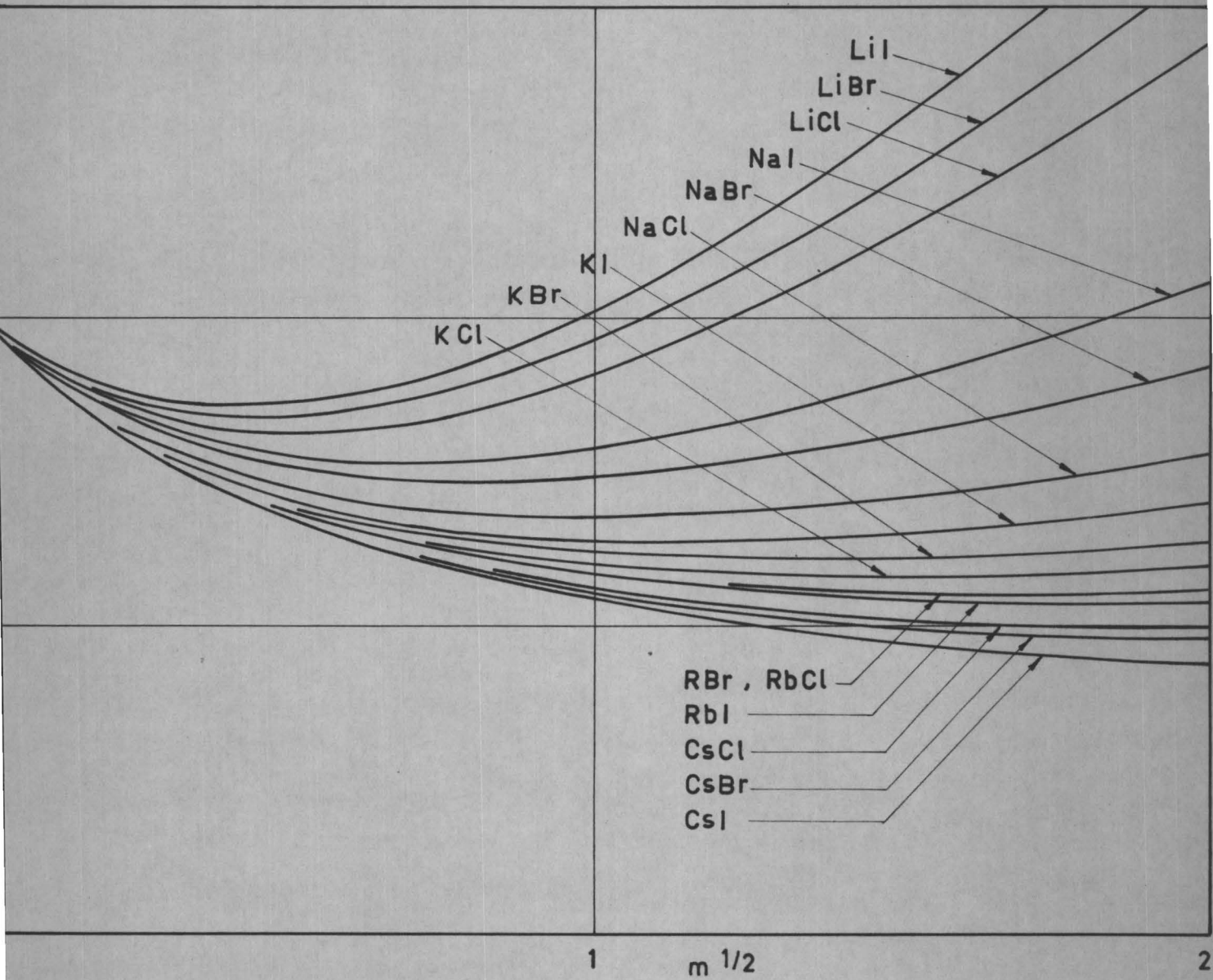


Fig. 2

Gemiddelde Aktiviteitscoëfficiënten
van 1-2- en 2-1-elektrolyten bij 25° C

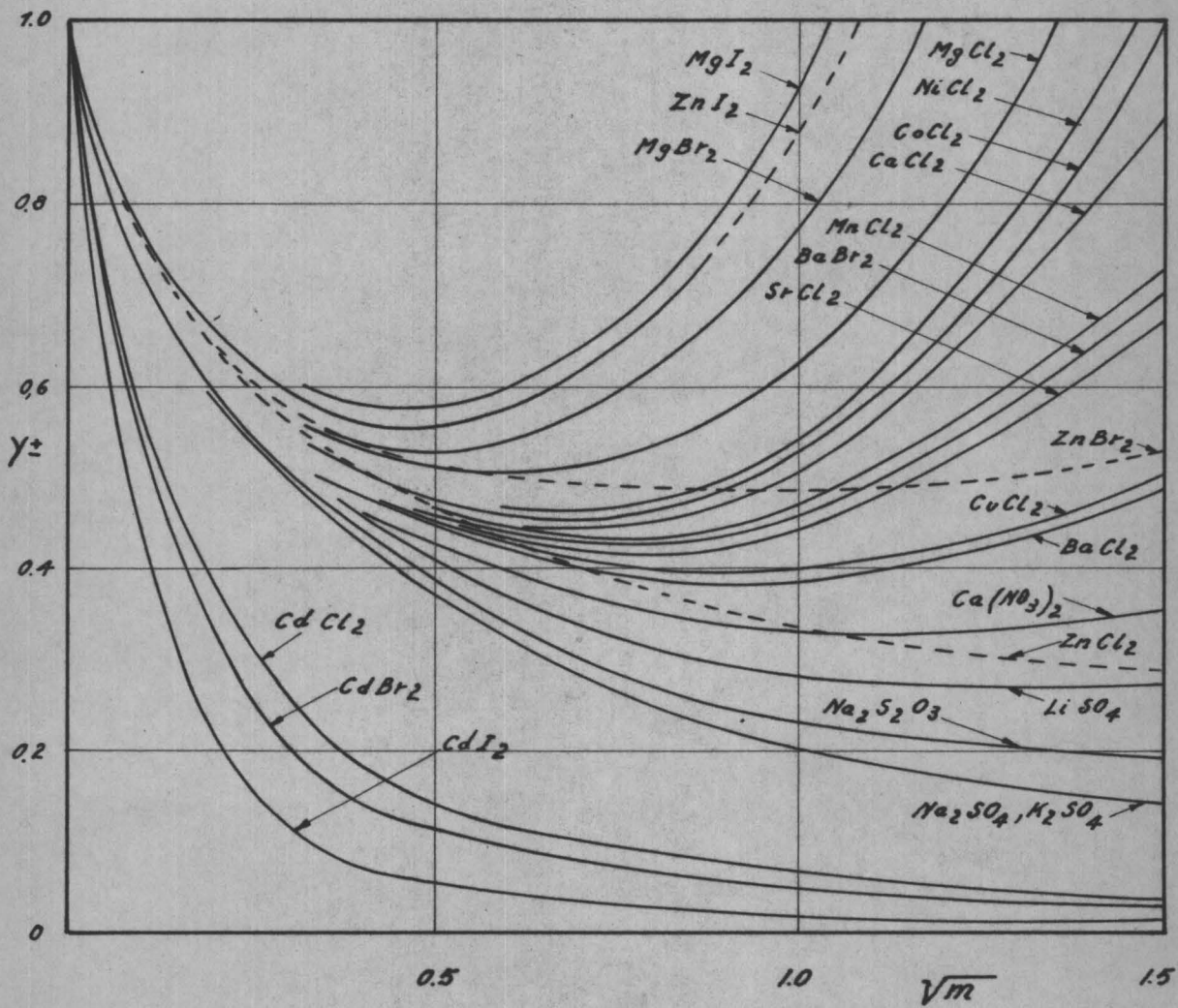


Fig. 3

De eerste bijdrage tot het bepalen van deze koëfficiënt werd geleverd door VANSELOW [92]. Deze veronderstelde dat de ionen in de resinaatfaze een volledig mengbare vaste oplossing vormen. In dit geval zouden de aktiviteitskoëfficiënten der resinaationen logischerwijze recht evenredig zijn met de molaire of ekwivalente fraktie N der ionen

$$\begin{aligned}\gamma_{AR} &= f(X_{AR}) = \frac{N_{AR}}{N_{AR} + N_{BR} + N_{CR} \dots} \\ \gamma_{BR} &= f(X_{BR}) = \frac{N_{BR}}{N_{AR} + N_{BR} + N_{CR} \dots}\end{aligned}\tag{27}$$

Deze veronderstelling is volgens BOYD [19] alleen geldig wanneer het gaat om een evenwicht tussen eenwaardige ionen in een ionenwisselaar, waarin de funktionele groepen ruimtelijk gelijkmatig verdeeld zijn. Daar de regel van VANSELOW [92] niet meer opgaat voor een evenwicht tussen meerwaardige ionen, voerde KIELLAND [61] een variabele aktiviteitskoëfficiënt in waarbij alleen de molaire fraktie der resinaationen een rol speelt. De verfijning van de definitie van de aktiviteitskoëfficiënt der ionen in de resinaatfaze is echter alleen theoretisch geldig voor ideale vaste oplossingen [76].

De eerste thermodynamische theorie over de aktiviteit van de ionen in de resinaatfaze werd vooropgesteld door KRISHNAMOORTI en OVERSTREET [67]. Het grote belang van deze studie ligt in het feit dat, uitgaande van de algemeen gekende thermodynamische wetten, de aktiviteitskoëfficiënt kan afgeleid worden zonder tussenkomst van empirische factoren en op een analoge basis als voor de ionen in oplossing.

Wanneer twee ionen in oplossing zich in evenwicht bevinden met de resinaationen, dan is de partiële molaire-vrije-enthalpie \bar{G} van de opgeloste en gefixeerde ionen aan elkaar gelijk. Dit verband geldt voor elke verdeling van elektrolyten tussen 2 fazen [51].

Voor het geval 2 ionen A en B zich bevinden in een oplossing (I) in evenwicht met de ionenwisselaar (II) mag vooropgesteld worden dat :

$$\begin{aligned} (\bar{G}_{AX})_I &= (\bar{G}_{AX})_{II} \\ (\bar{G}_{BX})_{II} &= (\bar{G}_{BX})_{II} \end{aligned} \quad (28)$$

Steunend op het dissociatieschema van de elektrolyten leidt men zoals voor vergelijking (16), af :

$$\begin{aligned} (\bar{G}_{AX})_I &= (\bar{G}_{A^{a+}})_I + \frac{a+}{x_-} (\bar{G}_{X^{x-}}) = (\bar{G}_{AX})_{II} = (\bar{G}_{A^{a+}})_{II} + \frac{a+}{x_-} (\bar{G}_{X^{x-}})_{II} \\ (\bar{G}_{BX})_I &= (\bar{G}_{B^{b+}})_I + \frac{b+}{x_-} (\bar{G}_{X^{x-}}) = (\bar{G}_{BX})_{II} = (\bar{G}_{B^{b+}})_{II} + \frac{b+}{x_-} (\bar{G}_{X^{x-}})_{II} \end{aligned} \quad (29)$$

Na eliminatie van de anionen X^{x-} uit beide formules bekomt men :

$$[b (\bar{G}_{A^{a+}}) - a (\bar{G}_{B^{b+}})]_I = [b (\bar{G}_{A^{a+}}) - a (\bar{G}_{B^{b+}})]_{II} \quad (30)$$

Als basishypothese hebben KRISHNAMOORTI en OVERSTREET [67] aangenomen dat de bijdrage van de opgeloste ionen in de resinaatfaze tot de partiële molaire vrije-enthalpie te verwaarlozen is. Aldus stelt de rechterterm van vergelijking (30) alleen de partiële molaire-vrije-enthalpie voor van de vastgelegde ionen in de resinaatfaze. De experimentele meetbare waarden van het linkerlid werden in vorige paragraaf behandeld. De variabelen, welke de partiële molaire-vrije-enthalpie van een ion bepalen, zijn : de concentratie in de resinaatfaze, de potentiële energie van het veld, de druk en de temperatuur, zodat :

$$(\bar{G}_{A^{a+}})_{II} = f_1 (M_{A^{a+}})_{II} + f_2 (\xi) + f_3 (P) + f_4 (T^*) \quad (31)$$

In een ionenwisselaar spelen de uitwisselingsprocessen zich af bij konstante temperatuur en druk ; alleen de concentratie en de elektrostatistische omstandigheden spelen dus een rol.

Wegens de elektroneutraliteit in de resinaatfaze blijft het totaal aantal ladingen per volume konstant ; anderzijds is de elektrostatistische aantrekking voor een bepaald ionenpaar eveneens konstant en wordt vergelijking (31) herleid tot :

$$(\bar{G}_{A^{a+}})_{II} = f_I (M_{A^{a+}})_{II} + k^{te} \quad (32)$$

Analoog aan het begrip "aktiviteit van de ionen in oplossing", gedefinieerd door LEWIS en RANDALL [70], wordt de aktiviteit der resinaationen bepaald als volgt :

$$f_I (M_{A^{a+}})_{II} = RT \ln \pi (M_{A^{a+}})_{II} \quad (33)$$

na substitutie in het rechterlid van vergelijking (30) bekomt men :

$$(\bar{G}_{A^{a+}})_{II} - (\bar{G}_{B^{b+}})_{II} = RT \ln \frac{\pi^{b(M_{A^{a+}})_{II}}}{\pi^{a(M_{B^{b+}})_{II}}} + k^{te} \quad (34)$$

Op grond van de theorie van GUGGENHEIM [50] voor de adsorptie van gassen, voerden KRISHNAMOORTI et al. [66] een aktiviteitsfaktor in ; deze faktor houdt rekening met een mogelijke kristallijne structuur van de ionenwisselaar en de valenties der uitwisselende ionen :

$$\pi (M_{A^{a+}})_{II} = \frac{N_{AR}}{\alpha_1 N_{AR} + \alpha_2 N_{BR} + \alpha_3 N_{CR} \dots} = \frac{N_{AR}}{\sum_i \alpha_n M_{XR}} \quad (35)$$

$$\pi (M_{B^{b+}})_{II} = \frac{N_{BR}}{\alpha_1 N_{AR} + \alpha_2 N_{BR} + \alpha_3 N_{CR} \dots} = \frac{N_{BR}}{\sum_i \alpha_n M_{XR}}$$

Hierin stellen $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ parameters voor welke, naar gelang de valentie der ionen en de ruimtelijke verdeling der funktionele groepen in de resinaatfaze, een verschillende waarde vertonen, gegeven door de formule :

$$\alpha Z = c_+ Z - 2 c_+ + 2 \quad (36)$$

waarin Z een structuurfaktor van het resinaat uitmaakt ($Z = 2$ voor een lineaire structuur ; $Z = 4$ voor een bladerstructuur, $Z = 6$ voor een tridimensioneel rooster) en c_+ de valentie der uitwisselende ionen voorstelt.

TABEL I

Aktiviteitsparameters α van de resinaationen met valenties C_i .			
Z	α		
	$c_+ = 1$	$c_+ = 2$	$c_+ = 3$
2	1	1	1
4	1	1,5	2
6	1	5/3	7/3

Uit deze tabel kan men afleiden dat, voor i.i.-evenwichten, de hypotese van VANSELOW [92] geldig is, doch dat er een afwijking optreedt in het geval van evenwichten tussen ionen met verschillende valenties.

2.2.3. Formulering van de evenwichtskonstante

De formulering van de evenwichtskonstante is nu mogelijk door combinatie van de vergelijkingen (13) (22) en (27) of (13) (22) en (35).

In het eerste geval verkrijgt men de uitdrukking door BOYD [19] voorgesteld :

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)^b \frac{c}{A} \frac{a}{q B} \frac{(\gamma_{\pm BX})^{(b+1)}_a}{(\gamma_{\pm AX})^{(a+1)}_b} (q_A/a + q_B/b)^{a-b} \quad (37)$$

en in het tweede geval de formule van KRISHNAMOORTI et al. [67]

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)^b \frac{c}{A} \frac{a}{q B} \frac{(\gamma_{\pm BX})^{(b+1)}_a}{(\gamma_{\pm AX})^{(a+1)}_b} (\alpha_1 q_A/a + \alpha_2 q_B/b)^{a-b} \quad (38)$$

De symbolen, in de formules (37) en (38) gebruikt, zijn :

q_A q_B : meq/g concentratie in de resinaatfase

c_A c_B : meq/ml concentratie in de oplossing

γ_{\pm} : molaire aktiviteitskoefficiënt

α_1 α_2 : factoren afhankelijk van de valenties der ionen A en B.

De uitdrukkingen voor de evenwichtskonstante (37) en (38) bevatten drie groepen van factoren :

1. de massaproducten van de reagerende ionen ,
2. de quotiënten van de molaire aktiviteitskoefficiënten der opgeloste ionen ;
3. de korrektiefactoren voor de aktiviteit der ionen in de resinaatfaze.

De bovenstaande formuleringen werden ten opzichte van hun oorspronkelijke vorm gewijzigd : steeds werden stoëchiometrische concentraties aangegeven i.p.v. molaire concentraties.

Eveneens werden de werkelijke valenties van de ionen ingevoerd, waar doorgaans in de literatuur de herleide valenties te vinden zijn.

Aan de evenwichtskonstante K_{AB} kan, ons inziens geen reële fysische betekenis gehecht worden. Immers de waarde van K_{AB} bevat niet alleen de selektiviteitskonstante K_S (zie 2.1.), die de affiniteit van de ionen voor de funktionele groepen uitdrukt, doch ook de korrektiefaktor voor de aktiviteit der resinaat-ionen, voor geen fysische interpretatie vatbaar. Experimenteel blijkt dat de waarde van K_{AB} niet altijd konstant is over een uitgebreid concentratiegebied. Dit zou volgens KRISHNAMOORTI [66] te wijten zijn, aan de verscheidenheid van de funktionele groepen, in de meeste ionenwisselaars aanwezig, en aan het doorgaans gering bedrag van de entropieverschillen tussen de uitwisselende ionen.

2.3. Thermodynamische theorieën

In de ionenwisselingsmodellen, hierboven uiteengezet, werd alleen melding gemaakt van de uitwisseling tussen de ionen zonder de begeleidende processen zoals de hydratatie, de elektrolytopname en de volumeverandering te beschouwen.

GREGOR [49] en daarna GLUECKAUF [45] onderzochten voor het eerst nader de faktor zwelling in het ionenwisselingsproces alsook de aktiviteitskoefficiënt in de resinaatfaze. De affiniteitsverschillen tussen de ionen onderling, poogden zij af te leiden van de hydradatiegraad van de ionen, de osmotische druk in het nars, en de affiniteitskonstante. Tot een kwantitatieve overeenstemming tussen de teoretisch berekende, en de experimentele waarden konden voornoemde auteurs niet komen zonder het invoeren van empirische konstanten.

Deze "osmotische druk"-methode werd verder uitgewerkt door MYERS en BOYD [74]; deze auteurs vonden een goede overeenkomst tussen de theoretische en de experimentele waarden voor zover het 1-1-evenwichten betref, in syntetische organische ionenwisselaars met een gering gehalte aan keten verbindende elementen.

Door GAINES en THOMAS [42] werd de eerste werkelijk algemeen geldende thermodynamische theorie van het ionenwisselingsproces ontworpen. Wegens het fundamenteel belang van deze theorie voor de verdere ontwikkeling van de kennis van het ionenwisselingsmechanisme zal deze in 't kort worden uiteengezet.

Bij reactie van twee kationen, A^{a+} en B^{b+} , die een gezamenlijk anion X^{x-} bezitten, met een ionenwisselaar, zijn er vier onafhankelijke componenten : A^{a+} , B^{b+} , X^{x-} en het solvent S (meestal H_2O). Noemt men n_A , n_B en n_X het aantal mols van A^{a+} , B^{b+} en X^{x-} in de vaste fase, m_A , m_B en m_X het overeenkomstig aantal mols in de vloeistof dan geldt de massabalans :

$$\begin{aligned}\delta n_A + \delta m_A &= 0 \\ \delta n_B + \delta m_B &= 0\end{aligned}\tag{39}$$

De noodzakelijke voorwaarde voor elektroneutraliteit in de resinaat- en vloeistoffase luidt nu :

$$\begin{aligned}a_+ \delta n_A + b_+ \delta n_B - x_- \delta n_X &= 0 \\ a_+ \delta m_A + b_+ \delta m_B - x_- \delta m_X &= 0\end{aligned}\tag{40}$$

De voorwaarde van het solvent, door GIBBS geformuleerd, wordt :

$$\delta n_S + \delta m_S + \delta l_S = 0\tag{41}$$

De partiële molaire-vrije-enthalpie van de ionen in de solvent- en de resinaatfase zijn bij konstante druk en temperatuur aan elkaar gelijk (eveneens de chemische potentiaal) zoals geformuleerd werd in vergelijking (29) en (30).

Deze laatste vergelijking, welke door KRISHNAMOORTI [67] voor het eerst werd ingevoerd, ligt ook aan de basis van de theoretische studies van GAINES en THOMAS [42].

Ten einde de variatie in de resinaatfaze gemakkelijker matematicisch uit te drukken, voeren deze auteurs een ekwivalente massa in, d.w.z. een hoeveelheid (g) ionenwisselaar welke één ekwivalent (of milli-ekwivalent) ionenwisselingskapaciteit vertegenwoordigt. De samenstelling van één ekwivalent gewicht der resinaatfaze, welke de ionen A^{a+} , B^{b+} en X^{x-} bevat, wordt gegeven door de vergelijking :

$$a_+ n_A + b_+ n_B - x_- n_X = 1 \quad (42)$$

Hierin hebben n_A , n_B en n_X dezelfde betekenis als in de basisvergelijkingen (39), (40) en (41), doch nu uitgedrukt per één ekwivalent.

Stelt men $N_A = a_+ n_A$; $N_B = b_+ n_B$ en $N_X = x_- n_X$, dan geldt :

$$N_A + N_B - N_X = 1 \quad (42 \text{ bis})$$

Daar de aktiviteitskoefficiënten in de waterige faze en in de resinaatfaze, eveneens gedefinieerd worden door de vergelijkingen (24) en (34) kan men door substitutie van deze beide formules in vergelijking (30) de thermodynamische evenwichtskonstante uitmaken :

$$[b_+ (\bar{G}_{A^{a+}}^o)_I - a_+ (\bar{G}_{B^{b+}}^o)_I] + RT \ln \frac{(M_{A^{a+}} \gamma_{A^{a+}})^b}{(M_{B^{b+}} \gamma_{B^{b+}})^a} = [b_+ (\bar{G}_{A^{a+}}^o)_{II} - a_+ (\bar{G}_{B^{b+}}^o)_{II}] + RT \ln \frac{(N_{A^{a+}} f_{A^{a+}})^b}{(N_{B^{b+}} f_{B^{b+}})^a} \quad (43)$$

hetzij :

$$K_a = \frac{(N_{A^{a+}})^b (M_{B^{b+}})^a \gamma_{B^{b+}}^a f_{A^{a+}}^b}{(N_{B^{b+}})^a (M_{A^{a+}})^b \gamma_{A^{a+}}^b f_{B^{b+}}^a} = \exp \left[\frac{a_+(\bar{G}_{B^{b+}}^0)_I - b_+(\bar{G}_{A^{a+}}^0)_I + b_+(\bar{G}_{A^{a+}}^0)_{II} - a_+(\bar{G}_{B^{b+}}^0)_{II}}{RT} \right] \quad (44)$$

ARGERSINGER en EKEDAHL [6] hebben aangetoond dat door combinatie van de vergelijking van GIBBS-DUHEM [51] met de formulering van de thermodynamische evenwichtskonstante, de aktiviteitskoefficiënt van de resinaationen experimenteel kan afgeleid worden.

Voor het stelsel met vier onafhankelijke componenten luidt de GIBBS-DUHEM-vergelijking :

$$n_{A^{a+}} d \ln N_{A^{a+}} f_{A^{a+}} + n_{B^{b+}} d \ln N_{B^{b+}} f_{B^{b+}} + n_{X^{x-}} d \ln N_{X^{x-}} f_{X^{x-}} + n_S d \ln a_S = 0 \quad (45)$$

Het verband tussen de thermodynamische evenwichtskonstante en de selectiviteitskonstante [gedefinieerd door vergelijking (11)] is analytisch te formuleren als volgt :

$$\ln K_a = \ln K_S + \ln f_{A^{a+}}^{b+} - \ln f_{B^{b+}}^{a+} \quad (46)$$

Het grote belang van deze vergelijking ziet men dadelijk in wanneer deze gedifferentieerd wordt, K zijnde konstant :

$$d \ln K_a = d \ln K_S + d \ln f_{A^{a+}}^{b+} - d \ln f_{B^{b+}}^{a+} = 0 \quad (47)$$

In vergelijking (29) kan men ook de symbolen vervangen door hun overeenkomstige experimenteel meetbare waarden :

$$x_- d \ln M_{A^{a+}} \gamma_{A^{a+}} + a_+ d \ln M_{X^{x-}} \gamma_{X^{x-}} = x_- d \ln N_{A^{a+}} f_{A^{a+}} + a_+ d \ln N_{X^{x-}} f_{X^{x-}} \quad (29 \text{ bis})$$

$$x_- d \ln M_{B^{b+}} \gamma_{B^{b+}} + b_+ d \ln M_{X^{x-}} \gamma_{X^{x-}} = x_- d \ln N_{B^{b+}} f_{B^{b+}} + b_+ d \ln N_{X^{x-}} f_{X^{x-}}$$

Na herschikking bekomt men :

$$d \ln \left(\frac{N_{A^{a+}}}{M_{A^{a+}} \gamma_{A^{a+}}} \right)^{x_-} \left(\frac{N_{X^{x-}}}{M_{X^{x-}} \gamma_{X^{x-}}} \right)^{a_+} + d \ln f_{A^{a+}}^{x_-} + d \ln f_{X^{x-}}^{a_+} = 0 \quad (46)$$

$$d \ln \left(\frac{N_{B^{b+}}}{M_{B^{b+}} \gamma_{B^{b+}}} \right)^{x_-} \left(\frac{N_{X^{x-}}}{M_{X^{x-}} \gamma_{X^{x-}}} \right)^{b_+} + d \ln f_{B^{b+}}^{x_-} + d \ln f_{X^{x-}}^{b_+} = 0$$

Stelt men :

$$K_A^{x_-} = \frac{N_{A^{a+}}^{x_-} N_{X^{x-}}^{a_+}}{M_{A^{a+}}^{x_-} \gamma_{A^{a+}}^{x_-} M_{X^{x-}}^{a_+} \gamma_{X^{x-}}^{a_+}} \quad \text{en} \quad K_B^{x_-} = \frac{N_{B^{b+}}^{x_-} N_{X^{x-}}^{b_+}}{M_{B^{b+}}^{x_-} \gamma_{B^{b+}}^{x_-} M_{X^{x-}}^{b_+} \gamma_{X^{x-}}^{b_+}} \quad (49)$$

dan bekomt men twee vergelijkingen, welke dezelfde vorm hebben als vergelijking (46). Door combinatie van deze uitdrukkingen met vergelijking (29 bis) is het mogelijk $f_{A^{a+}}$ en $f_{B^{b+}}$ te berekenen.

Dit vereist nochtans de integratie vanuit een standaardtoestand (a) of (b), isothermisch naar een evenwichtstoestand (Q), van de bekomen differentiaalvergelijking. Wanneer men $N_{X^{x-}}$ konstant veronderstelt bekomt men :

$$\ln f_{A^{a+}}^{b_+}(Q) = \ln f_{A^{a+}}^{b_+}(a) - \{N(Q) - N(a)\} - N_{B^{b+}} + \ln K_S(Q) +$$

$$+ N_{X^{x-}} \{ \ln K_A^{b_+}(Q) - \ln K_A^{b_+}(a) \} + \int_{(a)}^{(Q)} \ln K_S d N_{B^{b+}} - a_+ b_+ \int_{(a)}^{(Q)} n_S d \ln a_S$$

en

$$\begin{aligned} \ln f_{B^{b+}}^{a+}(Q) &= \ln f_{B^{b+}}^{a+}(b) - \{N(Q) - N(b)\} + N_{A^{a+}} \ln K_S(Q) \\ &+ N_{X^{x-}} \{ \ln K_B^{a+}(Q) - \ln K_B^{a+}(b) \} - \int_{(Q)}^{(b)} \ln K_S \, d N_B \\ &+ a_+ b_+ \int_{(Q)}^{(b)} n_S \, d \ln a_S \end{aligned} \quad (51)$$

Substitutie van de vergelijkingen (50) en (51) in (47) leidt uiteindelijk tot :

$$\begin{aligned} \ln K_a &= (b_+ - a_+) (1 - N_{X^{x-}}) + \ln \frac{f_{A^{a+}}^{b+}(a)}{f_{B^{b+}}^{a+}(b)} - N_{X^{x-}} \ln \frac{K_A(a)}{K_B(b)} + \\ &+ \int_{(a)}^{(b)} \ln K_S \, d N_{B^{b+}} - a_+ b_+ \int_{(a)}^{(b)} n_S \, d \ln a_S \end{aligned} \quad (52)$$

Deze theorie houdt dus rekening met alle factoren, welke een rol spelen in het ionenwisselingsproces, en verklaart volledig het ionenwisselingsmechanisme. De fysische interpretatie van de formules (50), (51) en (52) is echter niet eenvoudig en dient in elk geval afzonderlijk te worden onderzocht. Het spreekt vanzelf dat deze vergelijkingen slechts praktisch kunnen gebruikt worden na invoeren van enkele vereenvoudigingen.

Door BAUMANN en ARGERSINGER [13] werd een gewijzigde voorstelling van vergelijking (52) bekomen door integratie van de vergelijkingen (29 bis) en (48) bij konstante totale molariteit $M_0 = M_{A^{a+}} + M_{B^{b+}}$. Deze vergelijking, welke later (zie hoofdstuk IV) zal toegelicht worden, neemt niets weg van het fundamenteel karakter van de besproken uitdrukking (52).

* * *

Hoofdstuk II

KINETIKA DER IONENWISSELING

I. ALGEMEENHEDEN

Wanneer een oplossing van het ion A^{a+} in contact wordt gebracht met een ionenwisselaar in de B-vorm (R_bB), vangt dadelijk de uitwisseling aan van de vastgelegde ionen door de opgeloste ionen. Deze uitwisseling gaat door, tot wanneer een evenwichtstoestand optreedt tussen de vloeistof- en de resinaatfaze. De tijdspanne tussen het eerste contact en het instellen van het evenwicht, is afhankelijk van velerlei factoren ; de bijzonderste zijn : de natuur van de ionen, de concentratie van de oplossing en de structuur van de ionenwisselaar.

Voor ionenwisselaars in een kolom en een er doorheen vloeiende oplossing, is de kennis van de reaktiesnelheid tussen de ionen in de beide fazen van zeer groot belang. Immers, hoe sneller en vollediger de uitwisseling doorgaat des te groter is het rendement van de ionenuitwisselaar voor eenzelfde procentuele doorbraak van het uitwisselend ion.

De kinetika van de ionenwisseling speelt een grote rol bij de scheiding op kolom van een mengsel ionen. De scheidingsmogelijkheden van een kolom met bepaalde lengte zijn immers recht evenredig met de nauwheid en de vorm van de elutiezones ; wanneer de chromatografische banden op een ionenwisselingskolom diffuus zijn. b.v., is de wederzijdse besmetting van twee aangrenzende banden soms zo belangrijk dat een behoorlijke scheiding onmogelijk wordt.

Het is de bedoeling in dit hoofdstuk een syntetisch overzicht te geven van het kinetisch gedrag van ionenwisselingskolommen. Slechts elementaire wiskundige afleidingen, noodzakelijk om het overzicht te begrijpen, zullen worden aangegeven, met opgave van de geciteerde auteurs.

2. ALGEMEEN VERLOOP VAN DE IONENWISSELINGSREAKTIE

De uitwisselingsreactie wordt algemeen voorgesteld door de uitdrukking (12); om echter de voorstelling te vereenvoudigen werd aangenomen dat de uitwisselende ionen éénwaardig zijn. Men bekomt aldus de formulering :



Deze uitwisselingsreactie treedt op wanneer een oplossing van het ion A^+ in contact wordt gebracht met een ionenwisselaar in de B-vorm. Het reactiemechanisme kan in volgende stadia worden ingedeeld :

1. Diffusie van het ion A^+ door de vloeistoffilm rond het harsoppervlak (filmdiffusie).
2. Diffusie van het ion A^+ in de resinaatfaze (partikeldiffusie).
3. Chemische reactie tussen het ion A^+ en de funktionele groep door het B^+ -ion bezet.
4. Tegendiffusie van het ion B^+ doorheen de resinaatfaze (partikeldiffusie).
5. Diffusie van het ion B^+ door de vloeistoffilm rond het harsoppervlak (filmdiffusie).

Naar gelang het geval, waarin men zich bevindt, is één van deze vijf stappen, bepalend voor de snelheid der reactie.

Voor de uitwisselingsreactie tussen 2 ionen in relatief hoge concentratie mag men, volgens BOYD en med. [20], de eerste en vijfde stap verwaarlozen. In zulke gevallen worden de diffusie- en chemische reacties de snelheidsbepalende factoren. Wanneer het gaat om zeer verdunde oplossingen met een zeer geringe concentratiegradiënt tussen de ionen in oplossing en in de resinaatfaze, speelt de filmdiffusie wel een belangrijke rol. De wiskundige vorm van de kinetische vergelijking is dezelfde als de chemische reactie de snelheidsbepalende faktor is.

De vormingssnelheid van de resinaatverbinding AR (N_{AR}) kan afgeleid worden uit formule (53) volgens de gewone wetten van twee konkurrerende reacties. Aldus bekomt men :

$$\frac{d N_{AR}}{dt} = k_1 M_{A+} N_{BR} - k_2 M_{B+} N_{AR} \quad (54)$$

$$= - N_{AR} (k_1 M_{A+} + k_2 M_{B+}) + k_1 M_{A+} (N_{AR} + N_{BR}) \quad (55)$$

Hierin stellen k_1 en k_2 de kinetische constanten voor van de voorwaartse en respectievelijk omgekeerde reacties. Integratie van vergelijking (55) bij konstante uitwendige concentratie, levert (20) :

$$N_{AR} = \frac{k_1 M_{A+} (N_{AR} + N_{BR})}{k_1 M_{A+} + k_2 M_{B+}} [1 - \exp \{ - (k_1 M_{A+} + k_2 M_{B+}) t \}] = Q \quad (56)$$

Indien na een tijd $t = \infty$ gans het hars in de A-vorm gebracht wordt, Q_{∞} de totale capaciteit bij t_{∞} voorstelt, en $S_1 = k_1 M_{A+} + k_2 M_{B+}$, dan wordt vergelijking (56) vereenvoudigd tot een gewone exponentiële vergelijking :

$$Q = Q_{\infty} [1 - \exp. \{ - (k_1 M_{A+} + k_2 M_{B+}) t \}] \quad (56 \text{ bis})$$

$$= Q_{\infty} (1 - e^{-S_1 t})$$

Het verschil tussen de eindconcentratie en de aktuele concentratie in de resinaatfaze neemt dus exponentieel af met de tijd. Dit is de reden waarom de volledige omzetting van een hars in een bepaalde ionenvorm zoveel tijd vergt wanneer de concentratie van de omgevende oplossing $(k_1 M_{A+} + k_2 M_{B+})$ laag is.

BOYD [20] [21] heeft een speciale techniek (shallow bed technique) uitgewerkt, waarbij het evenwicht tussen de ionen en de oplossing bestudeerd wordt bij konstante uitwendige concentratie en na een zeer korte kontaktduur in een dunne laag ionenwisselaar. Hij is erin geslaagd deze formules experimenteel te toetsen.

BIEBER en med. [16] hebben naderhand de verschillende koëfficiënten van het massatransfer kwantitatief bepaald.

Deze methodes waren zeer vruchtbaar om de basiswetten van de kinetika van het ionenwisselingsproces te achterhalen en te begrijpen in het licht van de gangbare wetten van de scheikunde. Later maakte BOYD [21] gebruik van de algemene kinetische wetten afgeleid voor dunne lagen en paste deze toe op de kolommen. De basisveronderstellingen, die de auteur aanneemt voor de werking van ionenwisselingskolommen, zijn soms zo sterk vereenvoudigd dat de overeenkomst tussen de werkelijke toestand en het fysiko-chemisch model geringer wordt.

3. BESCHRIJVING VAN HET KINETISCH GEDRAG VAN IONENWISSELINGSKOLOMMEN

Ionenwisselaars worden heden bijna uitsluitend gebruikt in vaste bedden (kolommen). De te behandelen oplossing stroomt doorheen dit vast bed ; de scheikundige en fysische omstandigheden worden aangepast aan het voorgestelde doel. Men onderscheidt hoofdzakelijk twee soorten uitwisselingsprocessen :

1. *verzadigingsprocessen* : hierbij worden één of meerdere ionen uit het influent door de ionenwisselaar vastgelegd tot wanneer de kolom aan deze componenten verzadigd is ;
2. *zuiveringsprocessen* : waarbij slechts een geringe hoeveelheid van een mengsel op een kolom wordt gebracht en daarna door gebruik van één of meer verdringingsoplossingen het gewenste component van de andere wordt afgezonderd.

Beide typen van ionenwisselingsprocessen berusten op dezelfde basisverschijnselen. Mits zekere aanpassingen is het dan ook mogelijk de twee gevallen mathematisch te beschrijven volgens eenzelfde schema en met dezelfde parameters.

3.1 Ionenwisselingsprocessen met lineaire kinetika

HIESTER en VERMEULEN [57] hebben een kinetische theorie opgebouwd, gesteund op de theorie van het massatransfer van THOMAS [91] en op de basisgegevens van BOYD [21]. Deze theorieën worden hieronder in 't kort uiteengezet en zullen verder kritisch besproken worden met het oog op hun toepassing.

Stelt men zich een ionenwisselingskolom voor met volume v (cm^3) en dood-volume f_e (dimensieloos), waardoor een oplossing vloeit, met totale concentratie M_0 , van de twee ionen A^+ en B^+ , ($M_{A^+} + M_{B^+} = M_0$), dan kan men de uitwisselingsreactie voorstellen door vergelijking (53). Verder is de vormingssnelheid van het resinaatkomponent met behulp van formule (54) te bepalen.

Ingeval $k_1 = k_2$ en K_{AB} de massawetkonstante voorstelt, is vergelijking (54) aldus te wijzigen :

$$\frac{dN_{AR}}{dt} = k_1 \left[M_{A^+} N_{AR} - \frac{1}{K_{AB}} M_{B^+} N_{AR} \right] \quad (57)$$

Het invoeren van de totale capaciteit N_T en de beginkoncentratie M_{A0} laat toe de vormingssnelheid uit te drukken in functie van één komponent :

$$\frac{dN_{AR}}{dt} = k_1 \left[M_{A^+} (N_T - N_{AR}) - \frac{1}{K_{AB}} (M_{A0} - M_{A^+}) N_{AR} \right] \quad (58)$$

Deze differentiaalvergelijking wordt in een meer algemene vorm omgezet door vervanging van de absolute waarden van de concentraties in de vloeistof- en resinaatfaze door hun relatieve waarden t.o.v. de begin- en totale concentraties in de beide fazen :

$$\frac{d(N_{AR}/N_T)}{dt} = k_1 \left[\frac{M_A}{M_{A0}} \left(1 - \frac{N_{AR}}{N_T} \right) - \frac{1}{K_{AB}} \left(1 - \frac{M_{A^+}}{M_{A0}} \right) \frac{N_{AR}}{N_T} \right] \quad (59)$$

Substitutie van de dimensieloze verhoudingen door de volgende symbolen in de internationale literatuur algemeen aanvaard :

$$\frac{M_A}{M_{A0}} = \lambda \quad \frac{N_{AR}}{N_T} = \alpha \quad \frac{1}{K_{AB}} = r$$

leidt tot de vergelijking (59) in haar definitieve vorm :

$$\frac{d\omega}{dt} = k^{te} [\lambda (1 - \omega) - r \omega (1 - \lambda)] \quad (60)$$

De theorie over het massatransfer in een ionenwisselingskolom kan het best gevolgd worden aan de hand van fig. 4.

De massabalans over een afstand dx in de kolom wordt gegeven door de vergelijking :

$$M_A R dt = (M_A + \frac{\delta M_A}{\delta x} dx) R dt + f_e dx \frac{\delta M_A}{\delta t} dt + R_b dx \frac{\delta N_A}{\delta t} dt \quad (61)$$

Hierin is R : de volumetrische stroomsnelheid in cm^3/min

R_b : de schijnbare dichtheid van het hars in g/cm^3

f_e : de poriënfractie.

De hoeveelheid van het component M_A , dat door de verzadingsvloeistof op de kolom gebracht wordt in een tijd dt , bedraagt de som van de hoeveelheid welke het gedeelte dx verlaat, hetgeen in het poriënvolume $f_e dx$ is achtergebleven en hetgeen op de ionenwisselaar werd vastgelegd in het kolomgedeelte $R dx$.

Deze vergelijking kan vereenvoudigd worden tot :

$$R \frac{\delta M_A}{\delta x} + f_e \frac{\delta M_A}{\delta t} + R_b \frac{\delta N_A}{\delta t} = 0 \quad (62)$$

Deze laatste vergelijking door THOMAS [90] voorgesteld, ligt aan de basis van alle studies over ionenwisselingskolommen.

De aanpassing van de veranderlijken in deze formule laat toe een adequate uitdrukking te vinden voor het behandelde fysisch proces. Vervanging van de stroomopwaartse hoogte door het volume v_x , en de tijd t door een volume dat gelijkmatig stroomt per eenheid van tijd leidt tot een formule, waarin alleen concentraties en volumina voorkomen.

MASSA BALANS IN EEN IONENWISSELINGS KOLOM

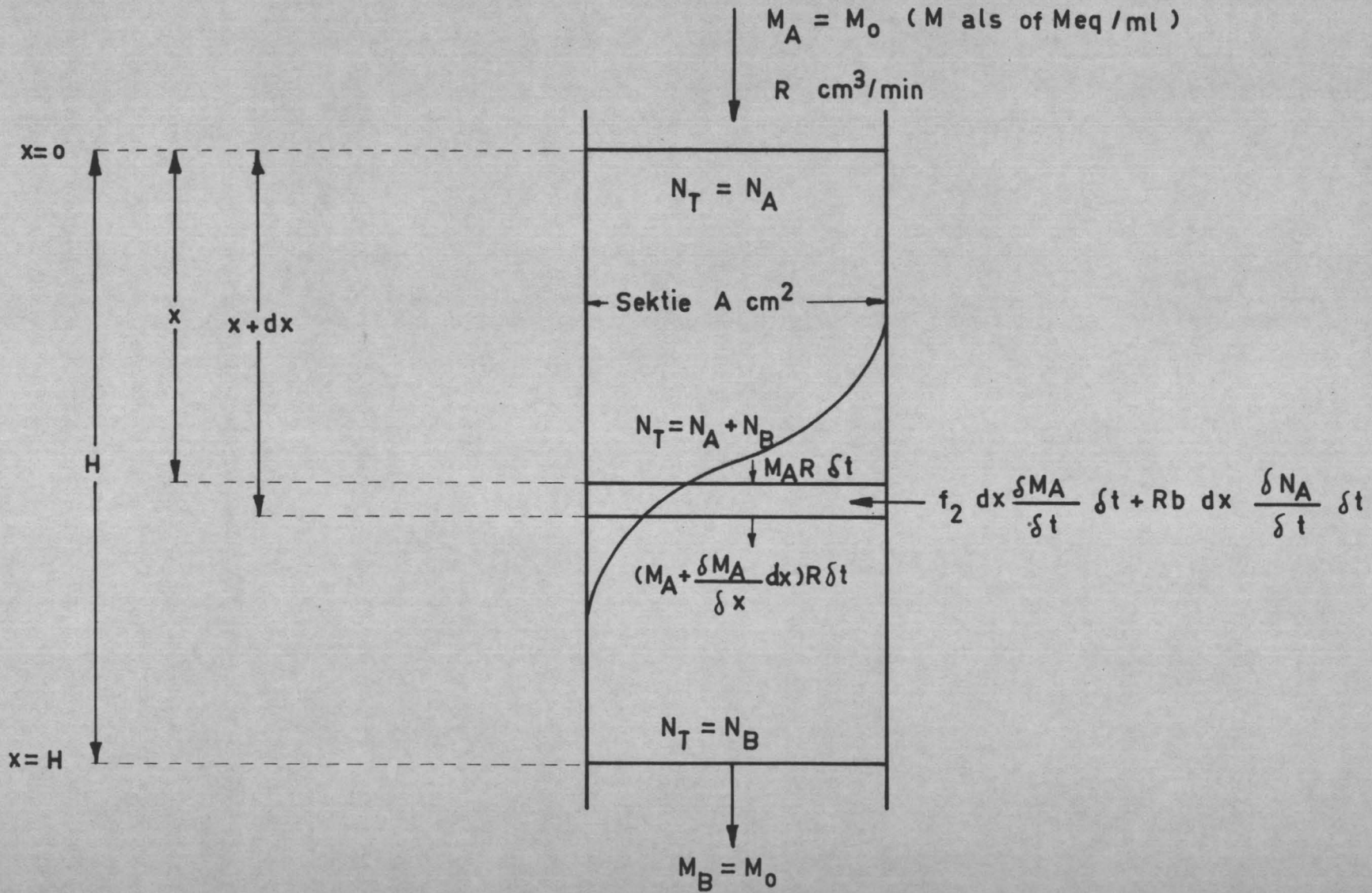


FIG. 4

Wanneer daarenboven het poriënvolume van het doorstroomde volume wordt afgetrokken, wordt formule (62) :

$$\left[\frac{\delta M_A}{\delta v_x} \right] V - v_x f_e + R_b \left[\frac{\delta N_A}{\delta V} \right] v_x = 0 \quad (63)$$

hierin is $v_x = xA$ en $A =$ doorsnede van de kolom in cm^2

$$V = Rt - v_x f_e$$

De combinatie van de vergelijking (60) en (63) vormen het uitgangspunt van de bestudeerde kinetische theorie.

De oplossing van deze twee differentiaalvergelijkingen werd door THOMAS [90] uitgewerkt voor het eenvoudig geval, waarbij geen concentratiegradiënten in de resinaatfase optreden, en de concentratie in het resinaat recht evenredig is met die van de verzadigende oplossing. Dit speciaal geval noemt men een ionenwisselingsproces met lineaire kinetika.

Dit doet zich voor wanneer de molfractie van het beschouwde ion in de ionenwisselaar en in de oplossing zeer klein is d.i. $N_{AR} \ll N_T$ en $M_A \ll M_{A0}$.

In dit geval wordt formule (60) herleid tot :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 \lambda - r \alpha \quad (64)$$

Daar de diffusie in de vaste faze de belangrijkste faktor is die het massatransfer beheerst kan men bij eerste benadering deze diffusieconstante D_s groot nemen zodat er geen belangrijke concentratiegradiënten in de resinaatfase voorkomen. In dit geval kan men aantonen dat de verzadiging van het resinaat lineair verloopt in de tijd (91).

Vergelijking (63) is de voldoende en noodzakelijke voorwaarde voor een functie F met volgende eigenschap

$$dF = N_{A+} dv_x - M_{A+} dV \quad (65)$$

De concentraties worden gedefinieerd door :

$$N_A = \frac{\delta F}{\delta v_x} \quad \text{en} \quad M_A = \frac{\delta F}{\delta V} \quad (66)$$

Het type vergelijking welke dit concentratieverloop beschrijft in functie van de tijd, in een kolom met konstante vloeistofstroom R , wordt alzo :

$$R \frac{\delta^2 F}{\delta v_x \delta V} = R \left[\frac{\delta F}{\delta v_x}, \frac{\delta F}{\delta V} \right] \quad (67)$$

Gekombineerd met vergelijking (65) bekomt men :

$$\frac{\delta^2 F}{\delta v_x \delta V} + A \frac{\delta F}{\delta v_x} + B \frac{\delta F}{\delta V} = 0 \quad (68)$$

met A en B als konstante waarden.

Stelt men

$$F(v_x, V) = e^{-(Bv_x + AV)} \psi(v_x, V) \quad (69)$$

dan is de uitdrukking (68) om te vormen tot :

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta v_x \delta V} = AB\psi \quad (70)$$

THOMAS [90] loste deze differentiaalvergelijking op, en bekam volgende functies :

$$\lambda = \frac{M_A}{M_{A0}} = e^{-(Bv_x + AV)} \left\{ I_0 2 \sqrt{ABv_x V} + \varphi(AV, Bv_x) \right\} \quad (71)$$

$$\omega = \frac{N_A}{N_T} = e^{-(Bv_x + AV)} \varphi(AV, Bv_x) \quad (72)$$

Deze functies stellen typische S-vormige curven voor ; A en B zijn konstanten voor het beschouwde systeem, I_0 een Bessel-functie van de orde nul en $\varphi (AV, Bv_x)$ een bepaalde integraal, te berekenen met behulp van de asymptotische expansieformule van ONSAGER.

VERMEULEN en HIESTER [57] hebben gepoogd deze enigszins zware theorie te verwerken tot een "unit operation" met dimensieloze parameters, analoog aan die van de massa- en warmte-transferteorieën van CHILTON - COLBURN [25] en BEATON - FURNAS [14]. De twee variabelen uit de vergelijking (63) zijn, v_x het harsvolume en V het volume van de verzadigingsvloeistof.

Deze twee grootheden v_x en V worden nu vervangen door dimensieloze parameters, rechtstreeks evenredig met hun numerische waarde.

De eerste parameter, S (de kolomcapaciteitsparameter) waarvan de waarde rechtstreeks evenredig is met de totale capaciteit in de kolom en dus ook met het volume, wordt gedefinieerd door de vergelijking :

$$S \equiv x \frac{vf_e}{R} = k_{kin} N_T R_b \frac{V}{R} \quad (73)$$

Hierin stelt x een kinetische konstante voor met dimensie cm^{-1} en k_{kin} een konstante met dimensies $cm^3 meq^{-1} min^{-1}$.

De tweede parameter, t_p (de "oplossingscapaciteitsparameter), vervangt het totaal volume vloeistof V uit vergelijking (63).

Deze parameter wordt gedefinieerd door de formule :

$$t_p \equiv k_{kin} M_{Ao} \frac{(V-vf_e)}{R} \quad (74)$$

De stoëchiometrische verhouding tussen de hoeveelheid ionen in de verzadigingsoplossing, en de totale beschikbare capaciteit van de ionenwisselaarskolom wordt de verzadigingsparameter T genoemd, en wordt gegeven door de uitdrukking :

$$T = \frac{t_p}{S} = \frac{k_{kin} M_{Ao} (V - v f_e) / R}{k_{kin} N_T R_b v / R} = \frac{M_{Ao} (V - v f_e)}{N_T R_b v} \quad (75)$$

Na substitutie van de uitdrukkingen (73) en (74) in de massabalans (63) bekomt men samen met vergelijking (60) van de reactiesnelheid de uiteindelijke kinetische en diffusievergelijking :

$$-\left(\frac{\delta \lambda}{\delta S}\right)_{t_p} = -\left(\frac{\delta \omega}{\delta t_p}\right)_S = k^{te} [\lambda (1 - \omega) - r \omega (1 - \lambda)] \quad (76)$$

VERMEULEN en HIESTER [57] [94] hebben deze differentiaalvergelijking opgelost op een analoge manier als THOMAS [90]. De parameters λ en ω zijn dus een functie van de drie parameters S , t_p en r .

$$\lambda = f(S, t_p, r) \quad \omega = f(S, t_p, r)$$

en het wiskundig verband wordt uitgedrukt als volgt :

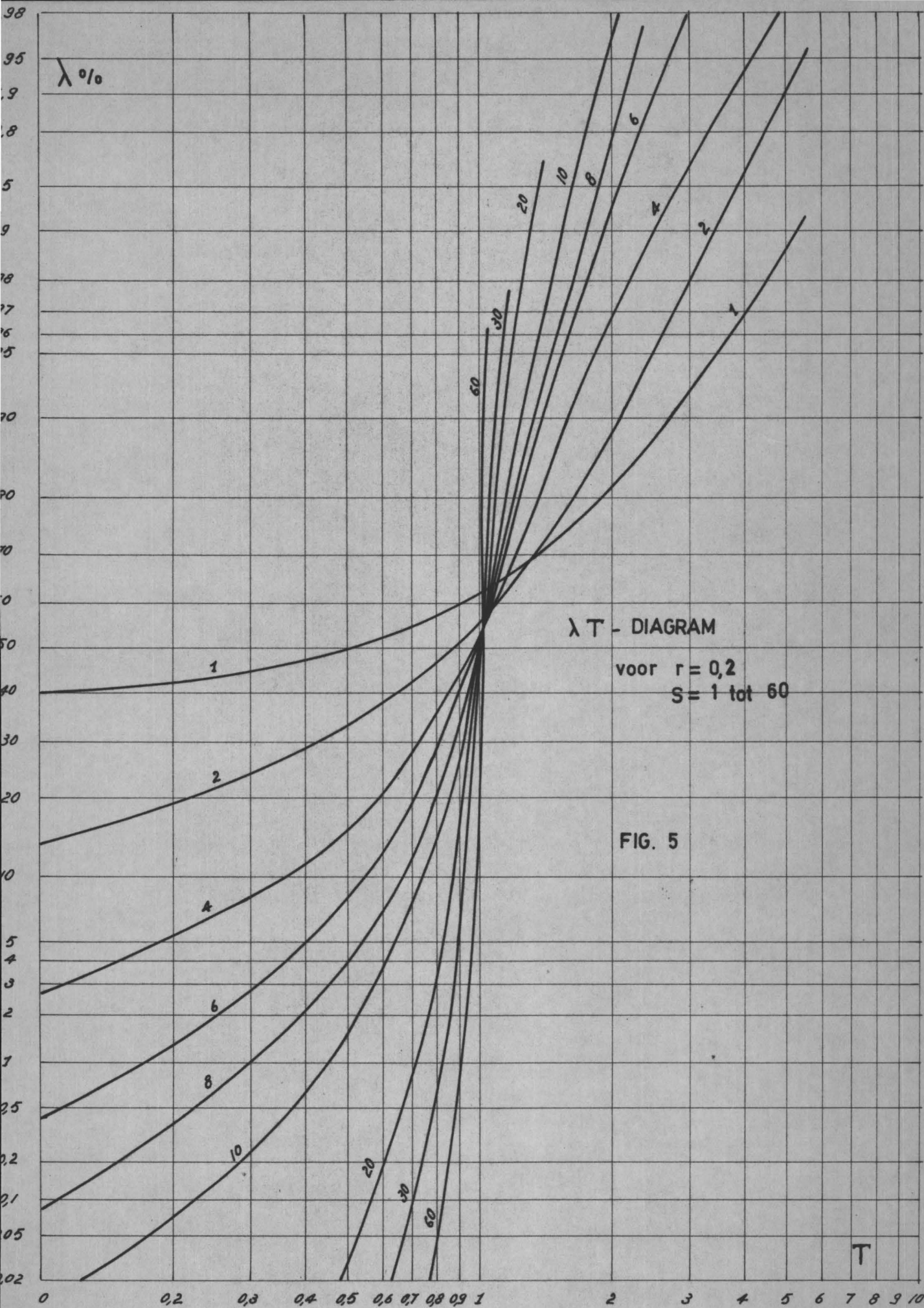
$$\lambda = \frac{J(rS, t_p)}{J(rS, t_p) + e^{(r-1)(t_p-S)} [1 - J(S, r t_p)]} \quad (77)$$

$$\omega = \frac{1 - J(t_p, Sr)}{J(rS, t_p) + e^{(r-1)(t_p-S)} [1 - J(S, r t_p)]} \quad (78)$$

In deze uitdrukking is J een functie, door FURNAS [41] afgeleid, in nauw verband met de getabelleerde functie van BRINKLEY [22].

OPLER en HIESTER [60] hebben deze functie voor een hele reeks waarden van r, S en t_p berekend en er tabellen van opgesteld. Deze tabellen geven de waarde van λ en ω in functie van T voor een reeks waarden van r en S .

In de praktijk is het echter gemakkelijker te werken met grafieken en daarom werden de λT -functies uitgezet op grafiekpapier met de waarschijnlijkheidsfunctie in ordinaat (zie figuren 5, 6 en 7).



$\lambda \%$

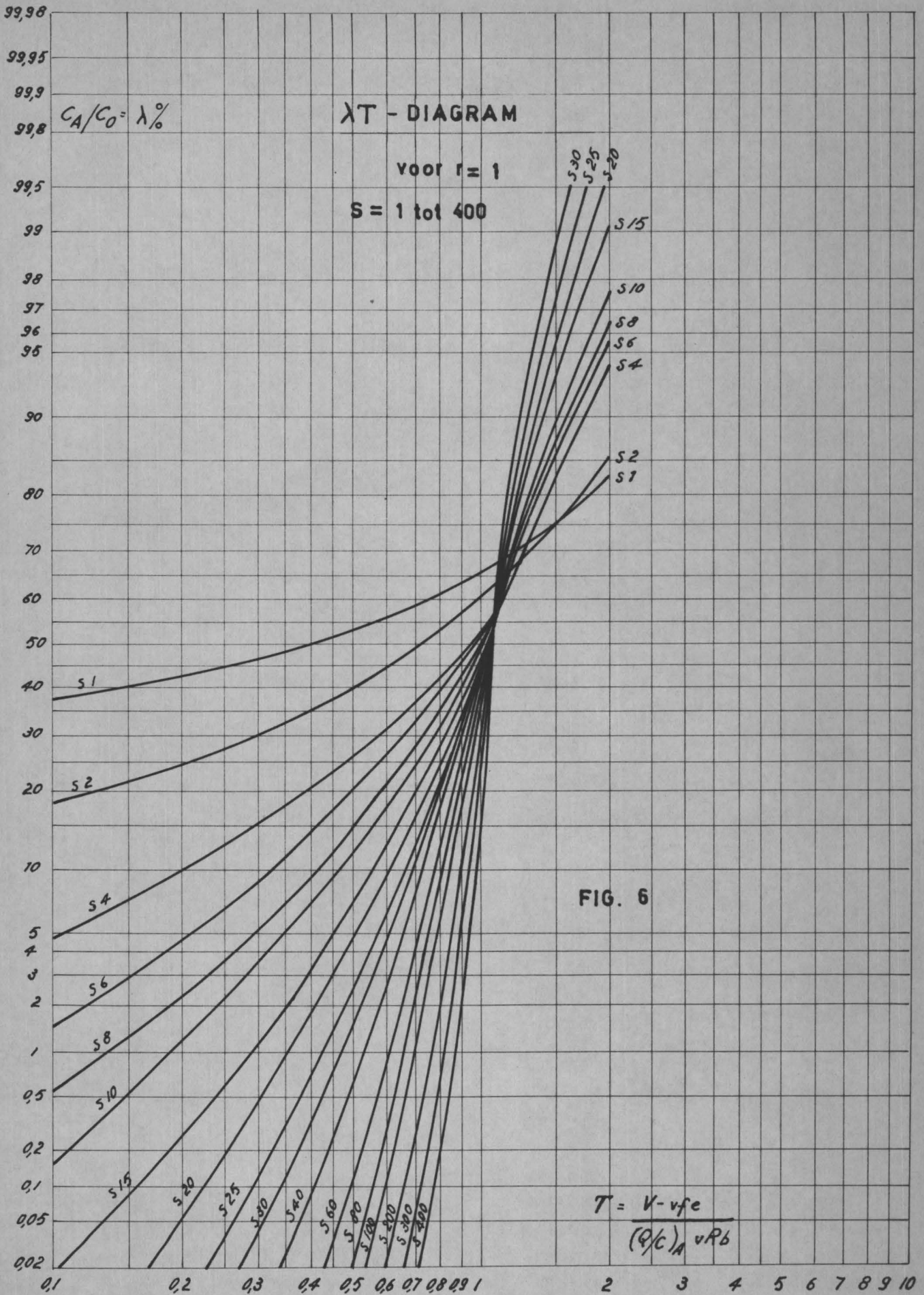
λT - DIAGRAM

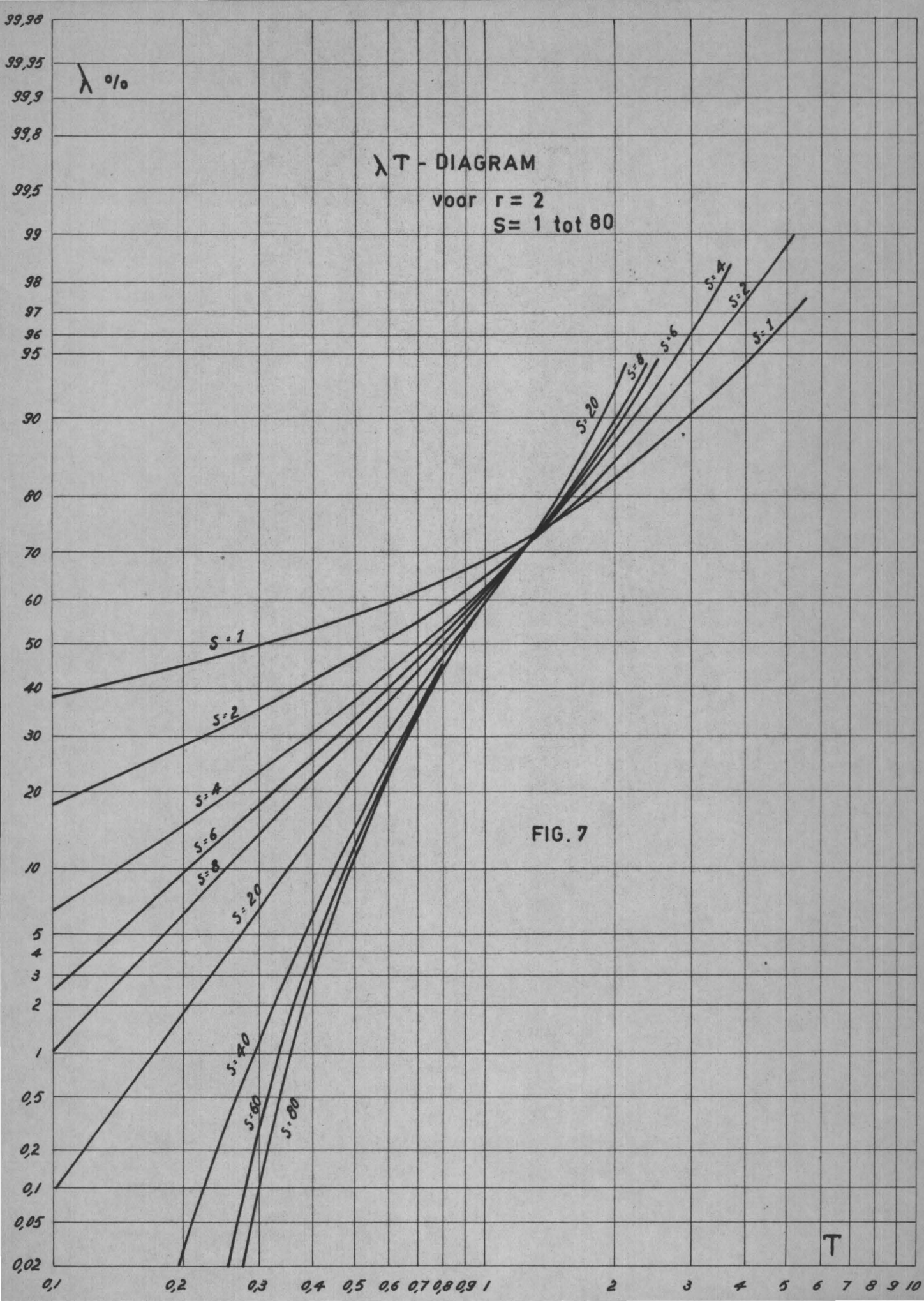
voor $r = 0,2$
 $S = 1$ tot 60

FIG. 5

T

0 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10





Een algemene bespreking van de matematische problemen, welke rijzen bij de oplossing van de kinetische en diffusievergelijkingen langs zuiver analytische weg, werd behandeld door GOLDSTEIN en MURRAY [47] [48]. De bekomen formules zijn echter niet voor direkte praktische toepassingen vatbaar, wegens de geringe overeenkomst tussen de matematische variabelen en de werkelijke veranderlijken in het ionenwisselingsproces.

Het meest interessante aspekt van de theorie van VERMEULEN - HIESTER ligt in het feit dat de diffusievergelijking voor de verschillende stappen der ionenwisselingsreactie (zie II 2) altijd teruggebracht worden tot uitdrukkingen welke dezelfde matematische vorm hebben als vergelijking (60).

De vergelijking voor filmdiffusie luidt :

$$\left[\frac{dN_{AR}}{dt} \right]_{\text{Film}} = (k_F)_A a_F \frac{f_e}{R_b} (M_A - M_{Aev.}) = (k_F)_B a_F \frac{f_e}{R_b} (M_{Bev.} - M_B) \quad (79)$$

De evenwichtskoncentratie aan het hersoppervlak kan afgeleid worden uit de massawet :

$$M_{Aev.} = \frac{M_B N_{AR}}{K_{AB} N_{BR}} = \frac{M_O N_{AR} - M_A N_{AR}}{K_{AB} N_T - K_{AB} N_{AR}} \quad (80)$$

Door combinatie van (79) en (80) kan men een formule bekomen van de vorm :

$$\left[\frac{d N_{AR}}{dt} \right]_{\text{Film}} = \frac{(k_F)_A (k_F)_B a_F K_{AB} f_e}{[(k_F)_B K_{AB} N_B + (k_F)_A N_A] R_b} [M_A (N_T - N_A) - r N_A (M_O - M_A)] \quad (81)$$

Deze vergelijking kan dus teruggebracht worden tot de uitdrukking (76) als de koëfficiënt konstant blijft gedurende het hele proces.

De kinetische vergelijking voor partikeldiffusie heeft een analoge vorm als formule (79) :

$$\frac{dN_{AR}}{dt} = k_P a_P (N_{AR_{ev}} - N_{AR}) = k_P a_P (N_{BR_{ev}} - N_{BR}) \quad (82)$$

In deze formule houdt men alleen rekening met de gemiddelde concentratie in de resinaatfase (de concentratiegradiënten worden verwaarloosd). Door deze vereenvoudiging is de theorie van VERMEULEN - HIESTER slechts strikt genomen geldig voor processen met lineaire kinetika.

Substitutie van (80) in (82) leidt tot :

$$\left[\frac{dN_{AR}}{dt} \right]_{Part.} = \frac{k_P a_P K_{AB}}{(K_{AB}-1)M_A + M_0} [M_A (N_T - N_A) - r N_A (M_0 - M_A)] \quad (83)$$

In de algemene formule (76) is de waarde van de konstante af te leiden uit de coëfficiënten der formules (79) en (83).

Stelt men immers :

$$k_{Film} = \frac{(k_F)_A (k_F)_B a_F K_{AB} f_e}{[(k_F)_B K_{AB} N_B + (k_F)_A N_A] R_b} \quad (84)$$

$$r = 1/K_{AB}$$

en veronderstelt men dat $(k_F)_A = (k_F)_B$

dan bekomt men :

$$k_{Film} = \frac{k_F a_F}{1 + (r-1) (N_{AR}/N_T)} \quad (84 \text{ bis})$$

Gans analoog wordt de partikeldiffusiekonstante gegeven door de vergelijking :

$$k_{\text{Part.}} = \frac{k_p a_p}{(1-r) M_A - r M_0} \quad (85)$$

De diffusiestap, welke het traagst is, bepaalt de snelheid van het gehele proces. Voert men nu voor het gehele proces een reaktiekonstante in, k_{kin} , welke met alle factoren van het proces rekening houdt dan wordt de waarde ervan bepaald door de vergelijking :

$$\frac{1}{k_{\text{kin}}} = \frac{1}{k_{\text{Film}}} + \frac{1}{k_{\text{Part.}}} + \dots \quad (86)$$

Deze coëfficiënt k_{kin} is dus een "globaal" konstante, waarvan de waarde door de samenstellende diffusie- en mogelijks andere konstanten wordt bepaald.

3.2. Ionenwisselingsproces met niet-lineaire kinetika.

Een mogelijke oplossing van de kinetische en diffusievergelijkingen voor een ionenwisselingsproces met niet-lineaire kinetika werd onlangs voorgesteld door TIEN en THODOS [26].

Deze auteurs maakten gebruik van numerische integratiemethodes voor het oplossen van de basisdifferentiaalvergelijkingen. Het verschil tussen de twee voorstellingen van het ionenwisselingsproces, dat zich afspeelt in de vloeistoffilm rond het hars en in de resinaatfaze, wordt grafisch weergegeven in fig. 8. De basisformules van de verschillende diffusiestappen worden in de vergelijkende tabel II samengebracht.

TABEL II

Basisdifferentiaalvergelijkingen van het ionenwisselingsproces voor
lineaire en niet-lineaire kinetika

Proces	Lineaire kinetika	Niet-lineaire kinetika
Vloeistof- filmdiffusie	$\frac{dN_{AR}}{dt} = k_{Film} [M_A(N_T - N_A) - rN_A(M_O - M_A)]$	$\frac{dN_{AR}}{dt} = k_{Film} (M_A - M_{Aev.})$
Oppervlakte eind- concentratie	$(N_{AR})_{r_0} = k^{te} (M_{A0})$	$(N_{AR})_{r_0} = k^{te} (M_{A0})^a$
Partikel- diffusie	$\frac{dN_{AR}}{dt} = k_{Part.} [M_A(N_T - N_A) - rN_A(M_O - M_A)]$	$\frac{d(N_{AR})}{d\tau} = \frac{6D}{r^2} \int_0^r \frac{d(N_{AR})_{r_0}}{d\tau}$ x [expon.functie]

Het fundamenteel verschil tussen de reaktiegang in de beide gevallen ligt hoofdzakelijk in de vergelijking van de resinaatdiffusie. De analytische oplossing van de zeer complexe integraal-differentiaalvergelijking van TIEN en THODOS [26] bleek onmogelijk tenzij deze vergelijking vereenvoudigd werd tot een vorm, welke overeenstemt met het lineaire geval.

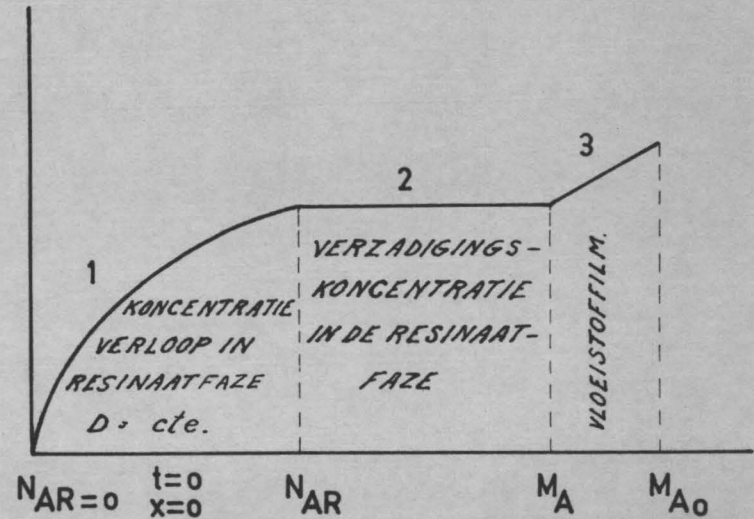
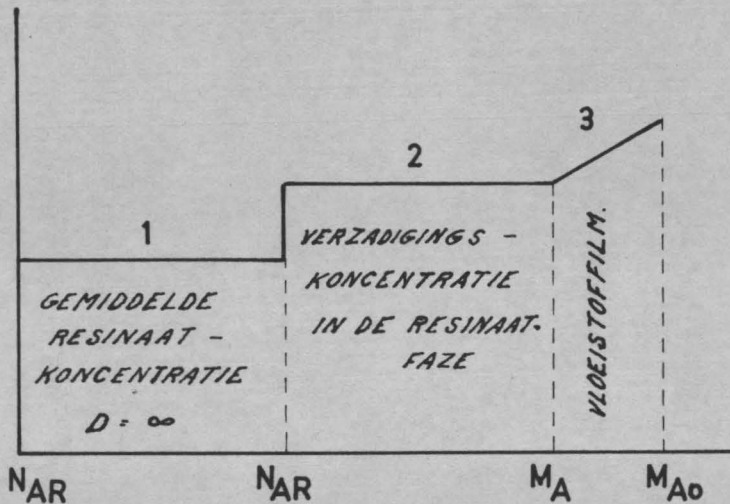
De algemene vergelijking, welke het niet-lineaire geval beschrijft, wordt hier volledigheidshalve gegeven :

$$\frac{\delta M_A}{\delta \xi} = \frac{6D}{r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^r a A [M_A + \frac{1}{k_1} \frac{\delta M_A}{\delta \xi}]^{a-1} [\frac{\delta M_A}{\delta \lambda} + [\frac{\delta M_A}{\delta \lambda} + \frac{\delta^2 M_A}{\delta \lambda \delta \xi}] e^{-D(\frac{n\pi}{r_0})^2 (\tau-\lambda)}] d\lambda \quad (87)$$

Koncentratieverloop

LINEAIRE KINETIKA

NIET-LINEAIRE KINETIKA



Kinetische Vergelijkingen

1 $\frac{dN_{AR}}{dt} = k_1 \left[M_A + N_{AR} - \frac{1}{K_{AB}} M_B + N_{AR} \right]$

2 $N_{AR} = cte M_A$

3 $\frac{dN_{AR}}{dt} = k_F (M_{A0} - M_A)$

1 $N(x, r) = \frac{6D}{r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\tau} N(x, \lambda) e^{-D(\frac{n\pi}{r_0})^2 (\tau - \lambda)} d\lambda$

2 $N_{AR} = cte M_A^a$

3 $\frac{dN_{AR}}{dt} = k_F (M_{A0} - M_A)$

FIG. 8

R.L.H. Gent
Bibliotheek

Hierin zijn A en a konstante waarden, D de diffusieconstante, $n = 1, 2, 3 \dots k_1$ reaktiesnelheidsconstante in de vloeistoffilm, τ en λ tijdsvariabelen, ξ een afstandsvariabele.

De numerische waarde van deze functie werd getabelleerd voor $a = \frac{1}{2}$ en hun grafische voorstelling gegeven in de figuren 9 en 10. Voor $a = 1$ bekomt men een vergelijking in overeenstemming met de lineaire formule van THOMAS [90].

* * *

KONCENTRATIEVERLOOP IN FUNKTIE VAN DE TIJD VOOR HET GEVAL

$$\alpha_0 = 1000 \quad a = 1/2$$

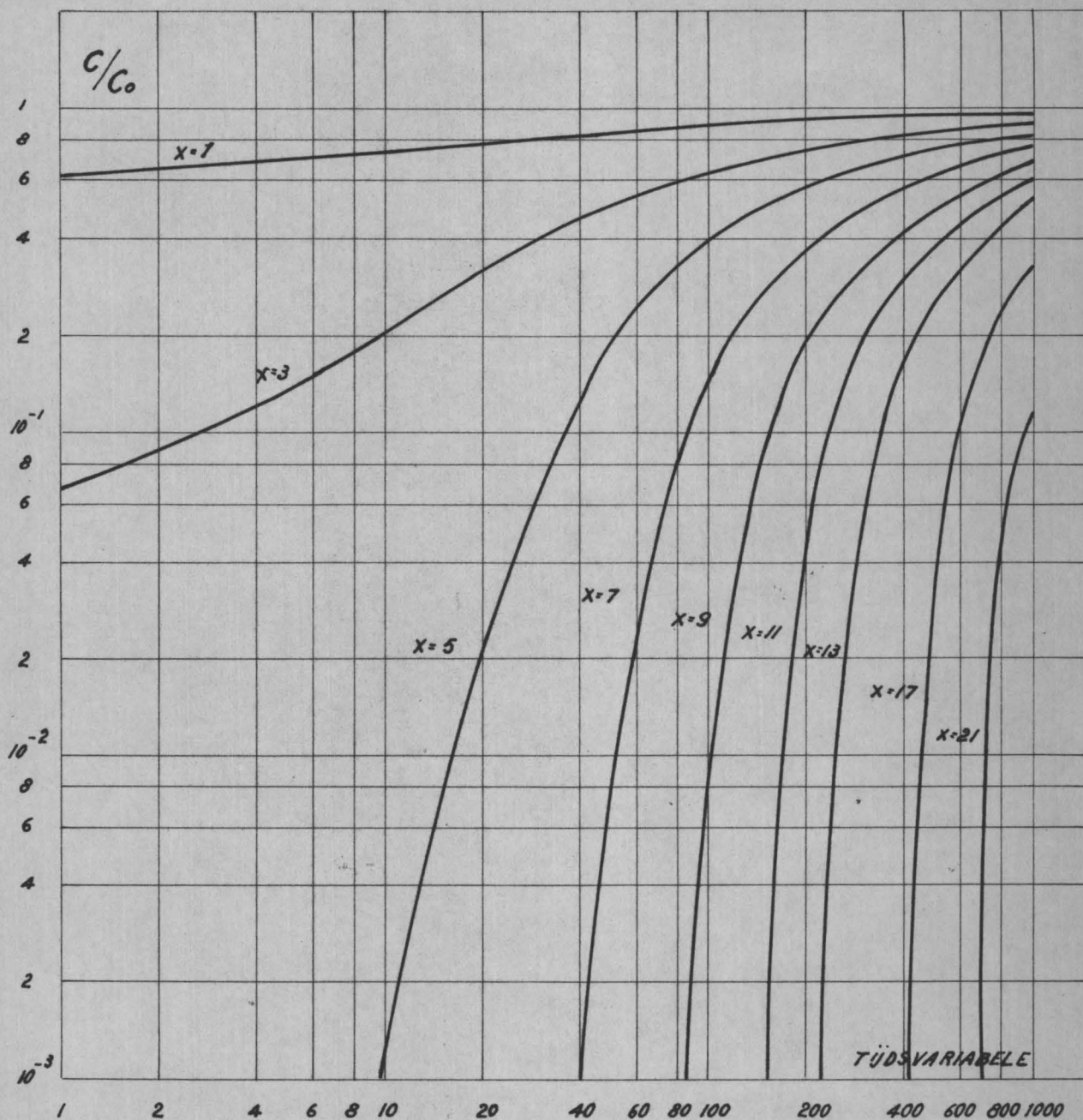


FIG. 9

KONCENTRATIEVERLOOP IN FUNKTIE VAN DE TIJD VOOR HET GEVAL

$\alpha_0 = 100$

$a = 1/2$

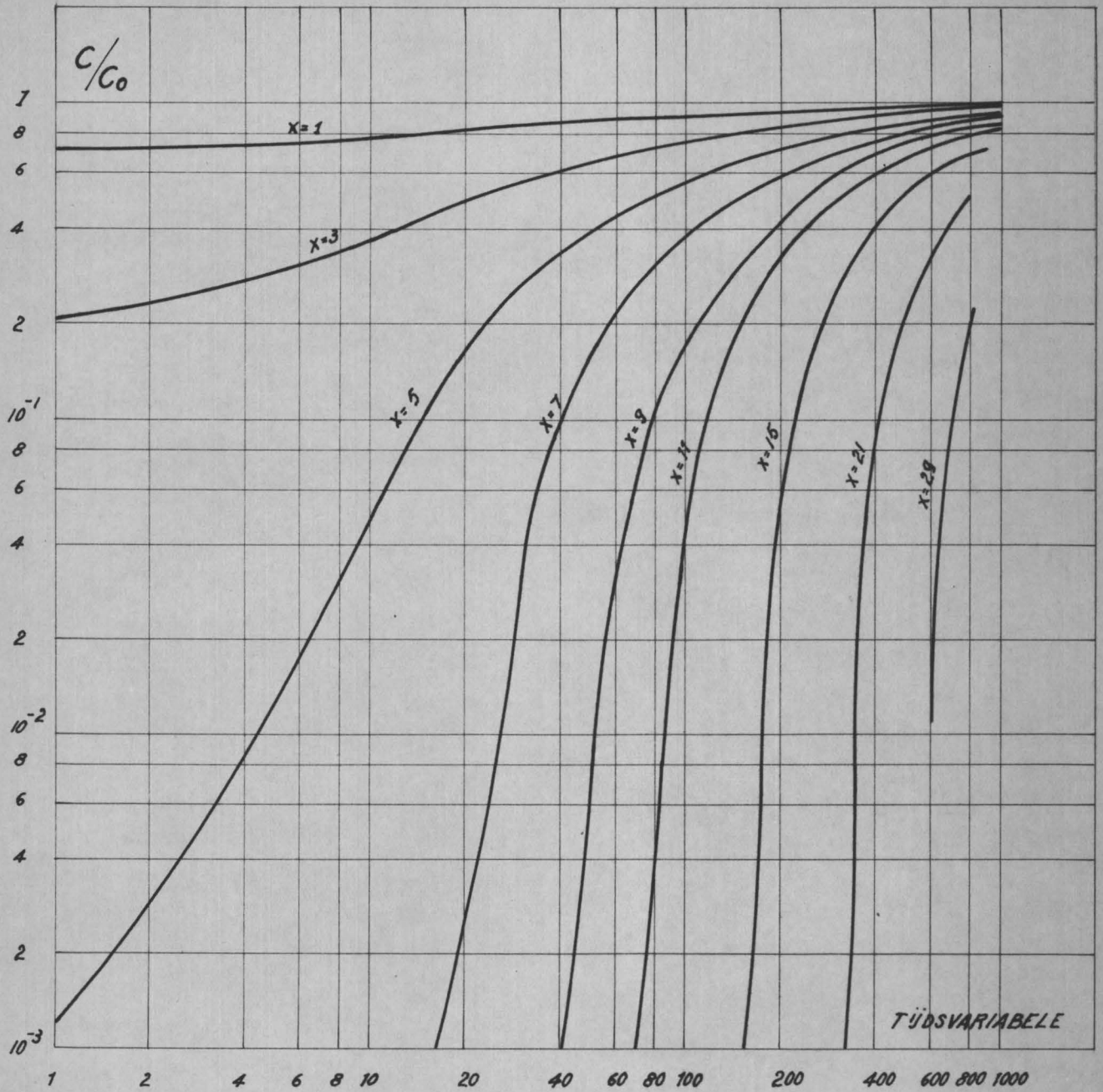


FIG. 10

Hoofdstuk III

STUDIE VAN DE IONENWISSELENDE EIGENSCHAPPEN VAN LIGNIET

VOOR DE FIXATIE VAN RADIOAKTIEVE KATIONEN

1. GEBRUIK VAN LIGNIET ALS IONENWISSELAAR

De keus van een ionenwisselaar voor de zuivering van radioactieve waterige oplossingen wordt bepaald door technische en economische overwegingen. Het aangewende ionenwisselend materiaal moet goedkoop zijn doch dient een bevredigende fixatiecapaciteit te vertonen voor de opgeloste schadelijke radioactieve ionen.

Uiteraard voldoen de natuurlijke ionenwisselaars : klei, zeolieten, ligniet en andere humuskolen, aan deze beide voorwaarden. De zeolieten zijn echter niet in genoegzame hoeveelheden in de natuur voorhanden om in grote inrichtingen te worden aangewend.

Het gebruik van klei werd reeds intens bestudeerd door de groep van HATCH in de Verenigde Staten [53] [54] en heeft goede resultaten opgeleverd ; toch biedt deze methode vele nadelen : de permeabiliteit van een kleikolom is uiterst klein, tenzij na een kostelijke voorbehandeling ; na verzadiging, kan daarbij geen verdere volumereduktie van de radioactieve stof bekomen worden.

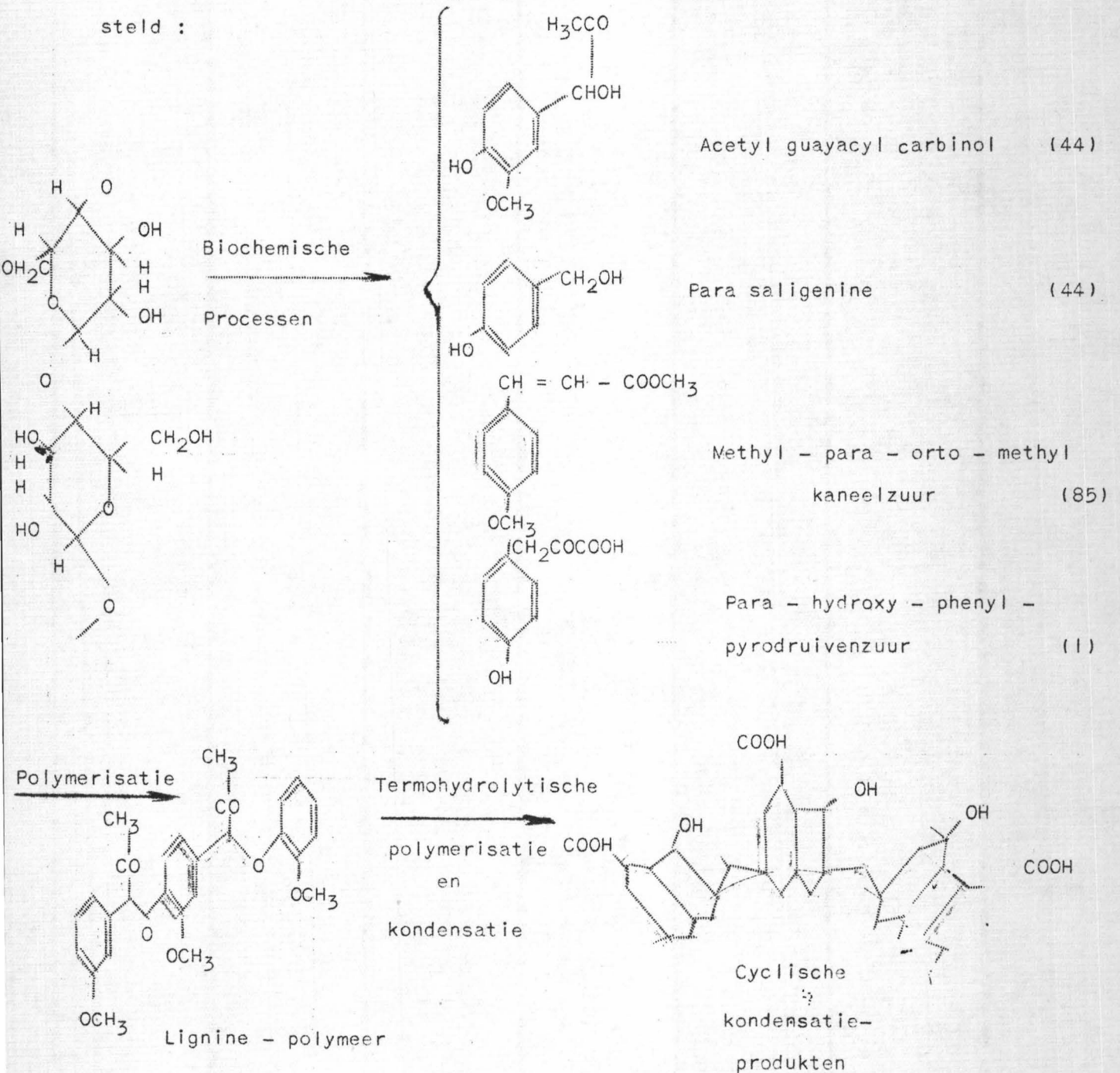
Daarom werd in het SCK door DEJONGHE en medewerkers [33] [34] de studie aangevat van de fixatie-eigenschappen van houtmeel. Deze auteurs ondervonden dat gerot houtmeel betere fixatiekarakteristieken vertoonde dan vers houtmeel. Deze vaststelling heeft geleid tot het onderzoek van adsorptieve en ionenwisselende eigenschappen van ligniet voor radioactieve ionen.

2. STRUKTUUR VAN LIGNIET

Ligniet is een fossiel termohydrolyseprodukt van cellulose en wordt o.a. aangetroffen in de omgeving van het SCK te Mol. Het bevindt zich in lagen van 3 tot 4 m dik op 1 tot 2 m diepte.

Een structuurformule van het materiaal kan niet gegeven worden wegens het heterogeen karakter van zijn geologische oorsprong. De experimentele studie van TERRES [89] en GILLET [44] over de termohydrolyse van cellulose en turf heeft nochtans de transformaties belicht, waaraan deze stoffen onderhevig zijn tijdens het verkolingsproces.

Een van de vele mogelijke reactieschema's kan als volgt worden voorgesteld :



en andere analoge structuren

(Uiteenlopende structuren)

3. SCHEIKUNDIGE KARAKTERISTIEKEN VAN LIGNIET

Ligniet in kontakt gebracht met gedestilleerd water, deelt, na een zekere contacttijd, aan het water een zure reaktie mede ; terzelfder tijd gaat een geringe hoeveelheid organische stof in oplossing.

TABEL III

Verband tussen de oxydeerbare koolstof en zuurtegraad van een waterige oplossing na doorgang van 200 ml H₂O doorheen een lignietkolom voor 6 g luchtdroog materiaal.

Kolom nr.	Zuurtegraad in meq.	Oxydeerbare C in ml KMnO ₄ 0,1 N
1	0,155	6,08
2	0,174	6,88
3	0,193	7,38

Ligniet in een NaOH-oplossing ontbindt met vorming van een bruinzwarte oplossing. Deze bevinding stemt overeen met het algemeen bekend verschijnsel dat humusmateriaal in NaOH oplost (bij overmaat NaOH-oplossing tot 40 à 50% van het materiaal).

Voegt men aan de opgeloste fraktie een hoeveelheid zuur of Ca⁺⁺-ionen-oplossing toe, dan slaat het materiaal terug neer. In verdunde niet-oxyderende zuren wordt ligniet weinig aangetast. De hoeveelheid oxydeerbare koolstof in een H₂SO₄ 1 N-oplossing, welke over een lignietkolom gestuurd werd, bedraagt 19,4 ml KMnO₄ 0,1 N, hetzij ongeveer driemaal meer dan in zuiver water.

Uit dit voorafgaand onderzoek van enkele scheikundige eigenschappen van ligniet kan men dus afleiden dat dit materiaal als ionenwisselaar mag aangewend worden in neutrale en licht zure oplossingen. In alkalische oplossing verliest

het alle stabiliteit en voldoet dus niet meer aan de principiële voorwaarde van een ionenwisselaar nl. onoplosbaar te zijn in de doorvloeiende oplossing.

De cijfers, gegeven voor de oplosbaarheid in H₂O (tabel III) en in zuur, tonen aan dat deze zeer klein is (0,3 mg C/g ligniet ml H₂O in 0,9 mg C/g ligniet in 200 ml H₂SO₄ 1 N) en binnen toelaatbare normen valt op voorwaarde dat het materiaal niet geregeneerd wordt na verzadiging.

4. FYSISCHE EIGENSCHAPPEN EN KOLOMKARAKTERISTIEKEN VAN LIGNIET

Het onderzoek van enkele fysische eigenschappen is noodzakelijk voor de berekening van de kolomparameters in het ionenwisselingsproces. De voornaamste fysische eigenschap is de dichtheid d_w , welke samenhangt met de porositeit f_e en de schijnbare dichtheid R_b volgens :

$$R_b = (1 - f_e) d_w \quad (88)$$

De dichtheid van het materiaal laat niet toe de picnometertechniek te gebruiken. Daarom werd het doodvolume bepaald van een nauwkeurig gekend gewicht aan ligniet bij verschillende korrelgrootten.

- *Bepalingsmethode van het doodvolume* [60]

Een gekende hoeveelheid luchtdroog ligniet (met gekend H₂O-gehalte) wordt in een kolom gebracht en de lucht in de poriën verdreven met CO₂-gas. Daarna wordt het ligniet in de kolom bevochtigd met H₂O.

Men laat het waterniveau boven het hars dalen tot het harsoppervlak en laat daarna een zoutoplossing van nauwkeurig gekende concentratie doorheen de kolom vloeien tot de concentraties van het anion in influent en effluent gelijk zijn. Men vangt het effluent kwantitatief op en bepaalt de anionenconcentratie. Uit de verdunning van de zoutoplossing kan men het doodvolume berekenen.

Wanneer men hierna terug de zoutoplossing in de kolom laat uitlopen tot aan het harsniveau, en daarna het zout in de kolom wegwast met water, kan men terug het doodvolume berekenen uit de zoutconcentratie van het effluent en terzelfder tijd de eerste bepaling controleren.

- Resultaten

De bekomen resultaten zijn samengevat in tabel IV.

TABEL IV

Schijnbare dichtheid, R_b , doodvolume f_e , en de daaruit berekende werkelijke dichtheid d_w , voor ligniet van verschillende korrelgrootten

Korrelgrootten (mesh ASTM)	10 - 18	18 - 35	35 - 50	50 - 80	80 - 100
R_b	0,49	0,50	0,52	0,54	0,51
f_e	0,53	0,52	0,50	0,51	0,51
d_w	1,05	1,05	1,05	1,10	1,05

De korrelgrootte heeft dus geen waarneembare invloed op het poriënvolume voor zover het gaat om los gestorte kolommen, hetgeen zich meestal voordoet wanneer men in een kolom deeltjes van willekeurige vorm brengt.

Anderzijds blijkt uit de berekende d_w -waarden dat deze bepalingsmethode zeer goed is; de waargenomen densiteit is immers zeer reproduceerbaar ($1,06 \pm 0,02$). Deze laatste waarde ligt binnen de dichtheidsgrenzen van de meeste natuurlijke harsen [58].

De lage dichtheid van het materiaal brengt zekere moeilijkheden met zich bij het vullen van de kolommen (flottatie) doch beperkt vooral het gebruik van ligniet tot kolommen met gravitaire stroom; ligniet is dus niet aangewezen voor continue kolommen werkend volgens het tegenstroomprincipe.

5. IONENWISSELENDE EIGENSCHAPPEN VAN LIGNIET

5.1 Totale uitwisselingscapaciteit en minerale bezetting van natuurlijk ligniet.

De klassieke techniek, beschreven door KUNIN [69], voor de bepaling van de totale uitwisselingscapaciteit kan hier niet aangewend worden wegens de moeilijke bevochtiging van het materiaal. Daarenboven wordt het eindpunt van de verzadiging arbitrair vastgesteld op 2 liter 1N zoutoplossing als verzadigingsvloei-stof per 5 g, hetgeen voldoende is voor syntetische organische ionenwisselaars met homogene samenstelling doch niet voor een natuurlijke ionenwisselaar.

5.1.1. Totale uitwisselingscapaciteit

5.1.1.1. Bepalingsmethode.

Een juist afgewogen hoeveelheid ligniet met gekend vochtgehalte wordt in een glazen kolom gebracht. De lucht wordt met CO_2 -gas verwijderd en daarna wordt de kolom bevochtigd. Daarna leidt men een $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing 1N doorheen de kolom en controleert de pH en de Ca^{++} -concentratie van het effluent. Wanneer beide waarden gelijk zijn voor in- en effluent (na een bepaalde rusttijd) wordt de overmaat zoutoplossing weggewassen en het gefixeerde Ca^{++} geëluëerd met 1N HCl. Het geëluëerde Ca^{++} wordt ten slotte bepaald in het eluaat en omgerekend per g droge uitgangsstof.

Hierna worden deze bewerkingen hernomen op dezelfde kolom om een gebruijk verschil te bespeuren tussen het totaal aantal ionen fixeerbaar met of zonder zuurvoorbehandeling.

5.1.1.2. Resultaten.

De uitwisselingscapaciteit van ligniet bedraagt $0,58 \pm 0,02$ meq/g droge stof. Men kan derhalve het ligniet van Mol beschouwen als een tussentrap tussen turf en bruinkool [87]. De afwijking van $\pm 0,02$ meq/g of 3,5% kan te wijten zijn aan de heterogeniteit van de genomen monsters en aan de diffusie in de deeltjes; bedoelde diffusie vormt een aanzienlijke hinderpaal bij het zeer nauwkeurig vaststellen van het eindpunt van de verzadiging.

Het verschil tussen de uitwisselingskapaciteit van vers en zuurbehandeld ligniet is te verwaarlozen ; de kationenfixatiekapaciteit van $\text{Fe}_2\text{C}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ zou dus niet noemenswaardig zijn.

Ligniet houdt 20 tot 25% H_2O in luchtdroge toestand zodat de totale capaciteit 0,42 à 0,47 meq/g zou bedragen.

5.1.2. Mineraalbezetting

De kennis van de mineraalbezetting van ligniet is van zeer groot belang voor de technologische toepassingen, en laat toe af te leiden of een voorbehandeling met een bepaald kation al dan niet nodig is.

5.1.2.1 Bepalingsmethode.

Het ligniet wordt in een kolom gebracht zoals hierboven beschreven (5.1.1.1) doch wordt dan met gedestilleerd water gewassen tot neutrale pH en afwezigheid van Fe^{+++} . Daarna wordt het ligniet behandeld met 250 ml HCl 1N of NaCl 1N en de oplossing geanalyseerd op Ca^{++} , Fe^{+++} en, naar gelang de elutie-vloeistof, op H^+ , K^+ en Na^+ .

5.1.2.2. Resultaten.

Natuurlijk ligniet wordt bezet met : 0,29 meq H^+ , 0,12 - 0,13 meq Ca^{++} , 0,15 - 0,16 meq Fe^{+++} ; het K^+ - en Na^+ -gehalte van het eluaat zijn te verwaarlozen.

Een voorbehandeling met een gemakkelijk uitwisselbaar ion is wenselijk daar ongeveer 50% van de totale capaciteit bezet is met ($\text{Ca}^{++} + \text{Fe}^{+++}$). Twee ionen kunnen als voorbehandelingskationen vooropgesteld worden nl. Na^+ en H^+ . Welk van beide ionen het meest geschikt is als voorbehandelingsion volgt uit de bespreking van de ionenevenwichten.

5.2 De natuur der uitwisselende functies

De biochemische en geologische voorgeschiedenis van ligniet, is op zichzelf reeds een voldoende aanwijzing dat de karboxyl- en hydroxylgroepen de enige mogelijke funktionele groepen zijn.

Immers door biochemische en termohydrolytische processen worden de koolstofketens van de cellulose zeer gemakkelijk geoxydeerd; zeer waarschijnlijk zijn dus alle overgangstrappen van $-CH_2-$ over $-CH_2OH-$, $-CHOH-$, $-CO-$ en $C-OH$ tot $COOH$ in ligniet te vinden.

Een eenvoudige en nochtans sprekende proef is de evenwichtstitratie uitgevoerd volgens de techniek van MATTSON [71] [69]. Deze bestaat erin de kationenwisselaar in contact te brengen met een reeks elektrolytoplossingen van gelijke ionensterkte maar met stijgende hoeveelheden alkali; de pH wordt gemeten na instelling van het evenwicht.

De evenwichtstitratiecurve wordt weergegeven in fig. II. Men merkt dadelijk op dat het hier gaat om een titratiecurve van een zwak zure ionenwisselaar met een pK in de buurt van 6, hetgeen typisch is voor een karboxylhars. Boven pH 7 plat de curve af en vertoont geen buigpunt meer. Dit stemt overeen met de vaststelling van STACH en TEICHMULLER [87], die konden aantonen dat bij verestering van de OH-groepen de capaciteit niet vermindert. Daarenboven is het ligniet wegens zijn geringe stabiliteit in alkalische oplossing toch niet bruikbaar als ionenwisselaar (zie III 3).

5.3. Ionenevenwichten op ligniet

De studie van de ionenevenwichten op ligniet werd, wegens het niet-zuiver wetenschappelijk karakter ervan, beperkt tot deze welke belang hebben voor de zuivering van radioactief afvalwater van het SCK te Mol.

Het te behandelen radioactief afvalwater beantwoordt aan een zeer heterogene samenstelling zowel chemisch als radiochemisch. Een dekontaminatie met ionenwisselingsmethoden alleen, heeft niet veel kans tot slagen, ondanks de reeds ondernomen pogingen [88].

Het water wordt eerst aan twee algemene scheikundige behandelingsmethodes onderworpen [31], eventueel door specifieke methodes aangevuld [32]. Na doorgang doorheen de volledige scheikundige behandelingscyclus heeft het water een pH van 11 ongeveer, en bevat als scheikundige onzuiverheden ongeveer 200 dpm Na^+ en enkele dpm K^+ naast een zeer kleine hoeveelheid Ca^{++} (< 1 dpm).

EVENWICHTSTITRATIECURVE VAN LIGNIET

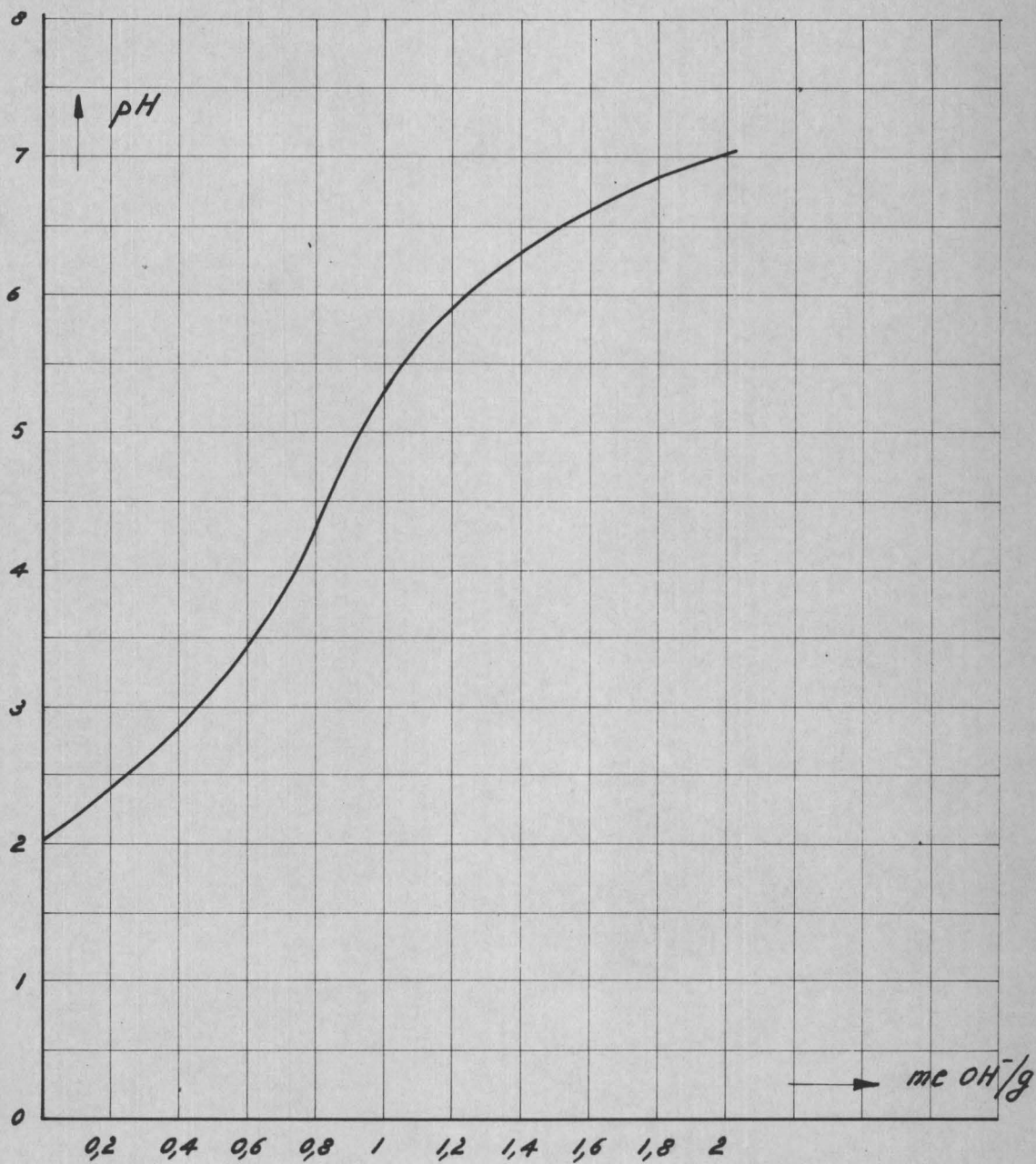


FIG. 11.

De radioisotopen, dan in het water aangetroffen, zijn Sr^{90} - en Cs^{137} -kationen naast enkele anionische radioisotopen zoals Ru^{106} en I^{131} .

De lange halve leeftijden van Cs^{137} (33 jaar) en Sr^{90} (25 jaar) alsmede de hoge toxiciteit van deze laatste zijn de hoofdredenen waarom uitsluitend het gedrag van deze twee radioisotopen op ligniet werd onderzocht.

Een eerste vraag dient beantwoord :

Hoe groot is de radiochemische capaciteit van een lignietkolom voor Sr^{90} - en Cs^{137} -oplossingen, welke Na^+ , K^+ en Ca^{++} als scheikundige onzuiverheden bevatten ?

Om hieraan antwoord te leveren moet men het meervoudig evenwicht splitsen in de samenstellende binaire evenwichten [7] en de bekomen partiële resultaten samenvoegen tot een globale formulering [8].

De verschillende ionenevenwichten kunnen ingedeeld worden in :

- 1° de "tracer"-evenwichten (evenwicht tussen een "tracer"-ion Sr^{90} of Cs^{137} en een makro-ion H^+ , Na^+ , K^+ of Ca^{++}).
- 2° de "makro"-evenwichten (evenwicht tussen twee "makro"-ionen b.v. Na^+ - Ca^{++} , K^+ - Ca^{++} en Na^+ - K^+).

5.3.1. "Tracer"-ionenevenwichten

5.3.1.1. Algemeenheden

Een radioisotoop A^{a+} in een oplossing aanwezig naast een ander ion B^{b+} zal, bij perkolatie doorheen een ionenwisselaar die zich reeds in de B^{b+} -vorm bevindt, zich verdelen tussen de oplossing en het hars tot een bepaalde evenwichtstoestand bereikt is.

De evenwichtsreactie wordt weergegeven door formule (12) en de evenwichtskonstante door de formules (37) en (38). Wegens de verwaarloosbaar kleine scheikundige concentratie van de "tracer" kan de aktiviteitskoefficiënt van de tracer-ionen in de formules (37) en (38) gelijkgesteld worden aan 1 (oneindige verdunning).

Beschouwt men de uitdrukking (38) als de meest gefundeerde dan wordt de evenwichtskonstante voor dergelijke stelsels weergegeven door vergelijking :

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)_A^b \cdot \left(\frac{c}{q}\right)_B^a \cdot \gamma_{\pm BX}^{(b+1)a} \cdot (\alpha_2 q_B/b)^{a-b} \quad (89)$$

Er dient opgemerkt dat de thermodynamische formule (52) hier niet moet gebruikt worden daar de uitwisseling niet gepaard gaat met elektrolytopname noch met H₂O-transfer. Dit is volkomen logisch wanneer men bedenkt dat de scheikundige concentratie van het uitwisselend ion te verwaarlozen is. Ten einde de homogenisatie van het tracer-ion in de oplossing te bevorderen wordt altijd 1 dpm dragerstof toegediend ; in die omstandigheden mag men dezelfde hypotesen aannemen als zojuist medegedeeld.

5.3.1.2. Binaire "tracer"-ionenevenwichten

5.3.1.2.1. Bepalingsmethode

De kolomevenwichtsmethode (equilibrium column method), beschreven door BOYD [20] en CRUTT [81], is de enige methode welke hier voldoening kan geven wegens de moeilijke bevochtiging van het materiaal en zijn geringe densiteit.

Men brengt in een glazen kolom van 1 cm doormeter één gram gedroogd ligniet. Men leidt CO₂ doorheen de kolom om het ligniet te bevrijden van lucht en bevochtigt het daarna.

Dan wordt het ligniet met een gekoncentreerde zout- of zuuroplossing in één bepaalde kationenvorm geplaatst en ten slotte de overmaat elektrolyt weggevoerd. De radioactieve verzadigingsoplossing, waaraan 1 dpm dragerstof toegevoegd is, bevat een nauwkeurig gekende hoeveelheid van hetzelfde makrokomponent als de ionenvorm waarin het hars gebracht is. De gebruikte oplossingen zijn, behalve bij speciale vermelding, chloriden. De evenwichtskoncentratie van de radioactieve isotoop op de ionenwisselaar in aanwezigheid van een bepaalde concentratie aan makrokomponent in de oplossing kan gemeten worden : 1° door meting van het kwantitatief opgevangen effluent en berekening van de hoeveelheid gefixeerd materiaal,

2° door elutie van de vastgelegde radioisotoop na voorafgaand, de overmaat verzadigingsoplossing tussen de poriën te hebben weggewassen.

De eerste methode biedt het nadeel dat een kleine telfout aanzienlijk vermenigvuldigd wordt daar rekening dient gehouden met het totaal volume door het hars geperkoleerd. De tweede methode geeft dadelijk de gefixeerde hoeveelheid, doch levert meestal te lage resultaten op. Niettegenstaande dit euvel is deze methode ons inziens de beste.

De onderstaande resultaten werden bekomen door combinatie van beide methoden.

5.3.1.2.2. Resultaten en bespreking

De verdelingskoefficiënt van de radioisotopen op een ionenwisselaar wordt gegeven door de formule :

$$K_d = \left(\frac{q}{c} \right)_{\text{Tracer}} = \frac{\text{Vastgelegde aktiviteit in cpm}^{(*)}/\text{g}}{\text{Opgeloste inkomende aktiviteit in cpm/ml}} \quad (90)$$

De resultaten van de onderzochte stelsels zijn samengevat in tabel V.

TABEL V

Verdelingskoefficiënt van Sr^{90} en Cs^{137} in H^+ , Na^+ en Ca^{++} voorbehandeld ligniet in aanwezigheid van 0,1 N oplossing van voornoemde makrocomponenten

Stelsel	$\text{Cs}^{137}\text{-H}$	$\text{Cs}^{137}\text{-Na}$	$\text{Cs}^{137}\text{-K}^*$	$\text{Cs}^{137}\text{-Ca}$	$\text{Sr}^{90}\text{-H}$	$\text{Sr}^{90}\text{-Na}$	$\text{Sr}^{90}\text{-K}^*$	$\text{Sr}^{90}\text{-Ca}$
K_d	7	14,4	6,3	27**	17	210	120	7

* KNO_3 werd hier gebruikt als zout

** Waarde bekomen voor luchtdroog ligniet met 22% H_2O -gehalte

(*) cpm : slagen per minuut = desintegraties per minuut x efficiëntiefaktor van de gebruikte teller

Uit deze tabel kan men reeds dadelijk opmaken dat Sr^{90} in H^+ - en Na^+ -cyclus veel beter vastgelegd wordt dan Cs^{137} . Anderzijds blijkt uit deze resultaten dat het gebruik van ligniet in de Na^+ -vorm veel gunstiger is dan in de H^+ -vorm, niet alleen voor Sr^{90} maar ook voor Cs^{137} . Deze vaststelling geeft het antwoord op de vraag welke de beste voorbehandeling is, die het ligniet moet ondergaan (zie III 5.1.2.2.) om de twee splitsingsprodukten Sr^{90} en Cs^{137} te fixeren.

De verdelingskoefficienten kunnen veralgemeend worden door formulering van de evenwichtskonstante van de radioisotopen op de ionenwisselaar voor de beschouwde stelsels. Voor de 1.1.-evenwichten $\text{Cs}^{137}\text{-H}$, $\text{Cs}^{137}\text{-Na}$ en $\text{Cs}^{137}\text{-K}$ wordt de uitdrukking (89) nog verder vereenvoudigd tot :

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Tracer}} \left(\frac{c}{q}\right)_{\text{Makro}} \gamma_{\pm MX}^2 \quad (91)$$

daar in deze gevallen $a = b = 1$

Voor de 2.1.-evenwichten $\text{Sr}^{90}\text{-H}$ en $\text{Sr}^{90}\text{-Na}$ en $\text{Sr}^{90}\text{-K}$ ($a = 2$; $b = 1$) wordt de evenwichtskonstante gegeven door de formule :

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Tracer}} \left(\frac{c}{q}\right)_{\text{Makro}} \gamma_{\pm MX}^4 q_{\text{Makro}} \quad (92)$$

Voor het 1.2.-evenwicht $\text{Cs}^{137}\text{-Ca}$ ($a = 1$; $b = 2$) bekomt men

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Tracer}}^2 \left(\frac{c}{q}\right)_{\text{Makro}} \gamma_{\pm MX}^3 \frac{1}{1,5(q/2)_{\text{Makro}}} \quad (93)$$

Ten slotte voor het 2.2.-evenwicht $\text{Sr}^{90}\text{-Ca}$ ($a = 2$; $b = 2$) wordt uitdrukking (89) omgevormd tot vergelijking analoog met (91) :

$$K_{AB} = \left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Tracer}}^2 \left(\frac{c}{q}\right)_{\text{Makro}}^2 \gamma_{\pm MX}^6 \quad (94)$$

De aktiviteitskoefficienten γ_{\pm} werden overgenomen uit HARNED en OWEN [52] (zie fig. 1, 2 en 3).

Vervangt men $(q/c)_{\text{Tracer}}$ in deze vier vergelijkingen door de waarde van K_d uit tabel V, en stelt men q_{Makro} gelijk aan de totale uitwisselingscapaciteit (0,58 meq/g) en c gelijk aan 0,1 (= de concentratie van verzadigingsoplossing voor het makrocomponent), dan bekomt men de volgende waarden voor de evenwichtskonstanten.

Stelsel	$\text{Cs}^{137}\text{-H}$	$\text{Cs}^{137}\text{-Na}$	$\text{Cs}^{137}\text{-K}$	$\text{Sr}^{90}\text{-H}$	$\text{Sr}^{90}\text{-Na}$	$\text{Sr}^{90}\text{-K}$	$\text{Cs}^{137}\text{-Ca}$	$\text{Sr}^{90}\text{-Ca}$
K_{AB}	0,77	1,5	1,85	0,12	1,30	0,71	54	0,074

De fysische interpretatie van de evenwichtskonstante is zeer moeilijk; immers, in de formule (89) en de ervan afgeleide formules (91) tot (94) vindt men niet alleen het massaproduct maar ook de korrektiefactoren voor de opgeloste en de vastgelegde ionen. Voor zover het gaat om gelijkaardige stelsels (b.v. 1.1 of 1.2) kan men het affiniteitsverschil tussen de ionen afleiden uit de bekomen K_{AB} -waarden. De numerieke waarden van de evenwichtskonstanten voor onderling verschillende stelsels (b.v. 1-2 en 2-1) kunnen echter niet als criterium dienen voor het bepalen van de affiniteitsgraad van de "tracer"-ionen voor de ionenwisselaar.

Door het invoeren van deze evenwichtskonstanten wordt het mogelijk de evenwichtstoestand te berekenen, welke zich zal voordoen in andere concentratieomstandigheden. Dit laatste is van groot belang; zoniet zou trouwens het aantal laboratoriumproeven nodeloos groot worden en de uitvoering soms praktisch onmogelijk, vooral bij zeer lage concentraties van het makrocomponent.

De enige ongemeen grote waarde van K_{AB} heeft verband met het stelsel $\text{Cs}^{137}\text{-Ca}$. De nauwkeurigheid ervan is echter niet zeer groot wegens het voorkomen van $(q/c)^2$ in de vergelijking (93).

5.3.2. Ionenevenwichten tussen twee makrocomponenten

Wanneer twee ionen in makroconcentratie aanwezig zijn op een ionenwisselaar dan wordt de evenwichtstoestand niet meer beschreven door de vereenvoudigde formule (89); de aktiviteitscoëfficiënten van de twee ionen in de resinaatfase en in de oplossing en daarenboven het watertransfer, dat plaatsgrijpt tijdens de

ionenuitwisseling, spelen dan een rol. De elektrolytopname in het hars mag verwaarloosd worden wegens haar lage uitwisselingscapaciteit.

Het watergehalte van ligniet is echter niet alleen functie van de vastgelegde ionen maar ook van de scheikundige structuren, welke in het hars voorkomen, en is dus uiteraard zeer uiteenlopend. Dit probleem kan dus niet behandeld worden volgens de theorie van GAINES en THOMAS [42] maar dient langs empirische weg te worden opgelost.

De makro-evenwichten, van belang voor dit onderzoek (zie III 5.3.), zijn: Ca-Na en Ca-K. Immers bij de behandeling van radioactief afvalwater door ionenuitwisseling op Na voorbehandeld ligniet, komen in de scheikundig gezuiverde oplossingen alleen Ca, Na en eventueel K als makrocomponenten voor.

5.3.2.1. Methodiek

Na perkolatie doorheen een kolom gevuld met ligniet met Na^+ of K^+ verzadigd, van een oplossing welke Na^+ en Ca^{++} of K^+ en Ca^{++} bevat, stelt zich uiteindelijk een evenwicht in tussen de oplossing en het hars. Laat men nu doorheen een reeks identische kolommen oplossingen stromen met verschillende Na/Ca- of K/Ca-verhoudingen bij konstante totale concentratie, en bepaalt men telkens de mineraalbezetting van het hars na elutie van de gefixeerde ionen, dan kan men daaruit de evenwichtsverdeling van de twee ionen bekomen. Daar het gaat om een dynamische evenwichtstoestand dienen de oplossingen aan een konstante snelheid doorheen de kolom gepercoleerd om onderling vergelijkbare resultaten op te leveren.

Deze methode laat de bepaling toe van de Na/Ca-verhouding op de ionenwisselaar wanneer deze ligt tussen 0,1 en 0,9. Beneden en boven deze waarde is het echter moeilijk nauwkeurige resultaten te bekomen.

5.3.2.2. Resultaten

De bekomen uitslagen werden grafisch voorgesteld in fig. 12. De ideale curve, doorheen de experimentele punten getrokken, vertoont de vorm van de evenwichtscurve van BAUMANN en EICHHORN [12] voor het evenwicht tussen bi- en monovalente kationen :

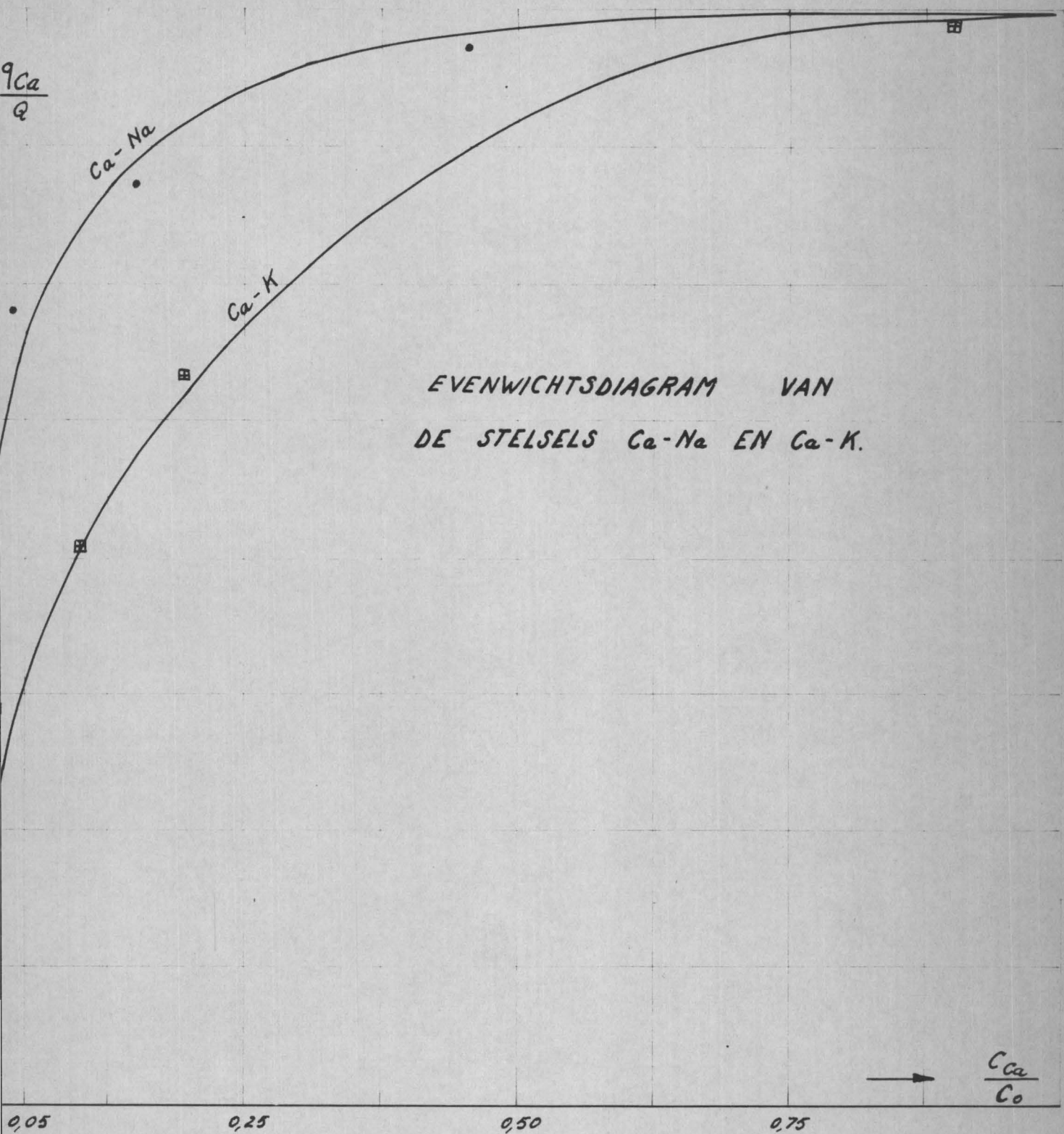


Fig. 12.

$$\frac{\frac{q_{Ca}}{Q}}{\left(1 - \frac{q_{Ca}}{Q}\right)^2} = K \frac{Q}{C_0} \frac{\frac{c_{Ca}}{C_0}}{\left(1 - \frac{c_{Ca}}{C_0}\right)^2} \quad (94)$$

De evenwichtswaarde K is afhankelijk van de totale concentratie in de oplossing C_0 en de totale uitwisselingscapaciteit Q . Op basis van de evenwichtsverdeling werden nu de evenwichtswaarden van de stelsels Ca-Na en Ca-K berekend. De resultaten worden weergegeven in tabel VI.

TABEL VI

Evenwichtsverdeling van de Ca-Na- en Ca-K-stelsels met de eruit afgeleide waarden.

C_{Ca}/C_0	0,01	0,03	0,05	0,10	0,20	0,30	0,45
q_{Ca}/Q	0,40	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975
$K_{Ca/Na}$	2,5	3,1	4,5	6	15,2	26	33
C_{Ca}/C_0	0,0125	0,1	0,2	0,25	0,50		
q_{Ca}/Q	0,15	0,52	0,65	0,72	0,90		
$K_{Ca/K}$	1,1	1,3	2,3	3	11,0		

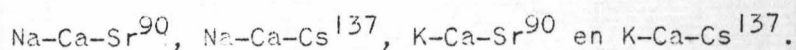
Een empirisch verband blijkt te bestaan tussen de verzadigingsgraad van de ionenwisselaar en de eruit afgeleide evenwichtswaarden [9]; zolang de verzadigingsgraad kleiner is dan $0,5 Q$ zijn ze van dezelfde grootte-orde, doch voor hogere verzadigingsgraden gaat de formulering van KRISHNAMOORTI - OVERSTREET [67] (zie I.2.2.3.) niet meer op.

In dit verband weze opgemerkt dat het gebied waarin er wel een zekere overeenstemming optreedt tussen de theorie en het experiment, in het min of meer lineair gedeelte van het evenwichtsdiagram (fig. 12) gelegen is.

5.3.3. Ternaire "tracer"-makro-ionenevenwichten

De hier behandelde stelsels bevatten twee kationen in makro-koncentratie en één "tracer"-ion.

Wegens het belang voor de waterdekontaminatie werden volgende stelsels bestudeerd :

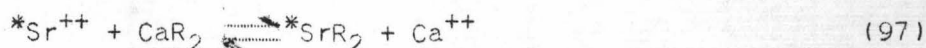
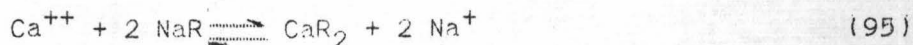


Twee type-gevallen zullen volledig uitgewerkt worden nl. Na-Ca-Sr⁹⁰ en Na-Ca-Cs¹³⁷.

De twee andere stelsels hebben een volledig analoog gedrag (men hoeft slechts Na te veranderen door K).

5.3.3.1. Teoretische afleiding van de evenwichtsformule

Tussen een ionenwisselaar en een oplossing, welke één van deze stelsels bevat, stellen zich drie evenwichten in, elk door een evenwichtsreactie voorgesteld.



De evenwichtskonstanten voor deze drie reacties kunnen respectievelijk door volgende uitdrukkingen worden voorgesteld ; ze zijn afgeleid van de uitdrukkingen (91) tot (94).

$$K_{\text{CaNa}} = \left(\frac{q}{c} \right)_{\text{Ca}} \left(\frac{c}{q} \right)_{\text{Na}}^2 \left(\frac{\gamma_{\text{NaCl}}^4}{\gamma_{\text{CaCl}_2}^3} \right) (1,5 q_{\text{Ca}/2} + q_{\text{Na}}) \quad (98)$$

$$K_{Sr^*Na} = \left(\frac{q}{c}\right)_{Sr^*} \cdot \left(\frac{c}{q}\right)_{Na}^2 \cdot \left\{ \gamma_{\pm NaCl}^4 \right\} \cdot q_{Na} \quad (99)$$

$$K_{Sr^*Ca} = \left(\frac{q}{c}\right)_{Sr^*} \cdot \left(\frac{c}{q}\right)_{Ca}^2 \cdot \left\{ \gamma_{\pm CaCl_2}^6 \right\} \quad (100)$$

Wanneer het evenwicht zich heeft ingesteld, is het tracer-ion over de twee aanwezige kationvormen van de ionenwisselaar verdeeld. De totale hoeveelheid vastgelegd tracer-komponent is in evenwicht met zijn "koncentratie" in de oplossing.

De hoeveelheid radioactieve ionen, welke kan vastgelegd worden op een ionenwisselaar, voorafgaand in evenwicht gebracht met een bepaalde oplossing welke de twee makrocomponenten bevat, wordt als volgt berekend :

$$\left(\frac{q}{c}\right)_{Tracer}^{Totaal} = \left(\frac{q}{c}\right)_{Tracer}^{Na} + \left(\frac{q}{c}\right)_{Tracer}^{Ca} \quad (101)$$

Hierin wordt q uitgedrukt in $\mu\text{c/g}$ en c in $\mu\text{c/ml}$.

Substitutie van de waarde van q/c Tracer door de overeenkomstige waarde van q/c_{Sr^*} uit de vergelijkingen (99) en (100) in de uitdrukking (101) leidt tot :

$$\left(\frac{q}{c}\right)_{Sr^*}^{Totaal} = K_{Sr^*Na} \cdot \left(\frac{q}{c}\right)_{Na}^2 \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm NaX}^4} \cdot \frac{1}{q_{Na}} + \sqrt{K_{Sr^*Na}} \cdot \left(\frac{q}{c}\right)_{Ca} \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm CaX_2}^3} \quad (102)$$

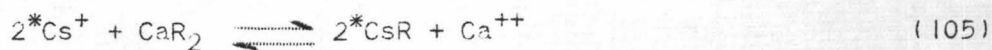
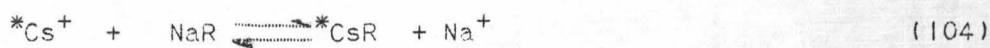
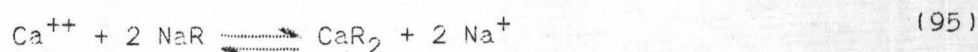
De makro-ionenkonzentratie van Ca^{++} en Na^+ op de ionenwisselaar worden op hun beurt bepaald door de vergelijking (98).

Men kan dus de waarde van $(q/c)_{Na}$ in de uitdrukking (102) vervangen door de overeenkomstige waarde uit vergelijking (98). Door deze laatste substitutie bevat de uitdrukking (103) enkel radioactieve "koncentraties" van Sr^* en makrokoncentraties van Ca .

$$\left(\frac{q}{c}\right)_{Sr^*} = \frac{1}{\gamma_{\pm CaX_2}^3} \cdot \left(\frac{q}{c}\right)_{Ca} \cdot \left[\frac{K_{Sr^*Na}}{K_{CaNa}} \left(1 + \frac{3q_{Ca}}{4(Q - q_{Ca})} \right) + \sqrt{K_{Sr^*Ca}} \right] \quad (103)$$

De aktiviteitsfaktor van de makro-ionen op de ionenwisselaars verandert met de concentratie van de vastgelegde ionen ; het is dus onmogelijk de waarde van q_{Ca} af te leiden uit de concentratie van de opgeloste ionen. Om formule (103) te berekenen is het dan ook noodzakelijk terug te grijpen naar het evenwichtsdiagram van de makro-ionen (zie fig. 12).

Voor het stelsel Na-Ca-Cs* werd dezelfde redenering gevolgd. De evenwichten worden voorgesteld door de reacties :



De formulering van de evenwichtskonstanten wordt afgeleid van de uitdrukkingen (91) tot (94) en, een paar substituties, analoog met deze hierboven besproken, leiden tot :

$$\left(\frac{q}{c}\right)_{Cs^*} = \frac{1}{\gamma_{\pm CaX_2}^{3/2}} \left(\frac{q}{c}\right)_{Ca}^{1/2} \left[\frac{K_{CsNa}}{\sqrt{K_{CaNa}}} \sqrt{Q - 1/4q_{Ca}} + \sqrt{K_{Cs^*Ca}} \sqrt{\frac{4}{3q_{Ca}}} \right] \quad (106)$$

5.3.3.2. Experimentele resultaten en bespreking.

Deze evenwichtsstudies worden, evenals de vorige, in kolom uitgevoerd. De lignietkolommen verzadigd met Na⁺-ionen, worden behandeld met oplossingen met verschillende Ca⁺⁺/Na⁺-verhoudingen en, na evenwicht, verzadigd met radioactieve oplossingen (Sr⁹⁰ of Cs¹³⁷) met dezelfde makroconcentraties.

De experimentele en de theoretisch berekende resultaten worden weergegeven in de tabellen VII, VIII en IX.

TABEL VII

Experimentele en teoretisch berekende waarden van het stelsel Na-Ca-Sr⁹⁰

C_{Na} meq/ml	C_{Ca} meq/ml	q_{Ca} meq/g	$(q/c)_{Sr}^*$ experim.	K_{CaNa}	$(q/c)_{Sr}^*$ teoret.	$\left[\frac{1}{\gamma^3 \pm CaCl_2} \left(\frac{q}{c} \right)_{Ca} \right]$
0,1	0,00175	0,237	165	2,5	155	152
0,05	0,00188	0,42	267	4,6	267	248
0,01	0,00188	0,48	296	8	340	286
0,001	0,00084	0,56	907	33	917	835

TABEL VIII

Experimentele en teoretisch berekende waarden van het stelsel K-Ca-Sr⁹⁰

C_K meq/ml	C_{Ca} meq/ml	q_{Ca} meq/g	$(q/c)_{Sr}^*$ experim.	K_{CaK}	$(q/c)_{Sr}^*$ teoret.	$\left[\frac{1}{\gamma^3 \pm CaCl_2} \left(\frac{q}{c} \right)_{Ca} \right]$
0,1	0,00186	0,162	100	1,1	120	97,5
0,05	0,00182	0,235	166	1,3	158	145
0,01	0,00184	0,435	289	3,7	282	270

TABEL IX

Experimentele en teoretisch berekende waarden van het stelsel K-Ca-Cs¹³⁷

C_K meq/ml	C_{Ca} meq/ml	q_{Ca} meq/g	$(q/c)_{Cs}^*$ experim.	K_{CaK}	$(q/c)_{Cs}^*$ teoret.	$\left[\frac{1}{\gamma^{3/2} \pm CaCl_2} \left(\frac{q}{c} \right)_{Ca}^{1/2} \right]$
0,1	0,00183	0,17	9	1,1	182	10
0,05	0,00182	0,23	13,7	1,3	195	12
0,01	0,00181	0,40	25,5	3,7	294	24

Vergelijkt men de experimentele en theoretische waarden van $(q/c)_{Sr}$ uit de tabellen VII en VIII onderling dan blijkt de overeenkomst betrekkelijk goed te zijn ; de theoretische behandeling van het ternair evenwicht aangegeven in (zie 5.3.3.) zou dus in principie geldig zijn.

Het verschil tussen de theoretische en de praktische gegevens is echter zeer groot voor het stelsel K-Ca-Cs¹³⁷, zoals men kan afleiden uit tabel IX. De reden hiervoor kan gezocht worden in de onzekerheid betreffende de juiste waarde van de evenwichtskonstante K_{CaCs}^{137} zoals vermeld werd in (5.3.1.2.2.).

Vergelijkt men de experimentele resultaten van $(q/c)_{Sr}^*$ en $(q/c)_{Cs}^*$ met de berekende waarde van :

$$\left[\frac{1}{\gamma_{\pm CaCl_2}^3} \left(\frac{q}{c} \right)_{Ca} \right] \text{ en resp. } \left[\frac{1}{\gamma_{\pm CaCl_2}^{3/2}} \left(\frac{q}{c} \right)_{Ca}^{1/2} \right]$$

dan merkt men een zeer goede overeenkomst tussen de overeenkomstige waarden in de drie behandelde stelsels.

Deze vaststelling heeft belangrijke praktische gevolgen :

1. in de experimentele omstandigheden gedraagt Sr zich praktisch volledig zoals het Ca⁺⁺; men kan dus het Sr* als een tracer beschouwen voor het Ca⁺⁺;
2. de overeenkomst voor het KCaCs*-stelsel is in die mate belangrijk dat een empirische berekening kan uitgevoerd worden zonder tussenkomst van de onnauwkeurig bekende Ca-Cs¹³⁷-evenwichtskonstante.

Van theoretisch standpunt zijn eveneens belangrijke gevolgtrekkingen uit de resultaten af te leiden :

1. de term welke de evenwichtskonstante en de aktiviteitscoëfficiënten van de resinaatfaze bevat in de uitdrukking (103)

$$\left[\frac{K_{Sr^*Na}}{K_{CaNa}} \left(1 + \frac{3q_{Ca}}{4(Q - q_{Ca})} \right) + \sqrt{K_{Sr^*Ca}} \right]$$

bedraagt gemiddeld 1,1 voor de stelsels NaCaSr^{90} en KCaSr^{90} . Deze waarde verklaart de hogere affiniteit van Sr^{++} t.o.v. Ca^{++} voor ligniet. ORCUTT en med. [81] hebben hetzelfde vastgesteld voor gronden; de door hun bekomen waarde belooft gemiddeld 1,2.

2. de term, die de evenwichtskonstante en de aktiviteitskoefficienten uitdrukt in de vergelijking (106), zou ongeveer moeten gelijk zijn aan 1. Dit stemt met de gegevens niet overeen; de reden hiervan zou moeten gezocht worden in de abnormale hoge waarde van de Ca-Cs^{137} -evenwichtskonstante.

3. stelt men bedoelde termen in de formules (103) en (106) vóór door K_{III} en resp. K'_{III} dan worden beide uitdrukkingen herleid tot :

$$\left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Sr}^*} = K_{III} \left[\frac{1}{\gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^3} \left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Ca}} \right] \quad (107) \quad K_{III} = 1,1$$

en

$$\left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Cs}^*} = K'_{III} \left[\frac{1}{\gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}} \left(\frac{q}{c}\right)_{\text{Ca}} \right] \quad (108) \quad K'_{III} = 1$$

Door het invoeren van de twee empirische konstanten worden de ternaire stelsels aldus tot binaire vereenvoudigd. De evenwichtsgrafiek (fig. 12) tussen de ionen in oplossing en de ionenwisselaar, samen met de formules (107) en (108) volstaan om de evenwichtskoncentratie van Cs^* en Sr^* op ligniet voor de beschouwde ternaire stelsels te berekenen.

5.4. Kinetisch gedrag van lignietkolommen

5.4.1. Inleiding

Zoals reeds in II I vermeld, steunen bijna alle technologische toepassingen van ionenwisselaars op hun gebruik in kolommen.

Wanneer men een bepaald komponent uit de oplossing op een lignietkolom wil vastleggen, stelt zich de vraag :

hoe groot is de weerhoudingskapaciteit van de kolom voor een komponent uit een oplossing met bepaalde samenstelling vooraleer een meetbare hoeveelheid van dit komponent in het effluent zal optreden ?

Om deze vraag te beantwoorden moeten de kinetische parameters van de lignietkolom bepaald worden voor de diverse omstandigheden, waarin de adsorptie plaatsgrijpt. Meer in 't bijzonder kan het probleem van vastlegging van Sr^* en Cs^* uit een, Na^+ en Ca^{++} bevattende oplossing op ligniet als volgt worden ingedeeld :

1. Bepaling van het volume vloeistof nodig om een kolom volledig te verzadigen tot de evenwichtsverdeling bereikt is.
2. Bepaling van de vorm van de verzadigingscurve (break-through curve) van laboratoriumkolommen.
3. Berekening van de kinetische parameters.
4. Kwalitatieve studie van de kinetika van ternaire stelsels.

5.4.2. Bepaling van het verzadigingsvolume van lignietkolommen

Berekeningsmethode van het verzadigingsvolume voor binaire stelsels (makro-"tracer").

Het volume vloeistof, nodig om een ionenwisselaarskolom te verzadigen, wordt afgeleid uit de massabalans. Deze wordt geleverd door de vergelijkingen (61) en (62) voor een tijdsinterval δt en een afstand in de kolom δx . Wanneer men het proces beschouwt voor de volledige verzadiging in de kolom kan men de volgende massabalans neerschrijven :

De totale hoeveelheid van een bepaald komponent nodig om een kolom te verzadigen = de hoeveelheid van het komponent dat werd vastgesteld op het hars + de hoeveelheid welke in het poriënvolume in oplossing blijft.

$$V_{sat}C_0 = g Q + v f_e C_0 \quad (109)$$

Hierin is V_{sat} het totaal verzadigingsvolume in cm^3 , v het harsvolume in cm^3 , g het gewicht in gram hars, Q de totale uitwisselingskapaciteit per gram, C_0 de aanvangskoncentratie van het komponent in meq/ml en f_e de poriënfraktie ;

daaruit volgt

$$V_{\text{sat}} = g Q/C_0 + v f_e = v R_b Q/C_0 + v f_e \quad (110)$$

de uitgangsformule voor meer aangepaste formules bij de verschillende gevallen.

Wanneer het gaat om een verzadiging met "tracer"-componenten in aanwezigheid van één makrokomponent, kan men, door substitutie van Q/C_0 door $(q/c)_{\text{tracer}}$ in vergelijking (110) en vervanging van $(q/c)_{\text{tracer}}$ door een waarde, gegeven in de uitdrukking (89), volgende algemene uitdrukking bekomen voor V_{sat} :

$$V_{\text{sat}} = g (K_{AB})^{1/b} \left[\frac{q}{c} \right]_B^{a/b} \frac{(\gamma_{\pm AX})^{a+1}}{(\gamma_{\pm BX})^{(b+1)a/b}} \frac{1}{(\alpha_B q_{B/b})^{a/b-1}} + v f_e \quad (111)$$

Naargelang de valentie ($a = 1$ of 2 ; $b = 1$ of 2) van de uitwisselende ionen bekomt men eenvoudiger uitdrukkingen.

Voor de behandeling met ionenwisselaars van het radioactief afvalwater, voert men gewoonlijk het begrip bedvolume in d.i. het aantal volumes water dat per eenheidsvolume hars kan gezuiverd worden.

Het aantal bedvolumes n_v wordt berekend door een gelijkaardige uitdrukking :

$$n_v = \frac{V_{\text{sat}}}{v} = R_b (K_{AB})^{1/b} \left[\frac{q}{c} \right]_B^{a/b} \frac{(\gamma_{\pm AX})^{a+1}}{(\gamma_{\pm BX})^{(b+1)a/b}} \frac{1}{(\alpha_B q_{B/b})^{a/b-1}} + f_e \quad (111 \text{ bis})$$

De uitdrukking (111) zou overeenstemmen met de juiste waarde van het verzadigingsvolume op voorwaarde dat de uitwisselingszone op de kolom oneindig dun is. Dit laatste is een theoretisch grensgeval, dat zich in de praktijk niet voordoet.

Veronderstelt men bij eerste benadering dat de uitwisselingszone symmetrisch is (zie fig. 6), dan is de concentratie van het effluent gelijk aan de helft van de concentratie van het influent op het ogenblik dat het verzadigingsvolume (min het poriënvolume) door de kolom gevloeid is. Voor niet-symmetrische uitwisselingszones wijkt de concentratie van het effluent lichtjes af van de 50%

bekomen voor het symmetrisch geval na doorgang door de kolom van het verzadigingsvolume. Wanneer het gaat over een verzadiging met "tracer"-componenten in aanwezigheid van makrocomponenten nemen VERMEULEN en HIESTER [93] een symmetrische verdeling aan van de tracercomponenten in de uitwisselingszone. De betekenis van deze veronderstelling op de waarde van de kinetische parameters zal toegelicht worden in 5.4.4.

5.4.2.2. Verzadigingsvolume van lignietkolommen voor binaire stelsels.

Na substitutie van de verschillende symbolen door hun waarde kan men het verzadigingsvolume berekenen van lignietkolommen voor binaire oplossingen; de bekomen resultaten van de stelsels Sr^*Na , Sr^*Ca , Cs^*Na en Cs^*Ca worden weergegeven in de figuren 13 en 14.

Hierbij dient opgemerkt dat de resultaten gelden voor gedroogd ligniet zodat voor luchtdroog ligniet de resultaten 20 à 25% lager liggen.

De resultaten van het stelsel Cs^*Ca moeten met het nodige voorbehoud worden aangenomen wegens de onnauwkeurigheid waarmee de evenwichtskonstante gekend is.

5.4.3. Bepaling van de vorm van de verzadigingscurve

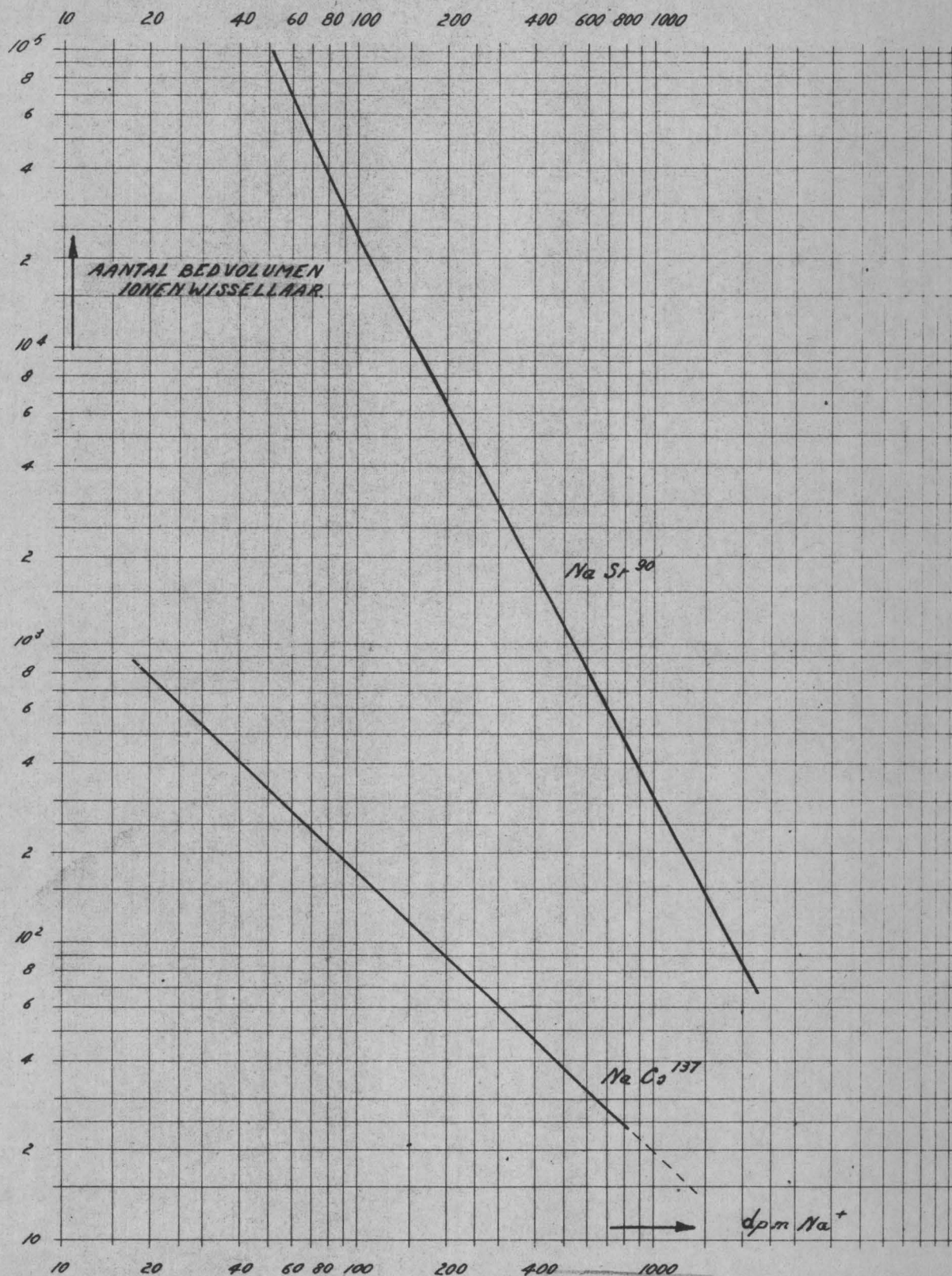
5.4.3.1. De factoren, die de verzadigingscurve bepalen.

Zoals reeds in Hoofdstuk II werd medegedeeld, hebben talrijke scheikundige en fysische factoren een invloed op de vorm van de verzadigingscurve. Door het invoeren van de faktor "verzadigingsvolume van een kolom" (zie 5.4.2.) in de studie van de kolom-kinetika wordt de invloed van de scheikundige factoren uitgeschakeld.

De fysische dus te bestuderen factoren zijn, naar gelang de fase waarop zij betrekking hebben :

1. de doorloopsnelheid en de temperatuur voor de vloeistoffase.
2. de korrelgrootte en de druk voor de harsfase.

VASTLEGGING VAN Sr^{90} EN Co^{137} OP LIGNIET INVLOED VAN DE Na^+ -IONEN



R. L. H. Gent
Bibliotheek

Fig. 13

VASTLEGGING VAN Cs^{137} EN Sr^{90} OP LIGNIET INVLOED VAN DE Ca^{++} -IONEN

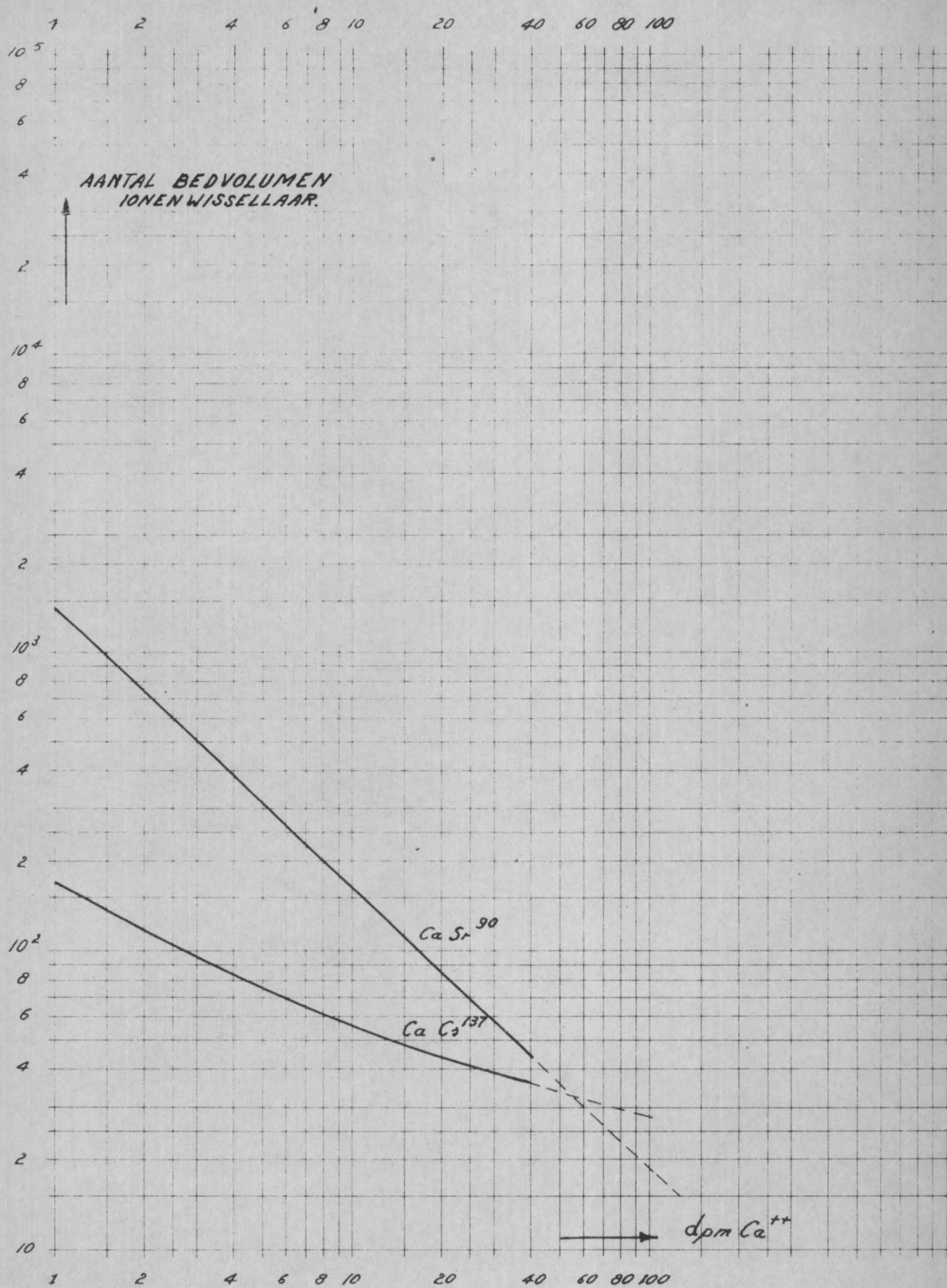


FIG. 14.

De vastlegging van de radioactieve ionen op een lignietkolom gebeurt bij konstante temperatuur en druk zodat doorloopsnelheid en korrelgrootte de twee enige variabelen zijn die de verzadigingscurve bepalen.

5.4.3.2. Invloed van de doorloopsnelheid op de vorm van de verzadigingscurve.

Wanneer men een reeks lignietkolommen opstelt met dezelfde, nauwkeurig gekende, korrelgrootte en daardoor eenzelfde oplossing laat stromen met verschillende doorloopsnelheden verkrijgt men verschillende verzadigingscurven (zie fig. 15).

De curven voor zeer grote doorstromsnelheden vertonen een vorm gelijkend aan deze van een adsorptie-isoterm, en lopen ongeveer evenwijdig.

Bij lagere doorloopsnelheid wordt het eerste gedeelte van de verzadigingscurve afgeplat en treedt reeds de S-vorm op; deze curven kruisen elkaar echter nog niet rond de 50%-doorbraak. Bij zeer lage perkolatiesnelheid (de z.g.n. evenwichtssnelheden) bekomt men een bundel doorbraakcurven, welke elkaar kruisen bij 50% doorbraak, met typische S-vorm. Het verzadigingsvolume bij 50% doorbraak kan berekend worden met behulp van de formules gegeven in 5.4.2.

5.4.3.3. Invloed van de korrelgrootte op de vorm van de verzadigingscurve.

Analoog is de invloed van de korrelgrootte op de verzadigingscurve na te gaan, ditmaal door de doorloopsnelheid konstant te houden en de korrelgrootte van het hars te wijzigen. De bundel curven aldus bekomen, is ongeveer dezelfde als hierboven beschreven (zie fig. 16).

De invloed van de korrelgrootte is echter veel belangrijker: verdubbelt men de stroomsnelheid bij dezelfde korrelgrootte dan is de vormverandering van de verzadigingscurve niet zeer groot; verdubbelt men daarentegen de korrelgrootte van het hars dan wordt de vorm van de verzadigingscurve echter zeer sterk gewijzigd. Hoe kleiner de korrelgrootte des te steiler de verzadigingscurve, hetgeen wijst op een vernauwing van de uitwisselingszone op de kolom.

Het percentisch gebruik van een ionenwisselingskolom is dus omgekeerd evenredig met de korrelgrootte en de doorloopsnelheid. Wegens de ingrijpende invloed van de korrelgrootte is het aangewezen deze zo klein mogelijk te houden in acht nemend dat doorloopsnelheid om praktische redenen niet beneden een zekere waarde mag dalen.

INVLOED VAN DE DOORLOOPSNELHEID
OP DE VERZADIGINGS-CURVE (STELSEL Na Cs^{137})

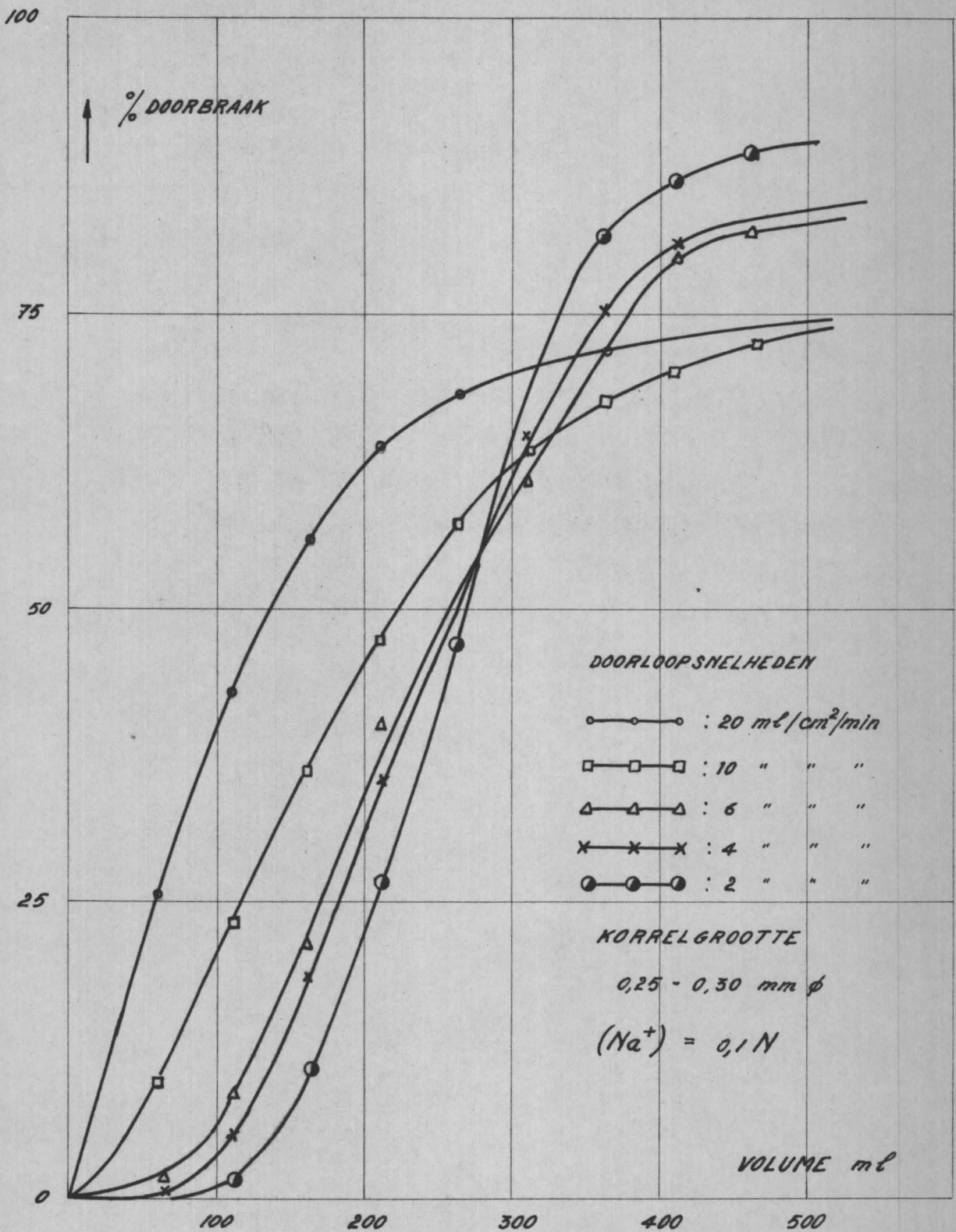


FIG. 15.

INVLOED VAN DE KORRELGROOTTE
OP DE VERZADIGINGSCURVE (STELSEL Na - Cs¹³⁷)

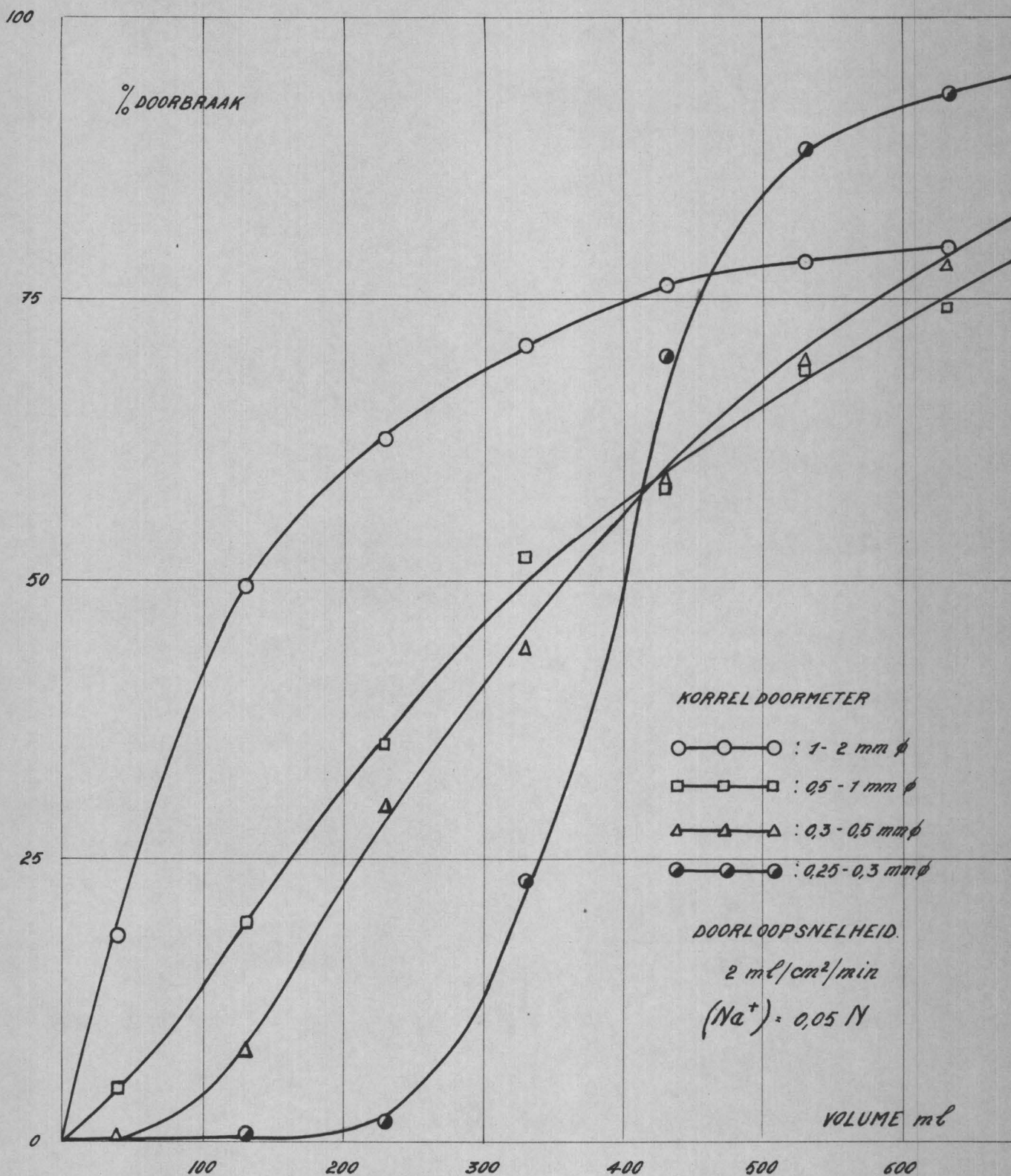


FIG. 16

5.4.4 Berekening van de kinetische parameters voor binaire tracer"-adsorptie.

5.4.4.1. Aanpassing van kinetische parameters aan de "tracer"-fixatie van binaire systemen.

Bij de vastlegging van radioactieve ionen op een ionenwisselaar in aanwezigheid van andere ionen heeft men te maken met een ionenwisselingsproces met lineaire kinetika. De theorie van VERMEULEN en HIESTER [57] [94] (zie hoofdstuk II 3.1.) laat toe dit proces kwantitatief te beschrijven met behulp van de dimensieloze parameters r , S , en T .

- De evenwichtsparameter r .

De parameter r werd in vergelijking (60) ingevoerd ter vervanging van de waarde $1/K_{AB}$ in vergelijking (59). Bij gunstig evenwicht tussen twee makrocomponenten is $r > 1$, bij ongunstig evenwicht is $r < 1$. VERMEULEN [93] [38] heeft aangetoond dat voor tracer-evenwichten, r gedefinieerd wordt door uitdrukking :

$$r = \frac{1}{1 + (K_{AB} - 1) \frac{C_{Tracer}}{C_{Makro}}} \quad (112)$$

Gezien C_{tracer} verwaarloosbaar klein is ten opzichte van C_{makro} is r voor dit grensgeval gelijk aan 1. Hierdoor kunnen alle doorbraakcurven van tracercomponenten herleid worden tot de symmetrische λT -curvenbundel (zie fig. 6), mits aanpassing van de tijds- en concentratievariabelen.

- De kolomcapaciteitsparameter S .

Deze parameter wordt gedefinieerd door de uitdrukking (73) en staat in rechtstreeks verband met de totale uitwisselingscapaciteit van de kolom en de contacttijd tussen de oplossing en het hars. Deze parameter heeft dezelfde eigenschappen als het aantal transferzones in de massatransferteorieën [25]. De totale concentratie in de harsfase, N_T , is gelijk aan de totale uitwisselingscapaciteit Q (meq/g).

Aldus wordt S :

$$S = k_{kin} Q R_b \frac{V}{R} \quad (73 \text{ bis})$$

Alle factoren in het rechterlid van vgl. (73 bis) zijn gekend behalve k_{kin} .

Deze kinetische konstante dient experimenteel bepaald voor de normale fysische veranderlijken van het ionenwisselingsproces nl. de doorstroomsnelheid van de vloeistof en de korrelgrootte van het hars.

Het belang van deze kinetische konstante is zeer groot doordat alle diffusie- en reactieprocessen (k_{film} , k_{part} en k_l) tot één algemene reactie-snelheidskonstante worden teruggebracht.

- De verzadigingsparameter T.

De aanpassing van de verzadigingsparameter T, gegeven door de formule (75), aan "tracer"-omstandigheden kan slechts worden uitgevoerd mits het inschakelen van de evenwichtskonstante tussen het "tracer"- en het makrokomponent in de formule (75). Immers de parameter T stelt de stoëchiometrische verhouding voor tussen de kationen in de oplossing en deze in de ionenwisselaar.; deze verhouding dient vervangen door de evenwichtsverhouding tussen de beschikbare "tracer"-capaciteit van de ionenwisselaar en de "tracer-koncentratie" van de oplossing.

Stelt men $M_{AO} = C_{tracer}$ en $N_T = Q_{tracer}$ dan wordt T gegeven door de uitdrukking :

$$T = \frac{V - v f_e}{\left[\frac{Q}{C} \right]_{Tracer} v R_b} \quad (75 \text{ bis})$$

Noemt men A het "tracer"-komponent en substitueert men de waarde ervan uit vergelijking (38) in de formule (75 bis) dan wordt :

$$T = \frac{V - v f_e}{v R_b (K_{AB})^{1/b} \left[\frac{q}{c} \right]_B^{a/b} \frac{(\gamma_{\pm AX})^{a+1}}{(\gamma_{\pm BX})^{(b+1)a/b}} \frac{1}{(\alpha_B q_{B/b})^{a/b - 1}}} \quad (113)$$

5.4.4.2. Invloed van de doorloopsnelheid en de korrelgrootte op k_{kin} in binaire "tracer"-makrostelsels.

5.4.4.2.1. Grafische afleiding van k_{kin} uit experimentele curven.

De bundel kruisende curven, bekomen bij evenwichtssnelheden (fig. 15 en 16), kunnen door verandering van de concentratie- en volumevariabelen op een λT -diagram (waarschijnlijkheids-logaritmische schaal) worden gekend (zie fig. 17 en 18).

Zij kunnen dan vergeleken worden met de dichtst aanliggende theoretische curven van fig. 6.

Uit deze vergelijking volgen de S-waarden van de experimentele curven.

Alle factoren van formule (73 bis) behalve k_{kin} zijn gekend zodat de waarde ervan uit de toegekende S-waarde kan worden afgeleid.

5.4.4.2.2. Invloed van de doorloopsnelheid en de korrelgrootte op k_{kin} .

De experimentele resultaten worden grafisch weergegeven in figuren 19 en 20.

Uit deze twee grafieken blijkt duidelijk de grote invloed van de korrelgrootte op de waarde van k_{kin} . De bekomen resultaten beantwoorden volledig aan de verwachtingen; immers bij verkleinen van de korrelgrootte vergroot het contactoppervlak en stelt het evenwicht tussen de oplossingen en het hars zich vlugger in.

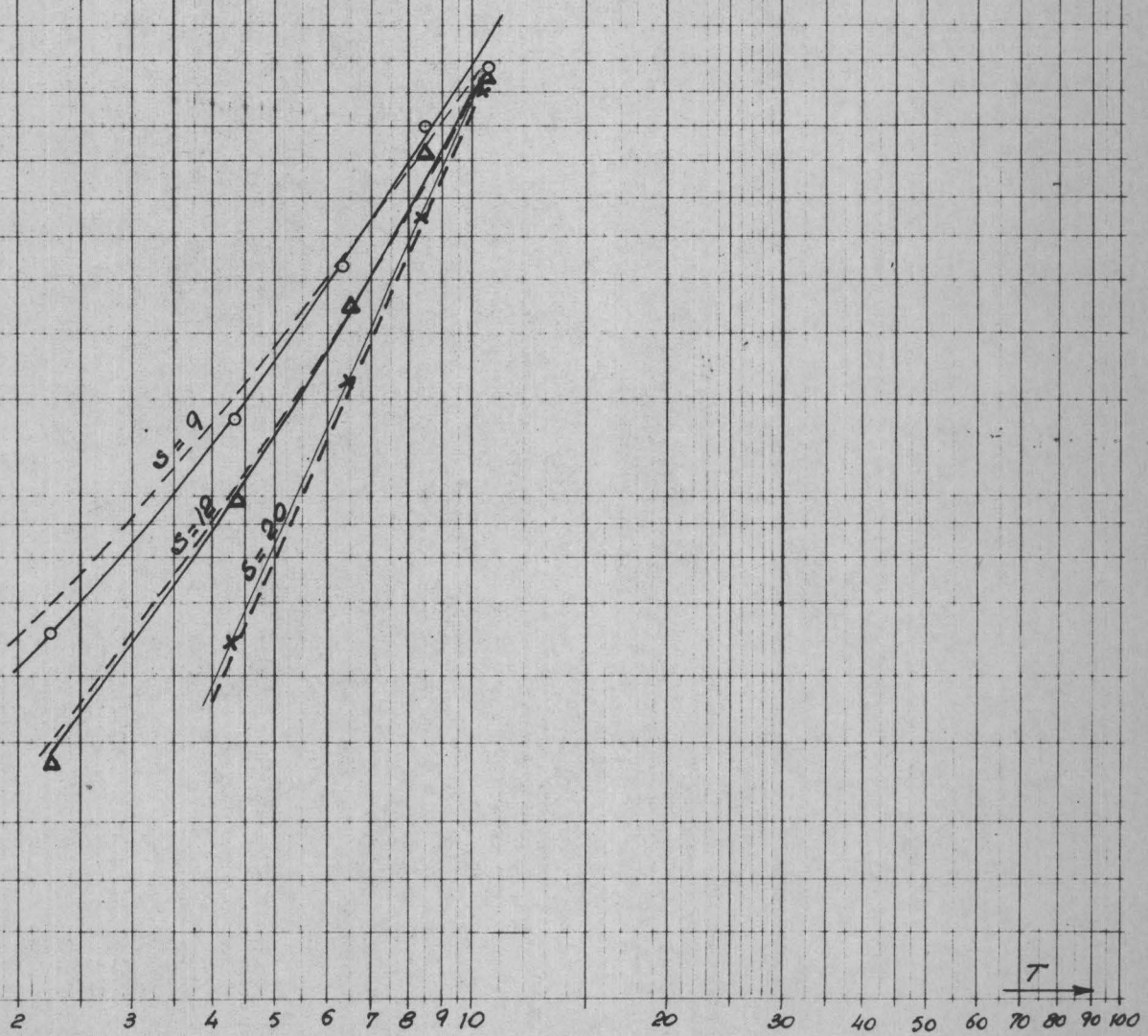
De evenredigheid tussen k_{kin} en de doorloopsnelheid (fig. 19) is niet dadelijk uit te leggen daar men zou verwachten dat het evenwicht zich langzamer instelt bij hogere perkolatiesnelheden. Een analoog resultaat bekam COHEN [27] op

% Br Thr

- — ○ — ○ 6 ml/cm²/min
- ▲ — ▲ — ▲ 4 ml/cm²/min
- × — × — × 2 ml/cm²/min
- Teoretische curven

GENORMALISEERDE DOORBRAAKCURVEN VAN Cs¹³⁷ VOOR VERSCHILLENDE
DOORLOOPSNELHEDEN

Fig 17



$$\lambda = \frac{C_A}{C_0}$$

MESH: ASTM.

32.50 ● — ● — ●

50.60 ▲ — ▲ — ▲

60.80 × — × — ×

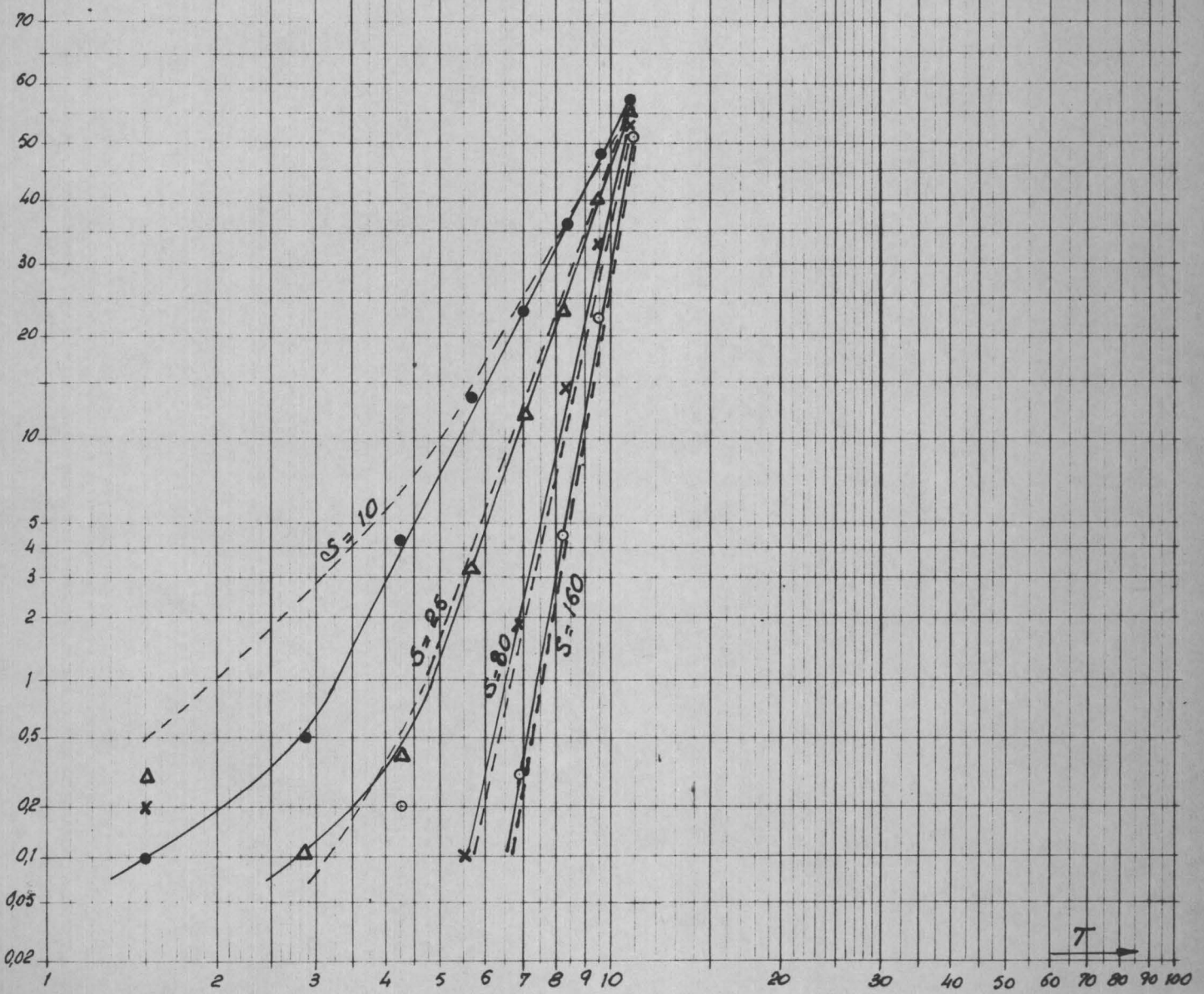
80.100 ○ — ○ — ○

TEORETISCHE CURVEN: - - - - -

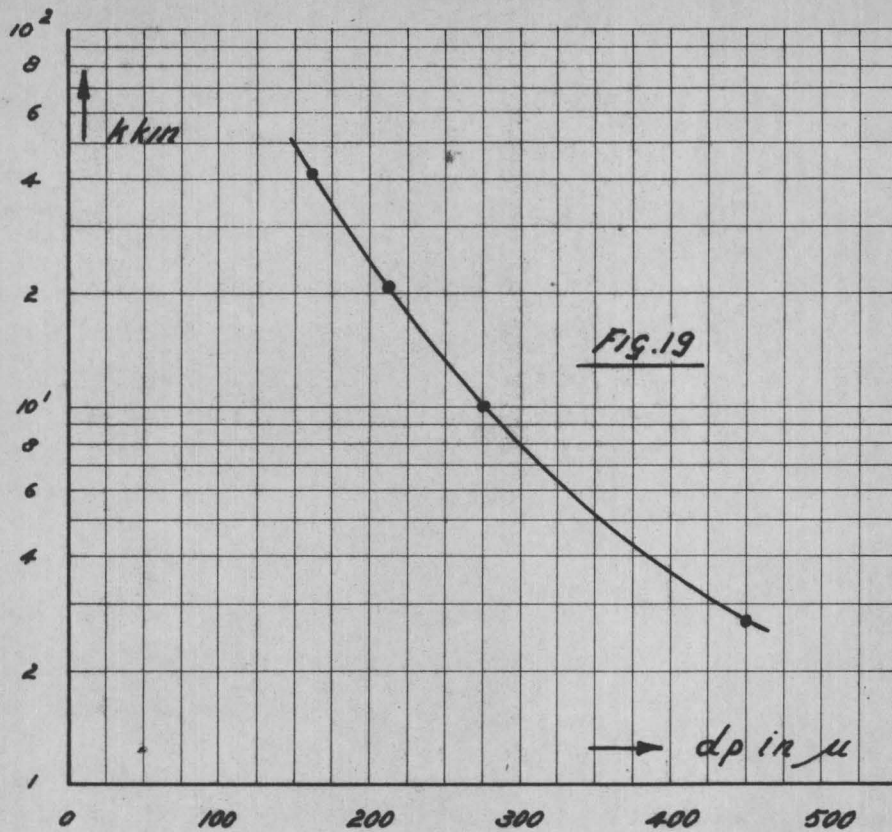
GENORMALISEERDE DOORBRAAK CURVEN VAN C_0^{137}

INVLOED VAN DE KORRELGROOTTE

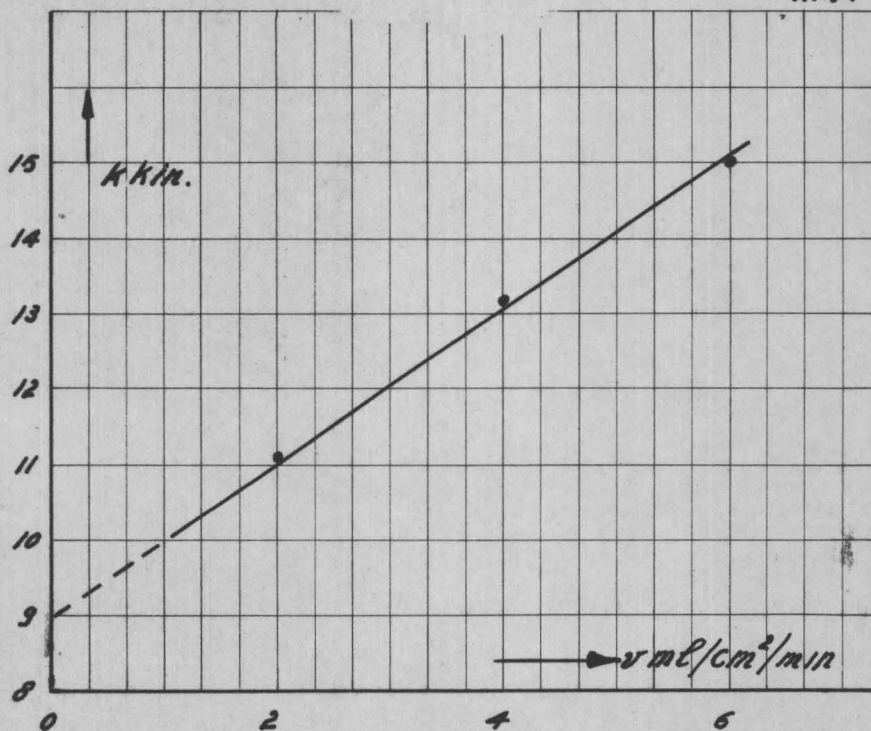
Fig. 18



INVLOED VAN DE KORRELGROOTTE OP k_{kin} .



INVLOED VAN DE DOORLOOPSNELHEID OP k_{kin} .

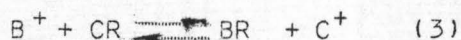
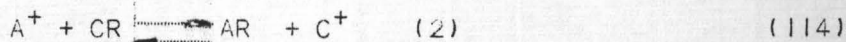
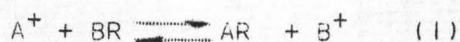


grondkolommen. Men zou dit verschijnsel kunnen toeschrijven aan de turbulentie-toename bij verhoging van de perkolatiesnelheid, waardoor een beter contact ontstaat tussen de oplossing en het adsorbens.

5.4.5. Kwalitatieve studie van de kinetika van ternaire stelsels.

Uit de studie van de kinetika van de adsorptie van het ternair stelsel H-Ag-Na door DRANOFF en LAPIDUS [37] volgt dat de matematische beschrijving van de kinetika der ionenwisselingsadsorptie van ternaire stelsels slechts mogelijk is met behulp van elektronische rekenmachines (IBM 704).

Algemeen kan het evenwicht tussen drie ionen A, B en C op een ionenwisselaar voorgesteld worden door de reacties :



De konstanten van massawet worden aldus geformuleerd :

$$K_{AB} = \frac{|AR| |B^+|}{|A^+| |BR|} \quad K_{AC} = \frac{|AR| |C^+|}{|A^+| |CR|} \quad K_{BC} = \frac{|BR| |C^+|}{|B^+| |CR|} \quad (115)$$

Voor elke evenwichtsreactie afzonderlijk kan een kinetische tweede-orde-vergelijking worden neergeschreven van de vorm :

$$\frac{d(AR)}{dt} = k_{v1} [A^+] [BR] - k_{a1} [AR] [B^+]$$

$$\frac{d(AR)}{dt} = k_{v2} [A^+] [CR] - k_{a2} [AR] [C^+] \quad (116)$$

$$\frac{d(BR)}{dt} = k_{v3} [B^+] [CR] - k_{a3} [BR] [C^+]$$

Wanneer echter de drie reacties terzelfder tijd optreden dan worden de vergelijkingen veel ingewikkelder :

$$\frac{d(AR)}{dt} = k_{v1} [RB] [A^+] - k_{a1} [AR] [B^+] + k_{v2} [A^+] [CR] - k_{a2} [AR] [C^+] \quad (117)$$

$$\frac{d(BR)}{dt} = k_{a1} [AR] [B^+] - k_{v1} [RB] [A^+] + k_{v3} [RC] [B^+] - k_{a3} [RB] [C^+] \quad (118)$$

$$\frac{d(CR)}{dt} = k_{a2} [AR] [C^+] - k_{v2} [A^+] [RC] + k_{a3} [RB] [C^+] - k_{v3} [B^+] [RC] \quad (119)$$

Voor de oplossing van de vergelijkingen (117) tot (119) kan geen type-oplossing worden gevonden. Het is slechts door numerische methodes mogelijk de oplossing te vinden voor elke set van experimentele waarden. Het ligt buiten het opzet van dit werk op de mathematische oplossingsmethoden van bovenstaande vergelijkingen in te gaan.

De verzadigingscurven van enkele ternaire stelsels, die werden opgetekend, hebben als fysische veranderlijke de korrelgrootte (zie figuren 21, 22, 23 en 24).

Men merkt het grote verschil op tussen de saturatiecurven van de stelsels NaCaSr⁹⁰ en KCaSr⁹⁰ aan de ene kant, en van de stelsels NaCaCs¹³⁷ en KCaCs¹³⁷ aan de andere kant.

De partikeldiffusie blijkt een veel belangrijker rol te spelen voor de 1.2.2.-stelsels dan voor de 1.2.1.-stelsels. Dit zou men aldus kunnen verklaren : in het eerste geval volgt het Sr⁹⁰ het Ca⁺⁺, dat zelf slechts in geringe concentratie aanwezig is, en dus een geringe concentratiegradient veroorzaakt ; waar in het tweede geval het Cs¹³⁷ als eenwaardig element door een hoge Na⁺- of K⁺-concentratie gedragen wordt en dadelijk de beschikbare plaatsen op de ionenwisselaar bezet.

De elutiecurven van de stelsels 1.2.2. kunnen niet mathematisch verwerkt worden daar het evenwicht zich niet gelijkmatig instelt voor de verschillende korrelgrootten. De curven van de 1.2.1.-stelsels daarentegen vertonen een vorm welke zeer nauw aansluit bij de elutiecurven met evenwichtsparameter $r = 2$ (zie fig. 7).

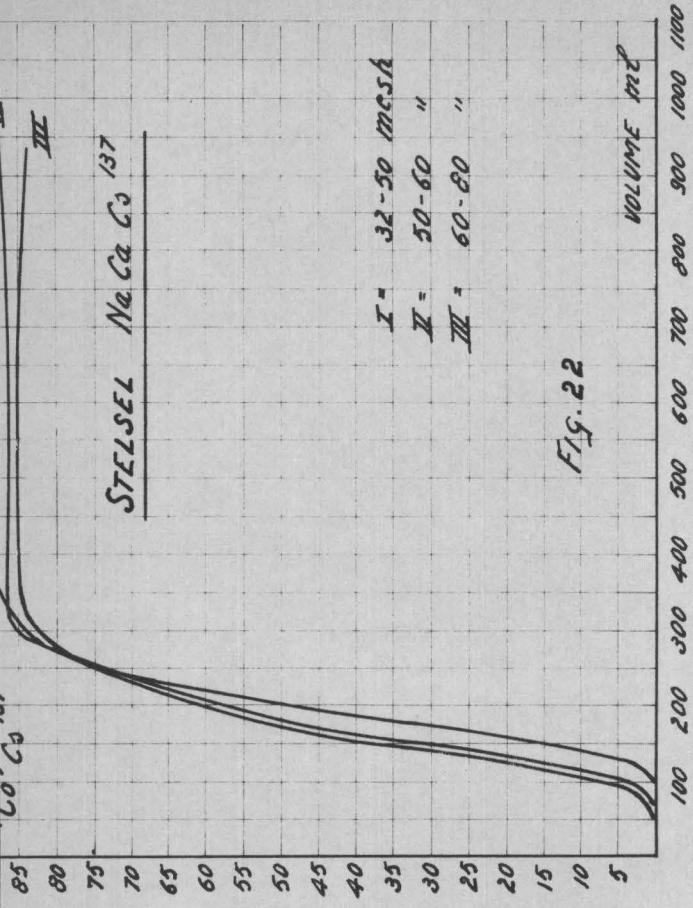


Fig. 22

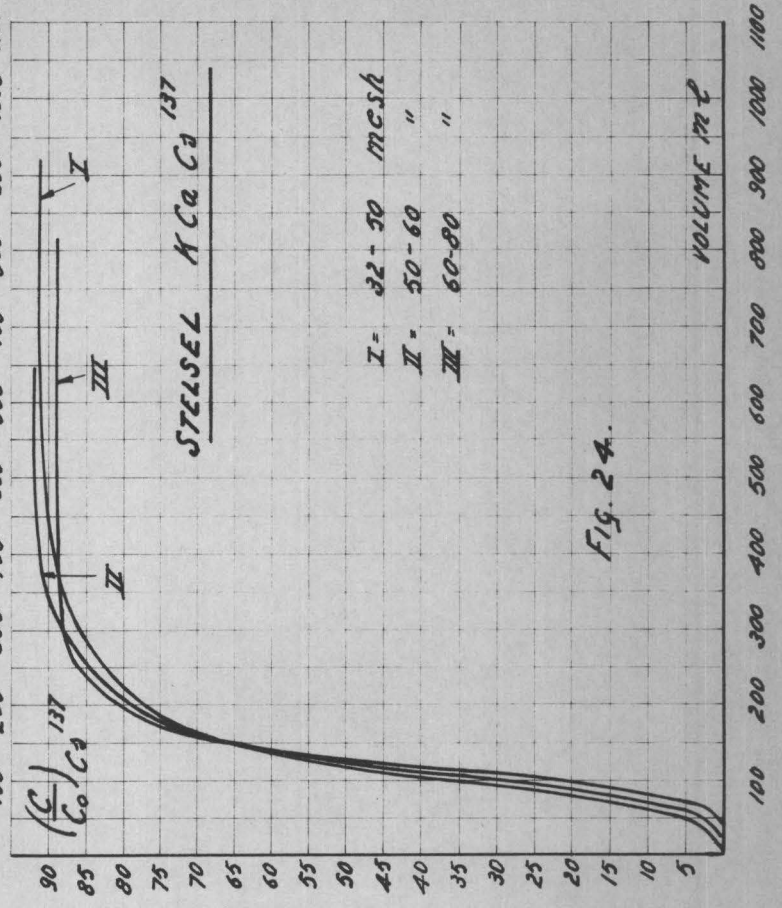


Fig. 24

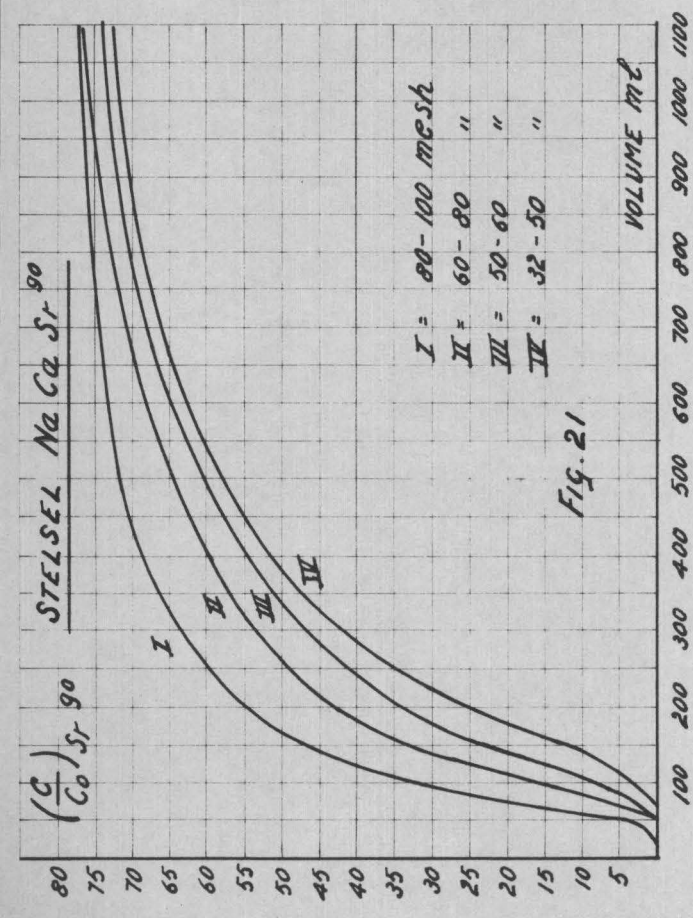


Fig. 21

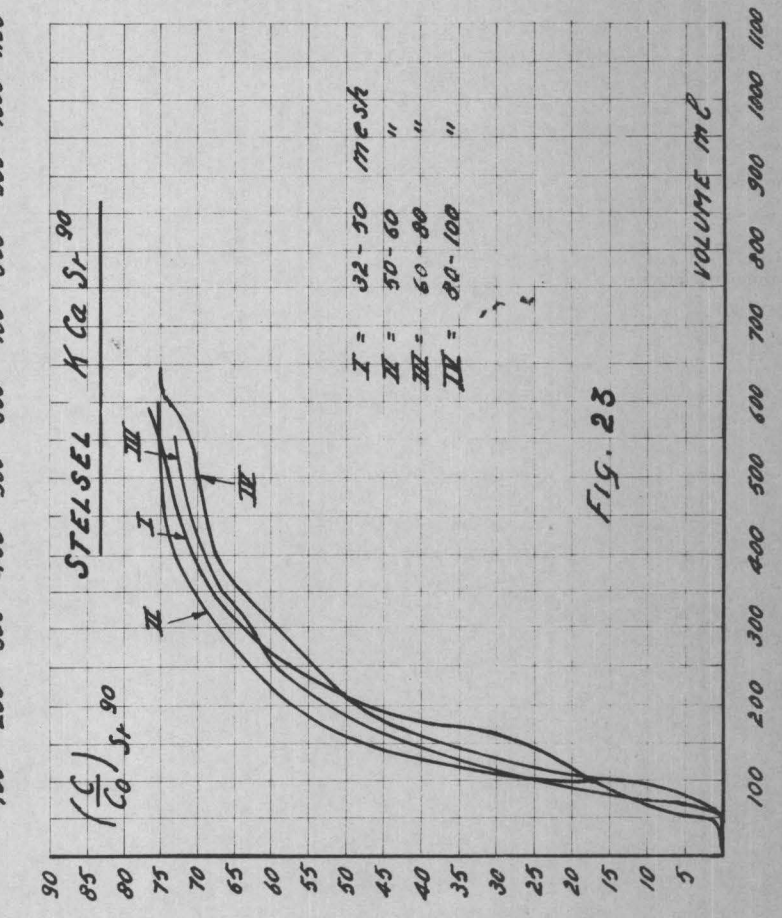


Fig. 23

Uit de evenwichtsstudie van de ternaire componenten (zie 5.3.3.) is gebleken dat de verzadiging van het hars met het tracercomponent bijna gelijktijdig optreedt als de verzadiging met het Ca^{++} -ion, dat in relatief geringe concentratie aanwezig is ten opzichte van Na^+ of K^+ . De verzadigingscurve van de stelsels 1.2.1. lijkt op een binair stelsel met ongunstig evenwicht ($r = 2$) voor het "tracer"-component. Wanneer men nu aanneemt dat verhouding tussen de ionen op de ionenwisselaar dezelfde is voor een ternair als voor een binair evenwicht [36] dan is de elutiecurve die van het ongunstig evenwicht $\text{Cs}^+-\text{Ca}^{++}$.

De studie van de kinetika van meervoudige stelsels is nog slechts aan het beginstadium en zeer vele theoretische en experimentele studies zullen nodig zijn vooraleer men een volledig klaar inzicht in het reactiemechanisme zal hebben.

* * *

Hoofdstuk IV

STUDIE VAN DE STRUKTUUR EN DE IONENWISSELENDE EIGENSCHAPPEN

VAN ZIRKONYLFOSFAAT

1. INLEIDING.

Het herbehandelingsproces van bestraalde uraniumstaven levert een salpeterzure oplossing, welke de splitsingsprodukten bevat. De activiteit van deze oplossing is zeer hoog en varieert tussen 1 en 100 mc/ml naar gelang de recuperatiegraad van het salpeterzuur en het gehalte aan splitsingsprodukten van de bestraalde uraniumstaven.

De voornoemde oplossing bevat een hele reeks kationische radioisotopen welke ruw weg in drie groepen kunnen ingedeeld worden :

1. de splitsingsprodukten, welke een massa hebben tussen 85 en 95 en waarvan het Sr^{90} de langstlevende radioisotoop is (28 jaar),
2. de splitsingsprodukten, waarvan de massa in de buurt ligt van 140, met Cs^{137} als langstlevende radioisotoop (33 jaar),
3. de groep zeldzame aarden, waarvan de massa's tussen de twee voorgaande groepen liggen ; de halveringstijden van de zeldzame aarden zijn veel korter.

Wegens het grote gevaar, door deze oplossingen geleverd voor de openbare gezondheid, vereisen ze een gecontroleerde bewaring van minstens 500 jaar. Gezien de hoge stralingsenergie wordt zeer veel warmte ontwikkeld en moeten deze oplossingen gedurende een zeer lange periode in afgeschermd, automatisch gekoelde, tanks worden bewaard.

Niettegenstaande alle voorzorgen blijft het gevaar bestaan dat de splitsingsprodukten toch vrijkomen in de natuur ; daarom werden technieken ontwikkeld om de radioisotopen in glas [95] [96] of porselein [73] in te sluiten en aldus bijna onoplosbaar te maken. De insluiting in glas of porselein vereist een smeltproces bij zeer hoge temperatuur ($\pm 1200^{\circ}C$) hetgeen de verdamping van Cs en Ru veroorzaakt [39].

De inkorporatie veroorzaakt aldus een sterke kontaminatie van de omgevende lucht tenzij een gaszuiveringstelsel de smeltoven omgeeft.

Om deze insluiting economischer te maken is het wenselijk het Cs voorafgaand uit het mengsel fissieproducten af te scheiden. Het gevaar, dat Ru¹⁰⁶ oplevert, kan mits een aangepaste stockageperiode (± 20 jaar) worden uitgeschakeld.

Een gans andere oplossing voor de behandeling van deze sterk radioactieve oplossingen werd door GLUECKAUF [46] voorgesteld. De bewaringsduur van de oplossing, die de splitsingsproducten bevat, wordt volgens deze auteur uitsluitend bepaald door de lange leeftijden van Sr⁹⁰ en Cs¹³⁷ en de biologische toxiciteit van Sr⁹⁰. Wanneer men erin zou slagen het Cs¹³⁷ en het Sr⁹⁰ uit de splitsingsproductenoplossing kwantitatief te verwijderen zou de stockagetijd tot ongeveer 20 à 30 jaar teruggebracht worden waarna tot een lozing van de resterende oplossing zou kunnen overgegaan worden.

Volgens RODGER en FINEMAN [83] zijn de eisen, welke aan deze afscheiding dienen gesteld, zeer hoog. Immers, een 99 %-verwijdering van het Sr⁹⁰ brengt de bewaringsperiode van 630 slechts tot 450 jaar terug. Praktisch gezien is dit hetzelfde, daar dezelfde voorzorgsmaatregelen vereist zijn voor het stockeren gedurende 450 of 630 jaar.

Wanneer men er echter in slaagt de Cs¹³⁷ - en Sr⁹⁰ - afscheiding uit te voeren met een dekontaminatiefactor van 10^6 à 10^7 , dan wordt de stockageperiode in hetzelfde geval tot 13 à 90 jaar herleid.

Aan de opmerking van RODGER en FINEMAN [83] zou men kunnen toevoegen dat naast de splitsingsproducten met lange halveringstijden ook transuraanelementen aanwezig zijn welke soms zeer lange halveringsperioden hebben, doch het probleem van deze elementen is gemakkelijk op te lossen omwille van hun geringe migratiesnelheid in natuurlijke media (bodem, rivieren...).

Resumerend kan dus gezegd worden dat een afscheiding van Cs¹³⁷ om technische redenen reeds voordelen biedt, doch dat deze verwijdering moet gepaard gaan met een kwantitatieve Sr⁹⁰ - afscheiding om dit proces, op lange termijn gezien, economisch te maken. De kwantitatieve afscheiding van Cs¹³⁷ uit het meng-

sel van splitsingsprodukten moet dus beschouwd worden als een eerste stap in de richting van de oplossing van het stockageprobleem zoals het door GLUECKAUF werd vooropgesteld [46]. De industriële toepassingen van de langlevende produkten als stralingsbronnen zullen in de naaste toekomst de economische rendabiliteit van de scheidingstechnieken nog opdrijven.

2. OVERZICHT VAN DE ZUUR- EN STRALINGSBESTENDIGE IONENWISSELAARS.

Zoals hierboven werd opgemerkt volstaan de scheikundige behandelingsmethoden [75] [82] niet om een kwantitatieve verwijdering van Cs^{137} of Sr^{90} te verwezenlijken. Alleen ionenwisselingsmethoden kunnen aan de gestelde eis, nl. een dekontaminatiefaktor van 10^6 à 10^7 voldoen.

Zoals reeds in de algemene inleiding van dit werk werd aangestipt, moeten de ionenwisselaars, voor dit doel gebruikt, zuur- en stralingsbestendig zijn. Slechts de syntetische minerale ionenwisselaars voldoen aan beide voorwaarden en zullen hier in 't kort worden behandeld.

De eerste verslagen over zuur- en stralingsbestendige syntetische minerale absorbentia dateren van 1943. Verschillende stoffen werden op hun adsorptief vermogen getest nl. $Fe(OH)_2$, LaF_3 , $Ba(IO_3)_2$ en $Zr_3(PO_4)_4$ [84] [15]. Alleen het $Zr_3(PO_4)_4$ bleek interessante eigenschappen te vertonen voor de vastlegging van Pu^{IV} uit herbehandelingsoplossingen. De uitwisselingskapaciteit was echter zeer laag vooral daar het $Zr_3(PO_4)_4$ bij 300° verhit werd.

Gedurende de laatste jaren trok KRAUS [63] [64] de aandacht op de mogelijkheden geboden door de zuur- en stralingsbestendige minerale ionenwisselaars voor de behandeling van de sterk radioactieve afvalstoffen en voor ionenwisselingsprocessen bij hoge temperatuur.

De belangrijkste syntetische minerale ionenwisselaars, welke sedertdien bestudeerd werden, zijn : de alkalizouten van fosfo-wolframzuur [56 bis] en silico-wolframzuur [56] alsmede de alkalizouten van fosfomolybdeenzuur [86] [55] [24] en de zure zouten en oxyden van Zr [2] [3] [4], Ti [3] [4] [43] en Th [78] [5].

De syntetische zeolieten [11], alhoewel stabiel tegen straling, zijn niet zuurbestendig en worden dus niet verder besproken.

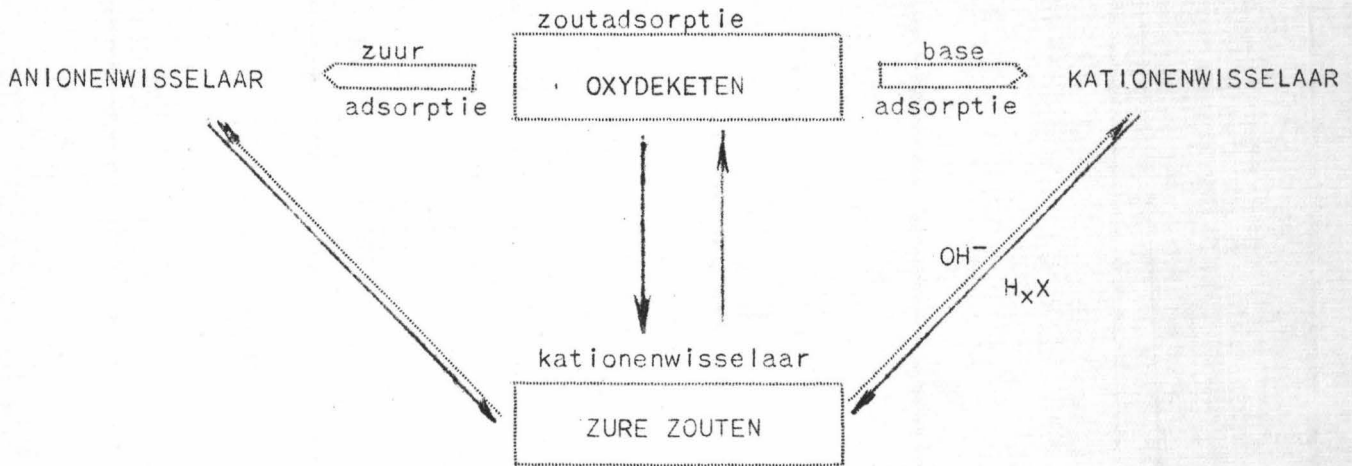
De alkali-fosfo-wolframaten en de zeer nauw verwante silico-wolframaten vertonen volgens HEALY [56 bis] [56] een zekere specificiteit voor de zware alkalimetalen Rb en Cs, doch hebben het nadeel een niet-onbelangrijke oplosbaarheid te vertonen in zuur midden (1 à 2 g per liter in de beste gevallen).

SMIT [86] onderzocht de mogelijkheden van alkali-fosfo-molybdaten en kwam tot de vaststelling dat Cs^+ kwantitatief uit de zure splitsingsproduktenoplossing kon verwijderd worden na perkolatie doorheen een alkalifosfomolybdaatkolom. Genoemde auteur wijst echter op de grote moeilijkheden, welke hij ondervond om een kolom te bekomen met een voldoende doorlaatbaarheid. Ten einde dit nadeel uit te schakelen ontwikkelde hij dan ook een "precipitatiekolom" waarin asbestvezels als dragermateriaal worden gebruikt voor het fosfomolybdaat. De kolom aldus voorbereid, vertoont goede dynamische eigenschappen doch de kolombereidingstechniek is zeer moeilijk.

Ten slotte stipt SMIT [86] de mogelijkheid aan Sr^{++} als $SrOH^+$ -ion uit een geneutraliseerde oplossing, die de splitsingsprodukten bevat, af te zonderen. Zoals echter in de inleiding vermeld, is een voorafgaande neutralisatie volledig te verwerpen tenzij het de bedoeling is het Sr^{90} voor industriële doeleinden b.v. β -stralingsbronnen te gebruiken; in dat geval echter volstaan de precipitatie-metodes [75] [82].

KRAUS [63] vond in 1956 dat de oxyden en zure zouten van Zr, ionenwisselende eigenschappen vertonen en dat de zware alkalimetalen Rb en Cs in zure oplossing op zirkoniumfosfaat konden gescheiden worden.

Uit een meer algemene studie van de chemische en ionenwisselende eigenschappen van oxyden en zure zouten van Zr leidde voornoemde auteur [64] volgend reaktieschema af :



Dit algemeen schema is geldig voor alle polyvalente gemakkelijk hydrolyseerbare ionen zoals Ti^{4+} , UO_2^{2+} , Th^{4+}

GAL [43] ondernam een vergelijkende studie van de eigenschappen van Zr- en Ti-fosfaat en kon aantonen dat de uitwisselingscapaciteit van Zr-fosfaat veel groter was dan die van Ti-fosfaat.

AMPHLETT [2] [3] [4] onderzocht meer de technologische eigenschappen van Zr-fosfaat ; uit deze studies blijkt dat Zr-fosfaat stabiel is tegen vergruizing en voor ionenwisseling bij hogere temperatuur ($> 100^{\circ}C$) bruikbaar is. Deze auteur wijst er echter op dat de bereidingswijze grotendeels de eigenschappen van het eindprodukt bepaalt, en men een nauwkeurig omschreven techniek moet volgen ten einde een produkt met reproduceerbare eigenschappen te bekommen.

Zowel KRAUS [63] als AMPHLETT [3] leggen nadruk op de uitzonderlijk hoge affiniteit van Cs, in vergelijking met de andere elementen, voor Zr-fosfaat. HEALY [55] gebruikte voor het eerst Zr-fosfaat (bereid volgens de methode van AMPHLETT [3]) om Cs^{137} uit een zure fissieproduktenoplossing af te zonderen doch bekwam geen goede, noch reproduceerbare resultaten.

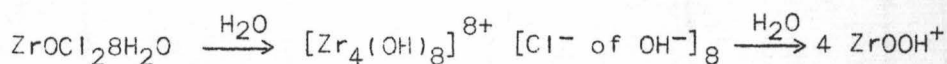
Het onderzoek op de oxyden [2] [78] [5] van Zr^{4+} , Ti^{4+} en Th^{4+} is nog in het beginstadium. De mogelijkheden van de oxyden zijn ook geringer dan die van de zure zouten daar de ionenuitwisselingscapaciteit in zuur midden (anionenwisseling) zeer laag is.

3. STRUKTUUR EN ALGEMENE CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN VAN ZIRKONYLFOSFATEN (ZrP).

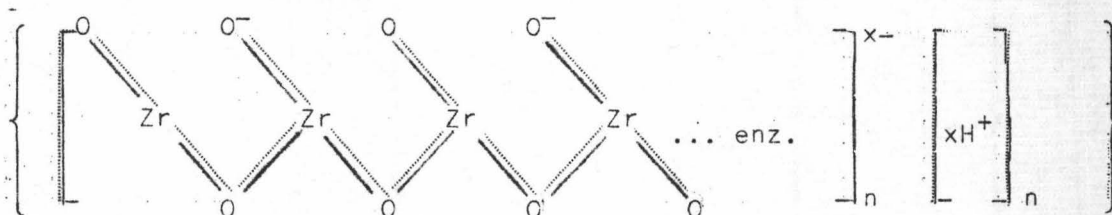
3.1. De chemie van enkele zirkoniumverbindingen in waterige oplossing.

De chemie van Zr-verbindingen in waterig midden wordt gekompliceerd door hydrolyse en polymerisatie, welke onder invloed van verschillende factoren in oplossingen van zirkonylionen optreden. Een uitgebreid overzicht van de scheikunde van Zr in oplossing werd door BLUMENTHAL [18] gepubliceerd. Slechts enkele gegevens, aan de basis liggend van het hiernavolgend experimenteel onderzoek, worden hieronder volledigheidshalve uiteengezet.

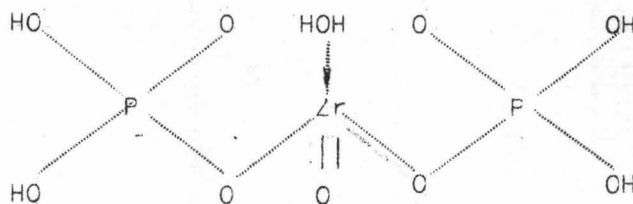
Een van de best gekende Zr-verbindingen is het $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; het is goed oplosbaar in water doch de natuur van de primair gevormde ionen in de oplossing verandert wanneer deze een zekere tijd gestaan heeft. Het reactieschema kan als volgt worden voorgesteld :



Volgens JOHNSON en KRAUS [59] polymeriseren de $ZrOOH^+$ -groepen in HCl-oplossing (2 à 3 molair) tot trimeren en tetrameren als volgt geformuleerd : $[(ZrO)_3(OH)_3]^{3+}$ en $[(ZrO)_4(OH)_4]^{4+}$. Bij lagere HCl-koncentratie worden nog grotere aggregaten gevormd welke aan een volgende schematische voorstelling beantwoorden :



BLUMENTHAL [17] bekam een zeer onoplosbare verbinding door toevoeging van ortofosforzuur aan een zirkonylchloride-oplossing. De brutoformule van het, gewassen en bij $110^\circ C$ gedroogd, produkt was $ZrO_2P_2O_5 \cdot 3H_2O$. Deze verbinding reageert als een zuur en de structuurformule, welke eraan toegeschreven wordt, is :



3.2. Scheikundig onderzoek van de zirkonylfosfaat-(ZrP)-verbindingen.

3.2.1. Bereidingsmethode van ZrP.

Verschillende frakties met wisselende fosfaat : zirkonium-verhoudingen werden op de volgende manier bereid : 400 g technisch $ZrOCl_2$ worden opgelost in 2 l HCl N/l. De oplossing wordt gefiltreerd om de gesuspendeerde deeltjes te verwijderen. Telkens wordt 500 ml van deze oplossing, drupsgewijze en onder hevig roeren, toegevoegd aan 1,550 ml HCl 6N dat verschillende hoeveelheden gekoncentreerd H_3PO_4 bevat (al naar gelang de gewenste P/Zr-verhouding).

Het ZrP slaat dadelijk neer en na een rusttijd van 30 minuten wordt de bovenstaande oplossing afgefiltreerd en het neerslag verschillende malen met gedistilleerd water gewassen. Het bekomen produkt wordt gedroogd bij $50^\circ C$ om het uitwassen van de overmaat zuur te bevorderen. Ten slotte wordt het ZrP gewassen, tot het waswater een pH vertoont van 3 à 4, en gedroogd bij $50^\circ C$.

3.2.2. De P/Zr-verhouding in de bekomen Zr-frakties.

De P/Zr-verhoudingen werden eerst afgeleid uit de analyse van de bovenstaande vloeistof en werden daarna bepaald in de bekomen ZrP-frakties.

3.2.2.1. De P/Zr-verhouding in het vers neergeslagen produkt.

De samenstelling van het vers neergeslagen materiaal kan afgeleid worden uit de fosfaat- of zirkoniumkoncentraties van de bovenstaande vloeistof. Het Zr werd gravimetrisch bepaald als ZrO_2 , na neerslag met NH_4OH als $ZrO_2 \times H_2O$ en gloeien bij $800^\circ C$.

Het fosfaat werd gravimetrisch bepaald als $Mg_2P_2O_7$. De resultaten worden aangegeven in tabel X en grafisch voorgesteld in figuur 25.

FOSFAAT: ZIRKONIUM-VERHOUDING IN VERS NEERGESLAGEN
ZIRKONYLFOSFATEN

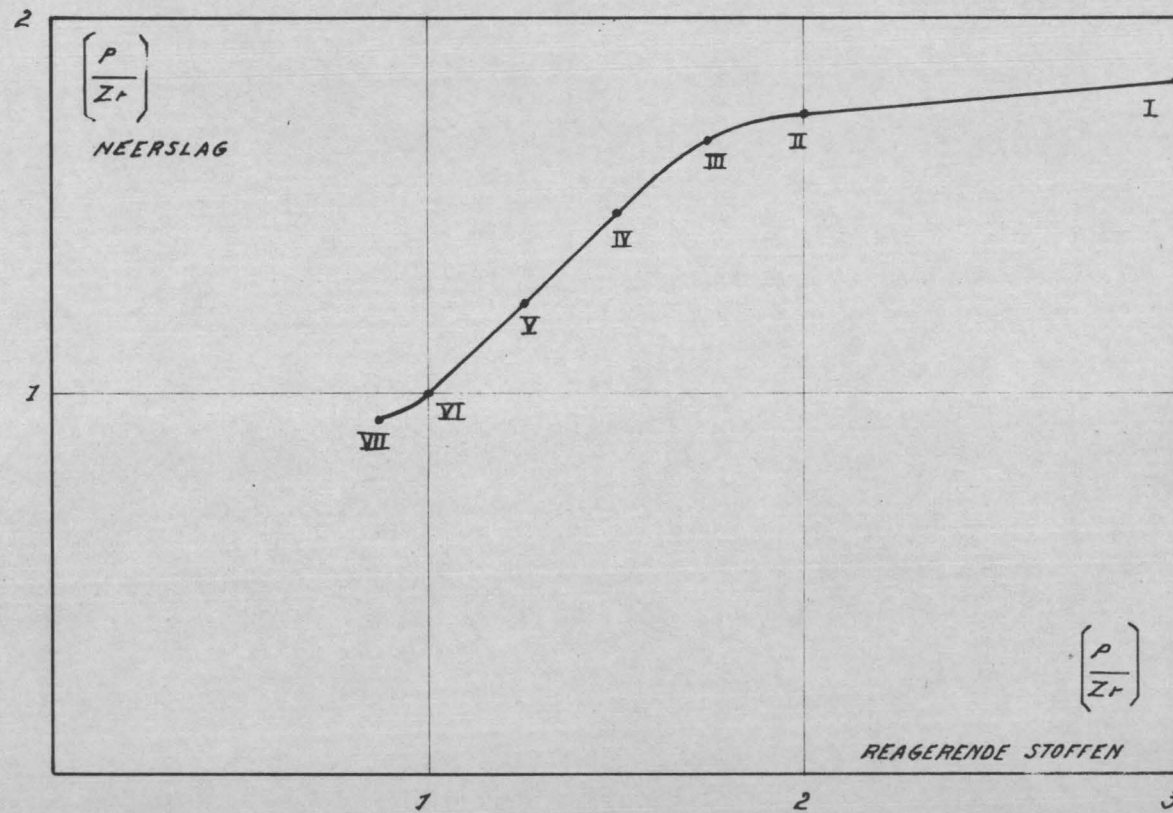


Fig. 25

TABEL X

De P/Zr-verhouding in vers neergeslagen ZrP-frakties.

Fraktie	I	II	III	IV	V	VI	VII
P/Zr-verhouding der reagerende stoffen	3	2	1,75	1,5	1,25	1	0,9
P/Zr-verhouding in het neerslag	1,84	1,75	1,68	1,48	1,24	1,04	0,94

De bekomen resultaten wijzen erop dat de P/Zr-verhouding in het neerslag dezelfde is als deze in de oplossing, tot bij een waarde van $5/3 (= 1,66)$. Boven deze verhouding schijnt het ZrP verzadigd te zijn met fosfaatgroepen. De stoëchiometrische P/Zr-verhouding 2, bekomen door BLUMENTHAL [17], kon niet worden aangetoond. De verklaring hiervoor is waarschijnlijk dat voornoemde auteur van vers bereid en klaar $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ -oplossingen vertrokken is en aldus slechts monomeren in oplossing had.

3.2.2.2. De ZrP-verhouding in gewassen ZrP.

Behandelt men de, gewassen en bij $50^\circ C$ gedroogde, ZrP-frakties met 0,5 N NaOH dan worden de fosfaatgroepen kwantitatief uit het neerslag verwijderd door hydrolyse en gaan in oplossing. Het resterend zirkoniumoxydehydraat kan daarna afgefiltreerd worden en volledig opgelost in HNO_3 6N.

De bekomen NaOH- en HNO_3 -oplossingen worden onderzocht op fosfaat- en resp. zirkoniumgehalte. Uit de bekomen resultaten kan men dan de P/Zr-verhouding in het ZrP bepalen.

De resultaten zijn samengebracht in tabel XI.

TABEL XI

De P/Zr-verhouding in gewassen ZrP.

Fraktie	I	II	III	IV	V	VI	VII
P/Zr-verhouding der reagerende stoffen	3	2	1,75	1,5	1,25	1	0,90
P/Zr-verhouding in het gewassen neerslag	1,68	1,66	1,67	1,5	1,25	1	0,94

Uit deze cijfers kan men afleiden dat er fosfaatgroepen weggewassen zijn in de frakties I en II zodanig dat in de frakties I, II en III de P/Zr-verhouding dezelfde is. Anderzijds blijken de vier andere frakties geen noemenswaardige veranderingen te hebben ondergaan in hun samenstelling.

3.2.2.3. Bespreking.

De experimentele resultaten wijzen op het bestaan van een ZrP-verbinding met een konstante molaire verhouding, hoe groot de fosfaatovermaat ook is. Men bekomt deze verhouding indien in de ZrP-ketens 5 fosfaatgroepen aanwezig zijn voor 3 Zr-atomen. Wanneer men nu het bestaan van trimeren in de Zr-chloride-oplossing aanneemt, zoals door JOHNSON en KRAUS [59] bewezen werd, en daarbij veronderstelt dat de $[(ZrO)_3(OH)_3]^{3+}$ -groepen in hun geheel met de fosfaatgroepen reageren, dan kan men zich een ketenstructuur voorstellen bestaande uit ZrO-trimeren gekoppeld door fosfaatgroepen. De P/Zr-verhouding in een dergelijke structuur kan ten hoogste 5/3 bedragen.

Meer fosfaatgroepen kunnen waarschijnlijk niet in de ketenstructuur worden ingebouwd; een sterische hindering blijkt hiervoor de meest aanneembare uitleg te leveren. De lineaire toename van de P/Zr-verhouding in de ZrP-frakties IV, V, VI en VII kan verklaard worden door een geleidelijke fosfaatbezetting aan te nemen van de ZrP-ketens tot de kritische verhouding 5/3 bereikt is.

3.2.3. Hydratatie van ZrP.

De hydratatiegraad van de bekomen ZrP-frakties werd termogravimetrisch onderzocht. De frakties werden in kroesjes gebracht en aan stijgende temperaturen onderworpen. De monsters werden bij iedere aangegeven temperatuur gegloeid tot konstant gewicht. Het gewichtsverlies wordt in % van het gewicht bij 100°C uitgedrukt. De resultaten zijn samengebracht in tabel XII.

TABEL XII

Gewichtsverlies van de ZrP-frakties voor de aangeduide temperatuurintervallen, uitgedrukt in percent ten opzichte van het gewicht bij 100°C.

Temperatuur- interval	Frakties						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
100 - 150°	2,54	2,66	2,81	2,81	3,75	3,21	4,13
100 - 220°	3,72	3,72	3,74	3,87	5,20	4,94	5,90
100 - 400°	5,70	5,74	5,80	6,32	7,40	7,10	7,75
100 - 600°	7,90	8,00	7,90	8,00	8,70	8,80	9,36
100 - 800°	8,74	8,87	8,97	8,74	9,62	8,85	10,00

Wanneer men het % gewichtsverlies uitzet ten opzichte van de P/Zr-verhouding (zie fig. 26) dan bekomt men 3, praktisch gelijklopende, deshydratiecurven voor de temperatuurintervallen 100° - 160°C, 100° - 220°C en 100° - 400°C. De curven voor de temperatuurintervallen 100° - 600°C en 100° - 800°C hebben een andere vorm. Er blijkt dus wel een verschillend deshydratieproces op te treden beneden en boven 400°C.

Vergelijkt men het gewichtsverlies in het interval 100° - 400°C met dat van 400° - 600°C (zie tabel XIII) dan bekomt men twee curven met tegenovergestelde helling.

ONTWATERINGSCURVEN VAN ZrP - FRAKTIES

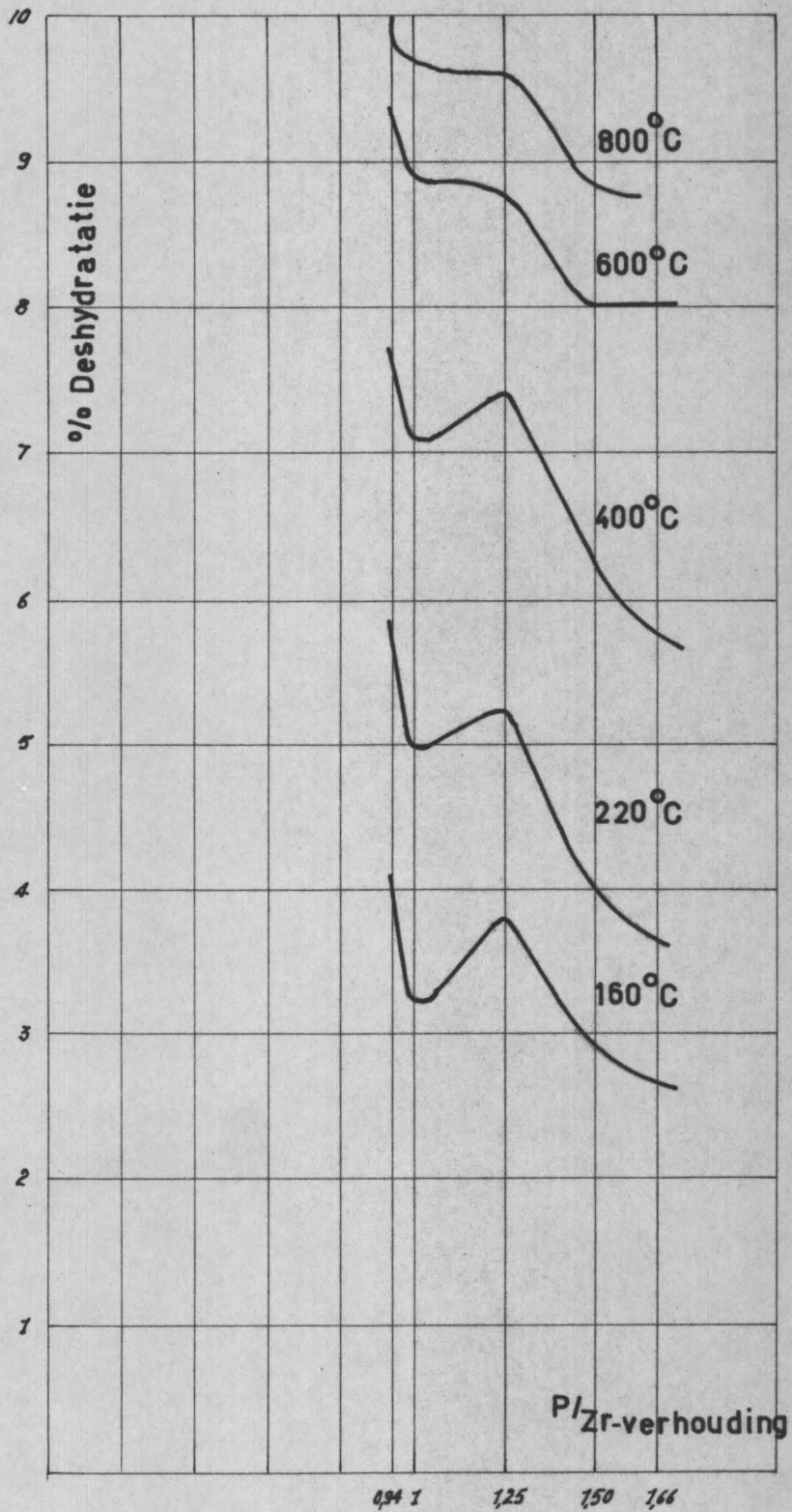


FIG. 26

TABEL XIII

Gewichtsverlies in twee temperatuurzones 100 - 400° en 400° - 600°.

Temperatuur- interval	I	II	III	IV	V	VI	VII
100° - 400°	5,7	5,74	5,80	6,32	7,4	7,1	7,75
400° - 600°	2,13	2,44	2,25	1,87	1,95	1,83	1,78

Het gewichtsverlies in het temperatuurinterval 100° - 400°C is recht evenredig met het Zr-gehalte maar voor het interval 400° - 600° recht evenredig met het fosfaatgehalte. Deze cijfers bevestigen het bestaan van twee verschillende ontwateringsmechanismen. In de zone 100° - 400°C is het ontwijken van, koördinatief aan Zr, gebonden water waarschijnlijk het bijzonderste deshydratatieproces; in het gebied 400° tot 600°C (of 400° - 800°C) is de pyrofosfaatvorming vermoedelijk het voornaamste verschijnsel.

3.2.4. Algemene ionenwisselende eigenschappen van ZrP.

De ionenwisselende eigenschappen, in dit kapittel onderzocht, zijn achtereenvolgens de aard van de uitwisselende funkties en hun dissociatie-eigenschappen alsmede de totale uitwisselingskapaciteit.

3.2.4.1. Aard en dissociatiewijze van de uitwisselende funkties.

Uit de vorm van de evenwichtstitratiecurven (zie figuur 27) kan men afleiden dat alle ZrP-frakties zwak zure monobasische funktionele groepen bezitten, met een pK-waarde van ongeveer 7. Deze waarde stemt overeen met de pK van het tweede waterstof-ion van fosforzuur (pK = 7,15). Bij nauwkeuriger onderzoek van de titratiecurven van de frakties V, VI en VII merkt men op dat deze iets steiler verlopen en de pK-waarden ook iets hoger zijn. Deze experimentele curven laten toe te besluiten dat :

TITRATIECURVEN VAN ZIRKONYLFOSFATEN

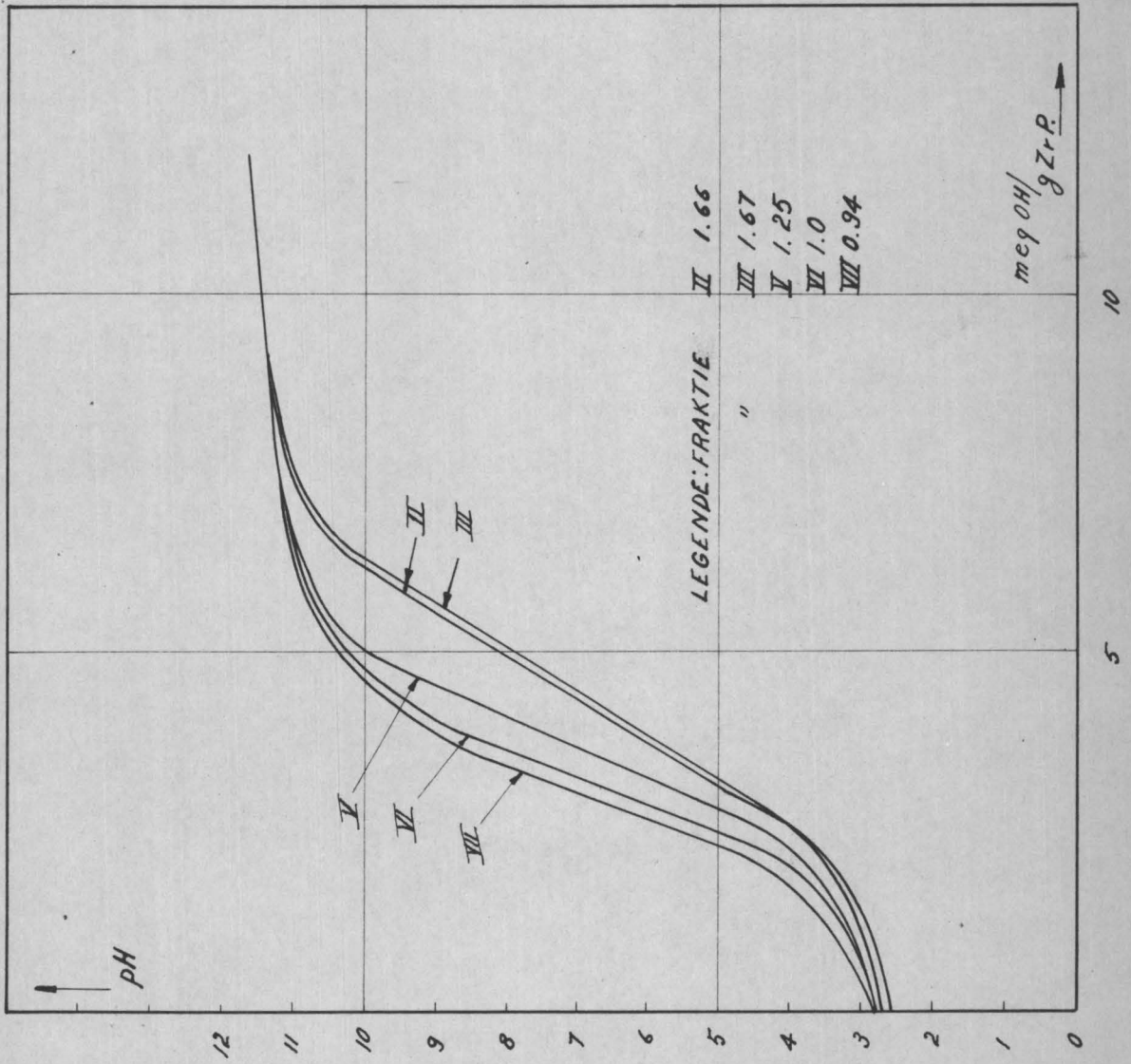


Fig. 27

1. slechts één waterstof-ion van de H_2PO_4^- -groep uitwisselbaar is,
2. de OH^- -groepen van de zirkoniuumoxydematrix, een grotere rol spelen bij de fosfaat-arme frakties dan bij de frakties met P/Zr-verhouding van 5/3 (I, II en III).

In principie dragen zowel de fosfaat- als de hydroxylgroepen, in neutrale oplossing, bij tot de totale uitwisselingscapaciteit. In zure oplossing dient alleen met de fosfaatgroepen rekening gehouden. Ten slotte in alkalische oplossing is het ZrP, zoals reeds hierboven aangestipt, niet meer stabiel en treedt er een geleidelijke hydrolyse op van de fosfaatgroepen. Het gedrag van ZrP stemt ten volle overeen met het algemeen, intern reaktieschema tussen de zure zouten en hun overeenkomstige oxyden, reeds door KRAUS vooropgesteld [64].

3.2.4.2. De totale ionenwisselingscapaciteit.

De bepaling van de totale uitwisselingscapaciteit van een kationenwisselaar vereist de volledige verzadiging van alle uitwisselende functies met een bepaald kation. De volledige verzadiging met Na^+ of Ca^{++} van ZrP in de H^+ -vorm is echter een uiterst langdurig werk wanneer geen bufferoplossingen worden gebruikt. Het doel van deze bufferoplossingen bestaat erin een grote pH-gradiënt te behouden tussen de oplossing en de ionenwisselaar om aldus de uitwisselingsreactie te versnellen.

3.2.4.2.1. Bepalingsmethode.

Twee gram ZrP van de frakties I tot VII worden in een stel glazen kolommen gebracht en daarna behandeld met K-citraat- of Ca-acetaatoplossingen. De proeven worden uitgevoerd bij 4 verschillende pH-waarden: 3,15; 5,75; 7,55; 9,15. De concentraties van de verzadigingsoplossingen zijn: 1N voor de pH's 3,15 en 5,75 en 2N voor de pH's 7,55 en 9,15. De K-oplossingen worden gebruikt bij alle onderzochte pH-waarden, de Ca-oplossingen daarentegen alleen in het zuur pH-gebied. Na totale verzadiging van de ZrP-frakties wordt de overmaat zoutoplossing weggewassen en het vastgelegd K^+ of Ca^{++} met HNO_3 6N gelueerd. Het eluaat wordt kwantitatief opgevangen en de K- en Ca-koncentraties worden daarna bij middel van een vlamfotometer bepaald.

3.2.4.2.2. Resultaten en bespreking.

De bekomen resultaten zijn samengevat in tabel XIV en voorgesteld in figuur 28.

TABEL XIV

Uitwisselingscapaciteit van de ZrP-frakties in meq/g bij verschillende pH-waarden.

ZrP-frakties	pH-waarden			
	3,15	5,75	7,55	9,15
I	2,9	3,6	4,3	4,2
II	2,8	3,7	4,3	4,3
III	2,9	3,6	4,4	-
IV	2,7	3,3	4,1	4,2
V	1,8	2,6	3,3	3,8
VI	1,2	2,0	-	3,5
VII	0,47	1,4	2,5	3,3

Figuur 28 wijst op drie capaciteit-samenstellingscurven met dezelfde helling. Hieruit is op te maken dat de uitwisselingscapaciteit van de frakties I tot VI precies op dezelfde manier toenemen in zuur en neutraal midden. Zulke gelijklopende toename is slechts mogelijk wanneer één enkele soort van uitwisselende functies de totale uitwisselingscapaciteit in de beschouwde pH-gebieden vertegenwoordigt. In 3.2.4.1. werd er reeds op gewezen dat er principieel slechts twee funktionele groepen mogelijk zijn in neutraal milieu, nl. OH^- en H_2PO_4^- -groepen, en slechts één in zuur midden nl. H_2PO_4^- .

De uitslag van deze studie van de totale uitwisselingscapaciteit schakelt de mogelijkheid uit, dat OH^- -groepen als funktionele groepen in neutraal midden optreden.

In alkalisch midden daarentegen (curve bij pH 9,15) spelen de OH^- -groepen van de ZrP-frakties met lage P/Zr-verhouding wel een belangrijke rol.

Totale capaciteit van zirkonylfosfaten
in functie van de
fosfaat / zirkonium -verhouding

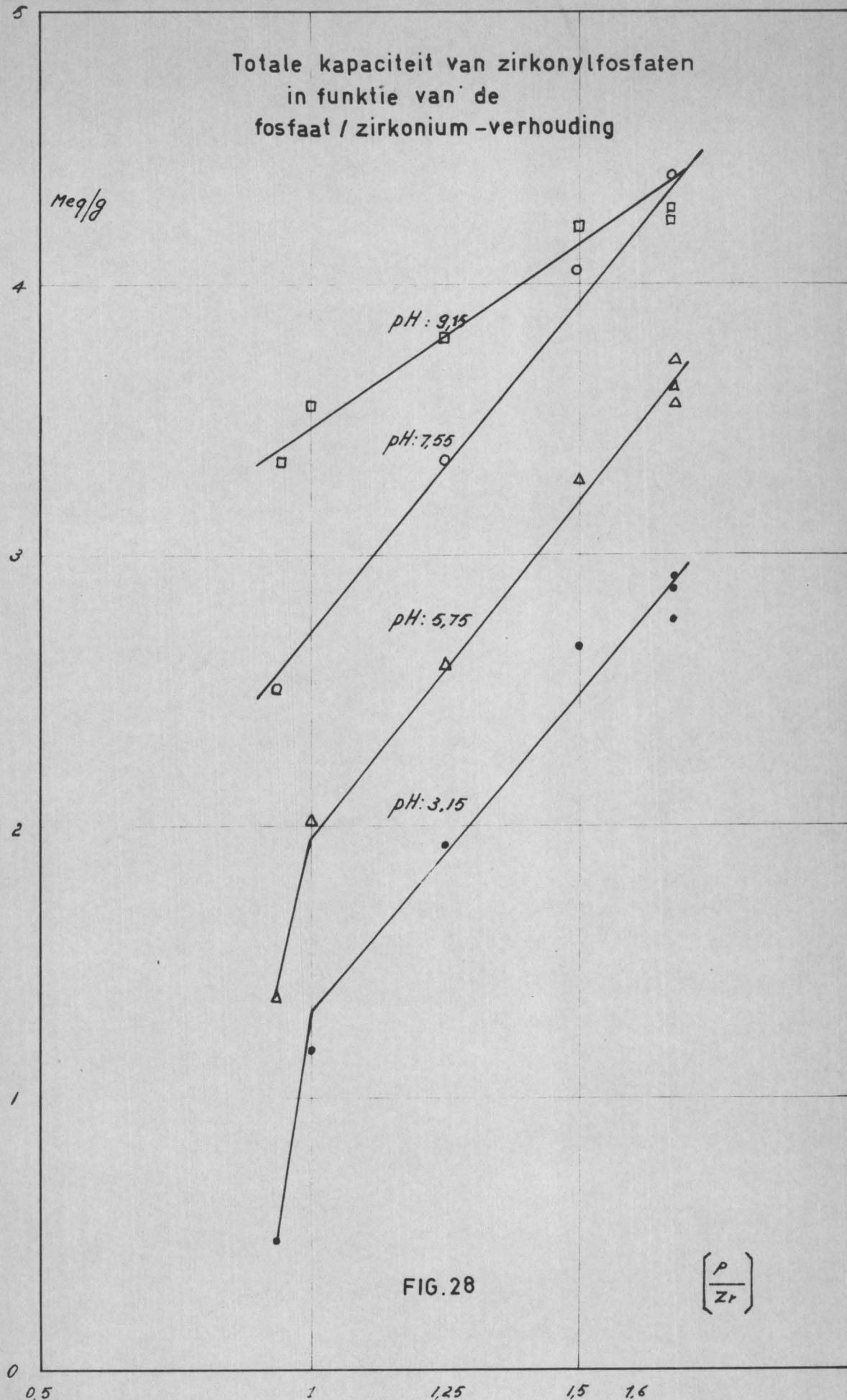


FIG. 28

$$\left(\frac{P}{Zr} \right)$$

Immers de capaciteitssamenstellingscurve bij pH 9,15 verloopt veel meer horizontaal dan de drie andere gelijkaardige curven.

De uitwisselingscapaciteit van de frakties I, II en III is, op de meetfout na, dezelfde. Men mag dus konkluderen dat de frakties I, II en III, met dezelfde P/Zr-verhouding, dezelfde samenstelling hebben.

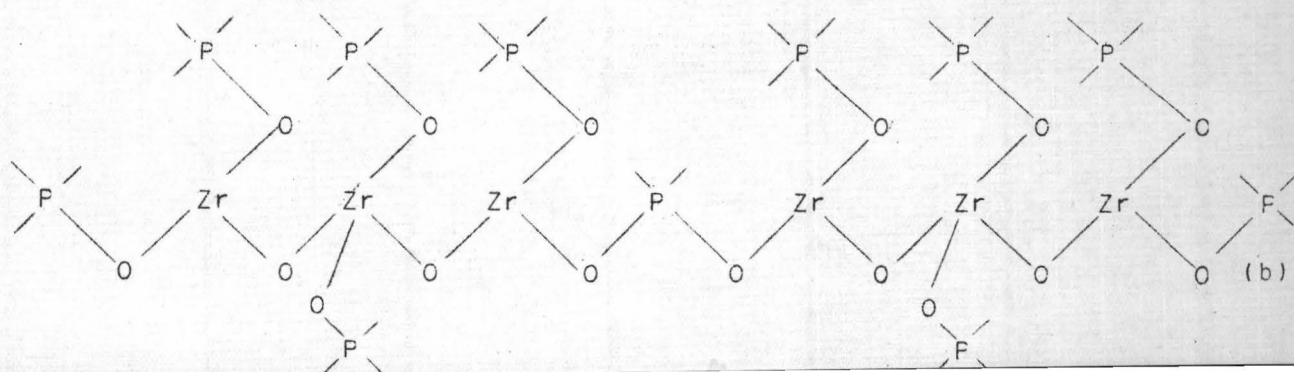
Wat de absolute waarde van de bekomen uitwisselingscapaciteiten betreft, deze stemt ongeveer overeen met de waarden door KRAUS [64] en AMPHLETT [2] aangegeven ($\pm 4,4$ à $4,5$ meq/g bij pH 9). De lichte daling van de uitwisselingscapaciteit bij pH 9,15 ten opzichte van die bij pH 7,55 is waarschijnlijk te wijten aan een elutie van fosfaatgroepen.

3.2.5. Konklusies van het scheikundig onderzoek.

Wanneer men de gegevens van het scheikundig onderzoek samenbundelt, is het mogelijk een structuurhypothese voor ZrP voorop te stellen. De bereidingswijze (zie 3.2.1.) van ZrP heeft als doel een zo groot mogelijke P/Zr-verhouding te bekomen. Vanuit het standpunt van het gebruik van ZrP als ionenwisselaar heeft men er alle belang bij de uitwisselingscapaciteit zo hoog mogelijk op te drijven.

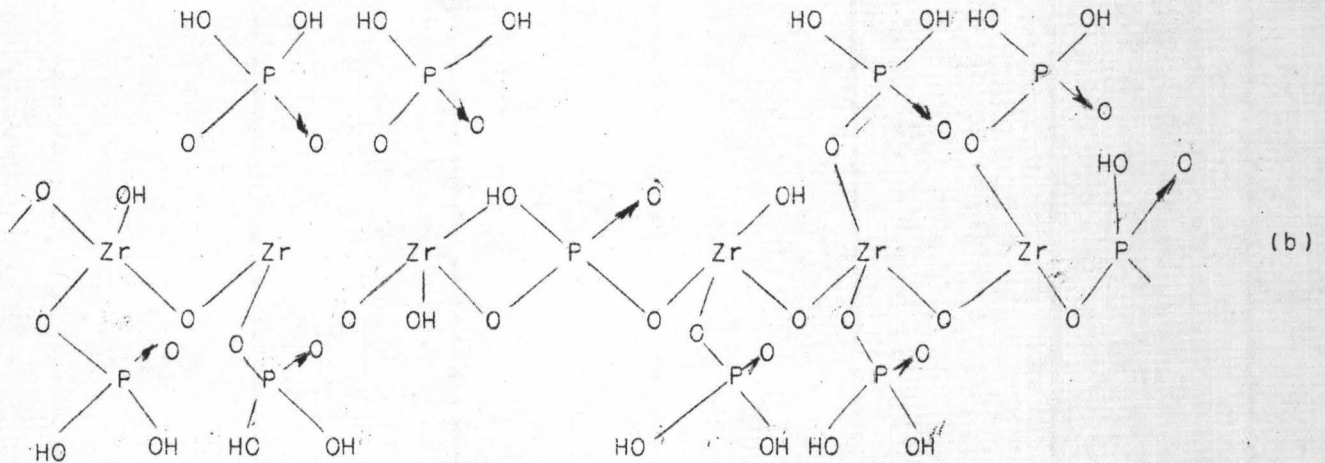
Om beide redenen werd de studie van de structuur gekoncentreerd op de frakties I, II en III daar de andere frakties uiteraard minder belang hebben.

Steunend op de P/Zr-verhouding van 5/3 in het neerslag (zie 3.2.2.3.) en op het bestaan van trimeren in een zirkonylchloride-oplossing kan men zich een ketenstructuur voorstellen, waarin per groep van 3 Zr-atomen 5 fosfaatgroepen aanwezig zijn die geordend zijn rond de Zr-atomen. Deze ketenstructuur kan schematisch als volgt worden getekend :



De studie van de ionenwisselende eigenschappen heeft aangetoond dat in neutraal midden alleen de fosfaatgroepen als funktionele groepen optreden en dat de totale capaciteit 4,3 à 4,4 meq/g bedraagt.

Veronderstelt men dat de ZrP-ketens niet vertakt zijn dan bekomt men volgende structuur :

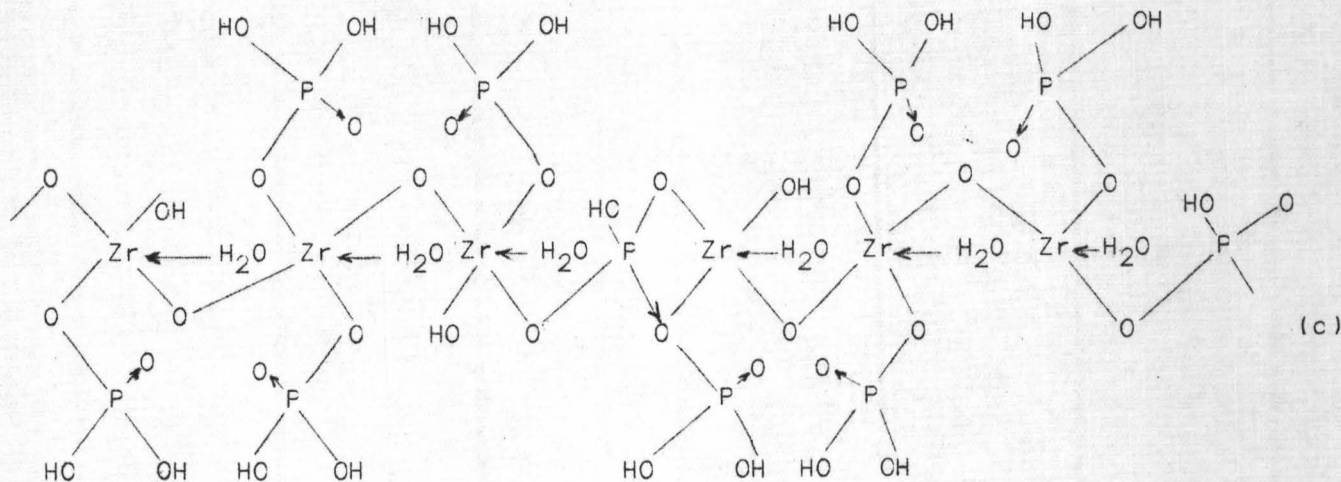


Het molekulair gewicht van één schakel bedraagt 824 en vertegenwoordigt 4 uitwisselbare H^+ -ionen. De theoretische uitwisselingscapaciteit van deze structuur kan $4/824 = 4,86$ meq/g bereiken.

Uit de studie van de hydratatie werd afgeleid dat er 5,74 % koördina-tief gebonden water aanwezig is per gram ZrP gedroogd bij $100^\circ C$. Dit watergehalte stemt overeen met 3 molekulen H_2O per schakel van het ZrP met als molekulair gewicht $824 + (3 \times 18) = 878$.

De theoretische capaciteit van ZrP, met 4 H^+ per schakel en een moleku-lair gewicht van 878, bedraagt dus 4,56 meq/g. Deze waarde stemt op een paar procenten na overeen met de gevonden capaciteit.

De hypothese dat de ZrP-ketens niet vertakt zijn heeft dus een grote waarschijnlijkheid met de werkelijkheid overeen te stemmen. Rekening houdend met de literatuurgegevens over de Zr-chemie en de experimentele gegevens bekomen in dit onderzoek kan men met een grote graad van waarschijnlijkheid volgende struk-tuur voor de ZrP-frakties I, II en III voorstellen.



3.3. Fysisch onderzoek van de ZrP-verbindingen.

De fysische methodes, aangewend om de hypotetische structuur, afgeleid uit scheikundig onderzoek, te testen, zijn : dichtheidsmetingen en X-stralenonderzoek.

3.3.1. X-stralenonderzoek.

Dit onderzoek werd uitgevoerd in samenwerking met PELSMAEKERS [10] (laboratorium voor X-stralenonderzoek van het SCK).

3.3.1.1. Experimenteel onderzoek en resultaten.

AMPHLETT [2] vermeldt dat een X-stralenonderzoek op ZrP tot een volledig amorf structuur heeft doen besluiten. Uit een voorafgaand X-stralenonderzoek van de ZrP-frakties, volgens de hierboven beschreven methode bereid, blijkt echter dat er wel een zekere kristallijne ordening in het materiaal voorkomt. Het gebruik van een fokalisatiecamera met een gebogen kwartskristalmonochromator liet toe een X-stralenspektrum van het ZrP op te nemen met een goede resolutie van de diffrakterende banden en lijnen.

De K_{α} -lijn van koper werd als diffrakterende bundel gebruikt. Het onderzoek werd uitgevoerd op de ZrP-frakties I, III, V en VI voor dewelke de P/Zr-verhoudingen : 1,68 ; 1,67 ; 1,25 en 1 gelden.

De resultaten zijn samengebracht in tabel XV:

TABEL XV

Intervlakkenafstanden in enkele ZrP-frakties (uitgedrukt in Å).

Fraktie I			Fraktie III			Fraktie V			Fraktie VI		
Scherpte v/d lijnen	Afstand	hkl	Scherpte v/d lijnen	Afstand	hkl	Scherpte v/d lijnen	Afstand	hkl	Scherpte v/d lijnen	Afstand	hkl
-	-	-	-	-	-	-	-	-	S _{zw}	6,43	(110)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	S _m	5,24	(111)
S _s	4,5	(200)	S _s	4,5	(200)	S _s	4,38	-	B _m	{ 4,36 3,97	
B _s	{ 3,96 3,5		B _s	3,49		S _s	3,21	(220)	S _s	3,21	(220)
B _s	2,63	(222)	B _s	2,62	(222)	S _s	2,57		S _{zw}	2,60	(222)
B _{zw}	2,1		B _{zw}	2,08		B _{zw}	2,034		B _{zw}	{ 2,07 1,97	
S _m	1,70	(520) (432)	S _m	1,69	(520) (432)	S _m	1,67	(520) (432)	B _{zw}	1,68	
S _{zw}	1,49	(600)							S _{zw}	1,58	
									S _{zw}	1,48	

S : lijn

B : band

s : sterk

zw : zwak

m : gemiddeld

hkl : Miller-Indices van de reflekerende vlakken.

3.3.1.2. Bespreking.

Alle onderzochte ZrP-frakties vertonen een kubisch kristalrooster met eenheidsceldimensie $9,04 \text{ \AA}$; alleen vertoont de fraktie V een licht gewijzigde kubusvorm.

Een identische kristallografische structuur mag toegeschreven worden aan de frakties I en III ($P/Zr = 5/3$) hetgeen de resultaten van het scheikundig onderzoek bevestigt. De fraktie VI is gekarakteriseerd door een resolutie van de banden in doubletten van intense lijnen.

De vlakken met de grootste bezetting zijn de (100)- en (111)-vlakken. De eerste band met intervlakkenafstand $3,96 - 3,5 \text{ \AA}$, mag worden toegeschreven aan de periodiciteit van de fosfaatgroepen ($\phi = 3,9 \text{ \AA}$). Meer details omtrent de ruimtelijke symmetrie kunnen niet uit de gegevens van tabel XV worden afgeleid.

De hypothetische configuratie van ZrP (met P/Zr -verhouding $5/3$) in de eenheidscel wordt gegeven in figuur 29 en de projectie van de ZrP-ketens in het (100)-vlak in figuur 30.

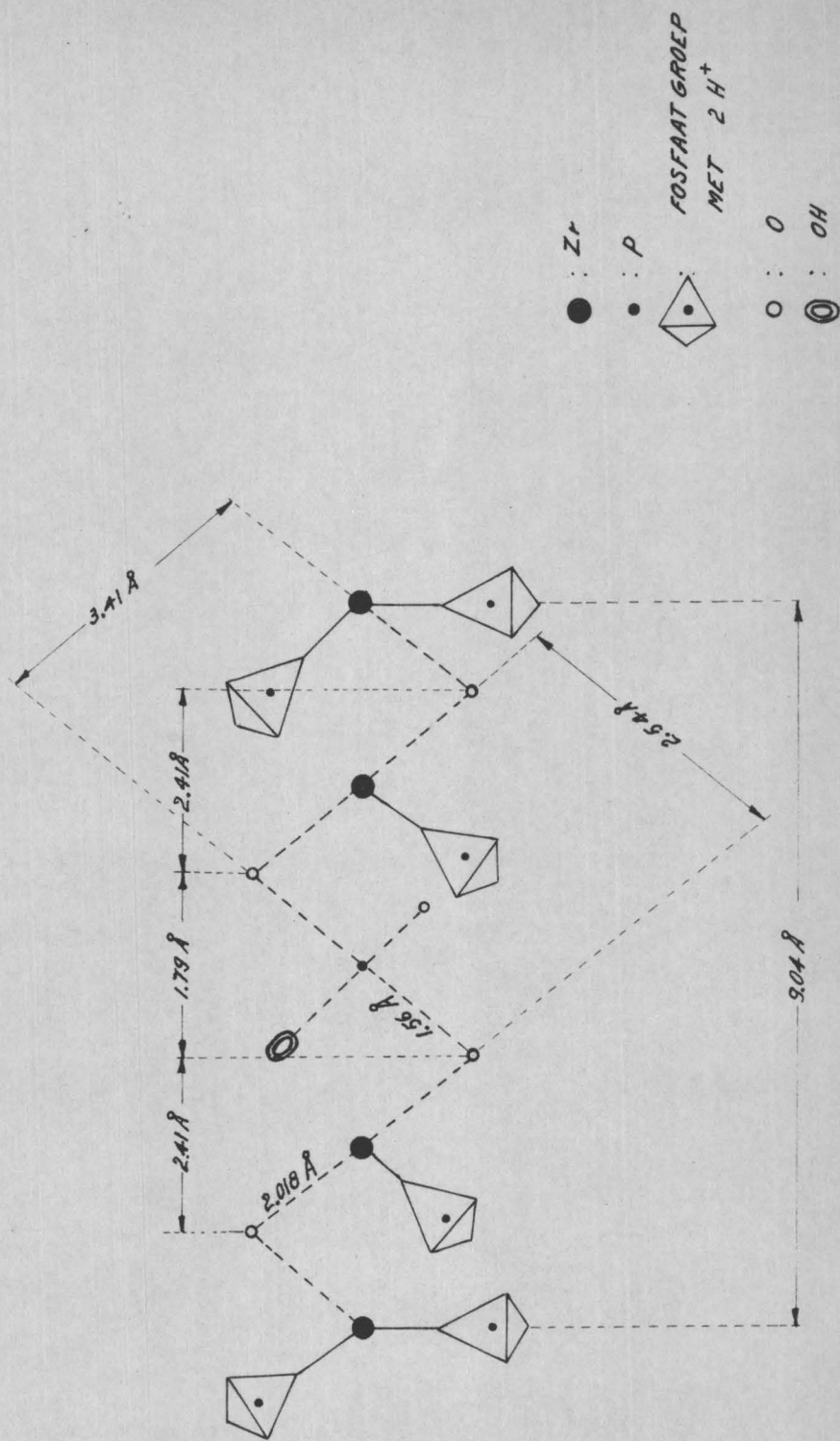
De ZrO-ketens liggen in de as van de eenheidscel en de afstand van Zr_1 tot Zr_4 bedraagt $9,04 \text{ \AA}$ (zie figuur 29). De OZrO-afstand van $3,41 \text{ \AA}$ wordt onrechtstreeks afgeleid uit de OPO-afstand van $2,54 \text{ \AA}$ in de verbindingsfosfaatgroep; aldus bedraagt de \angle OZrO-hoek in het onderzocht ZrP $115^\circ 5$.

Steunend op deze configuratie van de eenheidscel is een projectie van het ZrP-kristal in het (100)-vlak denkbaar (fig. 30), waarvan de symmetrie-eigenschappen beantwoorden aan de ruimtgroep $P_{2/m}$ of C_{2h}^1 .

3.3.2. Densiteitsmetingen.

Wanneer de dimensie van de eenheidscel gekend is, kan men het moleculair gewicht van het kristal uit de dichtheid afleiden.

SCHEMATISCHE VOORSTELLING VAN ÉÉN ZIRKONYLFOSFAAT -
EENHEIDSCHEL



R. L. H. Gent
Bibliotheek

Fig. 29

PROJEKTIE IN HET (100)-VLAK VAN DE ZIRKONYLFOSFAATKETENS

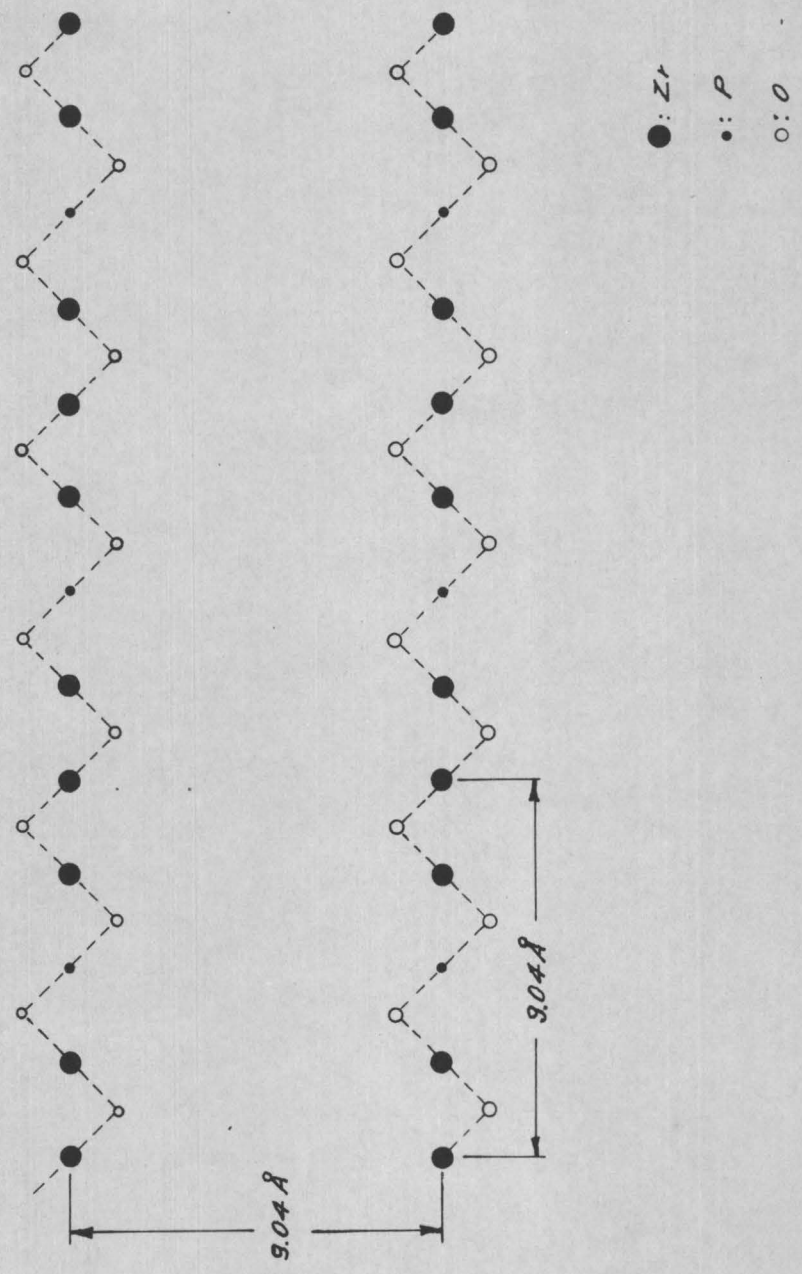


Fig. 30

3.3.2.1. Experimenteel onderzoek en resultaten.

De dichtheidsbepalingen werden uitgevoerd bij middel van de piknometertechniek. De vloeistoffen, waarin de dichtheidsmetingen werden uitgevoerd, zijn : H_2O , CCl_4 en $C_2H_4Br_2$. De monsters werden ontgast met een vacuüm-pomp tot enkele mm Hg-druk ; in het tegengesteld geval wordt het vermeld.

Tabel XVI omvat de bekomen resultaten.

TABEL XVI

Dichtheidsmetingen van ZrP met P/Zr-verhouding 5/3.

Verplaatste vloeistof	ZrP gedroogd bij 100°C		ZrP luchtdroog (12,1 % H_2O)	
	ontgast		ontgast	niet-ontgast
CCl_4 (M_1 : 158)	2,30		-	2,10
$C_2H_4Br_2$ ($M_1 = 185$)	2,35		-	2,11
H_2O ($M_1 = 18$)	2,70		2,21	2,12

3.3.2.2. Bespreking.

De resultaten in tabel XVI wijzen op een solvatatie van het gedroogd ZrP, omgekeerd evenredig met het molekulair gewicht van het solvent.

De solvatatie gaat niet gepaard met een zwelling van het materiaal waaruit a priori zou voortvloeien dat de gemeten densiteit hoger ligt dan de werkelijke kristaldichtheid. Daarenboven kan men kwalitatief uit het verschil in dichtheid tussen ontgast en niet-ontgast ZrP eveneens opmaken dat de solvatatie niet gepaard gaat met zwelling van het kristalrooster.

Voor een kwantitatieve interpretatie van de dichtheidsmetingen moet men uitgaan van de dimensies van het kristalrooster (a_K) ; immers de dichtheid van een kristal is gelijk aan het produkt van molekulair gewicht met een konstante faktor (voor ZrP gelijk aan één), gedeeld door het celvolume en het getal van Avogadro

$$d = \frac{M_1 \times n}{(a_K)^3 \cdot 0,606 \cdot 10^{24}} = \frac{M_1}{448} \quad (120)$$

Stelt men $M_1 = 878$ dan moet dit met een dichtheid van 1,96 overeenkomen. De experimenteel bepaalde waarden voor de dichtheden liggen echter veel hoger doch kunnen verklaard worden wanneer men de solvatatie zonder zwelling van het rooster aanneemt.

Dringt één molekuul van het solvent (CCl_4 of $C_2H_4Br_2$) in de ZrP-eenheidscel, met molekulair gewicht van 878, binnen, dan wordt dit laatste met respectievelijk 158 en 185 verhoogd zodat dan het molekulair gewicht van de gesolvateerde eenheidscel respectievelijk 1036 en 1063 wordt. Met deze moleculaire gewichten stemmen nu kristaldichtheden overeen van 2,32 en 2,36, waarden welke zeer dicht bij de experimenteel bepaalde van tabel XVI aansluiten.

Een kwantitatieve verklaring van de dichtheid van gedroogd ZrP in water ($d = 2,70$) kan niet gegeven worden, alhoewel men gemakkelijk inziet dat het H_2O -molekuul met een molekulair volume van 30 (\AA)^3 zeer gemakkelijk in de eenheidscel binnendringt en deze volledig vult.

Ten slotte kan men de dichtheid van luchtdroog ZrP (met 12,1 % vochtgehalte) in water verklaren door toepassing van de formule (120); immers een dichtheid $d = 2,21$, stemt overeen met een molekulair gewicht van 990; trekt men hiervan de 12,1 % H_2O af die in het ZrP aanwezig zijn, dan bekomt men de waarde $(990-120); M_1 = 870$.

Deze waarde stemt terug overeen met de hypotetische waarde 878 vooropgesteld door de structuur van ZrP met een P/Zr-verhouding van 5/3.

3.3.3. Konklusies van het fysisch onderzoek.

Het fysisch onderzoek bevestigt de vooropgestelde structuur voor het ZrP met P/Zr-verhouding 5/3 (aangegeven in 3.2.5.). Het molekulair gewicht, zoals volgt uit het X-stralenonderzoek en de dichtheidsmetingen, bedraagt 878. Deze waarde omvat het hydratatie water, zodat ook dit aspect van het scheikundig onderzoek door fysische metingen wordt verklaard. Op grond van het scheikundig onderzoek werd dezelfde structuur toegeschreven aan de ZrP-frakties I, II en III; het X-stralenonderzoek van de frakties I en III brengt hiervoor het rechtstreeks bewijs.

De X-stralenspektra van alle onderzochte frakties vertonen bepaalde konstante struktuurelementen waarvan de dimensie van de eenheidscel het bijzonderste is. Dit kan in verband gebracht worden met de bereidingswijze van alle ZrP-frakties. De zirkonyloplissing wordt immers geleidelijk met een oplossing vermengd, waarin aanvankelijk een fosfaatovermaat voorhanden was, zodat de ZrP-hoeveelheid, welke vóór de fosfaat : zirkonium-"ekwivalentie" gevormd wordt, voor alle onderzochte frakties dezelfde samenstelling heeft.

4. "TRACER"-IONENEVENWICHTEN OP ZrP.

In het literatuuroverzicht over minerale ionenwisselaars werd vermeld dat Cs een zeer grote affiniteit vertoont voor ZrP [63] [2] en dat zelfs een scheiding van Rb en Cs op ZrP mogelijk is [64] [3].

De gegevens, in de literatuur voorhanden, zijn echter zeer fragmentair en leveren weinig nauwkeurige aanduidingen over het gebruikte ZrP; een systematisch onderzoek werd dan ook uitgevoerd over de adsorptie-eigenschappen van het ZrP (met $P/Zr = 5/3$) voor enkele langlevende splitsingsprodukten.

4.1. Methodiek.

Een nauwkeurig gewogen hoeveelheid (meestal 0,2 g) ZrP in de H^+ -, Na^+ - of NH_4^+ -vorm wordt in een monsterflesje gebracht waarna de oplossing met gekende samenstelling ermee vermengd wordt. Men laat de oplossing en het ZrP gedurende minstens één week in contact, mits 6 maal per dag om te schudden tot er zich een evenwicht instelt. Daarna wordt de oplossing door filtratie op een glasfilter G_4 van het ZrP gescheiden en de evenwichtsoplissing op de interessante componenten onderzocht. Wanneer het gaat om evenwichten in HNO_3 -oplossing werd de zuurtegraad van de evenwichtsoplissing hetzij door titratie hetzij door pH-meting bepaald. De Na^+ - en NH_4^+ -evenwichtsoplösungen werden niet onderzocht, daar men mag aannemen dat de evenwichtskoncentratie zeer weinig verschilt van de oorspronkelijke Na^+ - of NH_4^+ -oplossing.

De radioisotopen, welke γ -stralen uitzenden, werden gemeten in een monokanaal- γ -spektrometer. Een monster van 1 of 2 ml van de evenwichtsooplossing werd in een klein glazen buisje gebracht en als dusdanig in het "Well-type" NaI-kristal geplaatst. De β -stralende isotopen werden, na uitdamping van de vloeistof in een roestvrijstalen telschaaltje, in een automatische G.M.-teller met gekende efficiëntie geteld.

Zoals bij het onderzoek op ligniet werd ook hier 1 dpm inactief element aan de oplossing, welke de actieve drager-vrije isotoop bevat, toegevoegd.

4.2. Resultaten en bespreking.

Wegens het belang voor de afscheiding van radioisotopen uit de herbehandelingsoplossing werden de distributiekoefficiënten van de stelsels Cs¹³⁴-H, Eu¹⁵²-H en Sr⁸⁹-H bepaald in HNO₃ met concentraties van 0,001 N tot 0,5 N. De bekomen distributiekoefficiënten werden berekend volgens de formule (90 bis) :

$$K_d = \frac{(q)}{c} \text{ Tracer} = \frac{\text{Vastgelegde aktiviteit in cpm} \times \text{ml vloeistof}}{\text{Evenwichtsaktiviteit in cpm/ml} \times \text{aantal g ZrP}} \quad (90 \text{ bis})$$

De resultaten worden aangegeven in tabel XVII en grafisch uitgezet in figuur 31.

TABEL XVII

Distributiekoefficiënten (K_d) van de stelsels Cs¹³⁴-H, Eu¹⁵²-H en Sr⁸⁹-H in HNO₃-oplossingen van 0,0015 tot 0,5 N.

HNO ₃ -concentratie	Distributiekoefficiënten		
	Stelsel Cs ¹³⁴ -H	Stelsel Eu ¹⁵² -H	Stelsel Sr ⁸⁹ -H
0,0015	70.000	-	12.000
0,005	43.000	-	1.500
0,01	30.500	22.000	600
0,05	11.200	2.000	12
0,1	5.700	250	-
0,2	2.800	{ 32 49	-
0,5	1.150	-	-

Wanneer men de helling van het rechtlijnig gedeelte van de curven van figuur 31 onderzoekt, dan blijkt het dat de $\text{Cs}^{134}\text{-H}$ -curve een helling vertoont van $- 1/1$, de $\text{Sr}^{89}\text{-H}$ -curve een helling van $- 2/1$ en de $\text{Eu}^{152}\text{-H}$ -curve een helling van $- 3/1$.

Hieruit blijkt dat de "tracer"-ionenevenwichten op ZrP zich, binnen bepaalde concentratiegrenzen, ideaal gedragen d.w.z. dat de aktiviteitskoëfficiënten van de tracer-ionen in de resinaatfaze gelijk zijn aan 1.

De vereenvoudigde vorm van formule (38) laat toe de massawetkonstante van de beschouwde stelsels te berekenen.

Voor het stelsel $\text{Cs}^{134}\text{-H}$, (1.1.-stelsel), bedraagt de massawetkonstante $K_{AB} = 129 \pm 1$, in het HNO_3 -concentratiegebied 0,05 tot 0,5 N. Het 2.1.-stelsel $\text{Sr}^{89}\text{-H}$ heeft een massawetkonstante $K_{AB} = 2,06 \cdot 10^{-3}$ in het concentratiegebied 0,0015 tot 0,05 N. Ten slotte kan men voor het 3.1.-stelsel $\text{Eu}^{152}\text{-H}$ een konstante $K_{AB} = 3.2 \cdot 10^{-3}$ vinden, geldig in het concentratiegebied 0,05 tot 0,25 N.

Uit deze cijfers kan men dus afleiden dat de affiniteit van Cs voor ZrP veel groter is dan die van Eu^{152} en Sr^{89} . Steunend op dit groot affiniteitsverschil is het mogelijk Cs^{137} kwantitatief uit een mengsel splitsingsprodukten af te scheiden. In verband met een mogelijke afscheiding van Sr^{90} uit splitsingsprodukten werden de tracerevenwichten van ZrP in de Na^+ - en NH_4^+ -vorm bestudeerd. De gebruikte werkwijze was dezelfde als voor de juist besproken stelsels. De resultaten zijn samengevat in tabel XVIII en zijn grafisch weergegeven in figuur 32.

TABEL XVIII

Distributiekoefficienten van de stelsels $\text{Cs}^{134}\text{-Na}^+$, $\text{Cs}^{134}\text{-NH}_4^+$, $\text{Sr}^{89}\text{-Na}^+$ en $\text{Sr}^{89}\text{-NH}_4^+$.

NaNO ₃ of NH ₄ NO ₃ koncentratien	Distributiekoefficienten			
	Stelsel $\text{Cs}^{134}\text{-Na}^+$	Stelsel $\text{Cs}^{134}\text{-NH}_4^+$	Stelsel $\text{Sr}^{89}\text{-Na}^+$	Stelsel $\text{Sr}^{89}\text{-NH}_4^+$
0,01	36.000	1.950	-	129.000
0,05	8.800	340	-	72.000
0,1	4.400	175	-	42.000
0,2	2.200	80	110.000	14.000
0,5	-	-	36.000	2.200

TRACER- IONENEVENWICHTEN OP ZrP

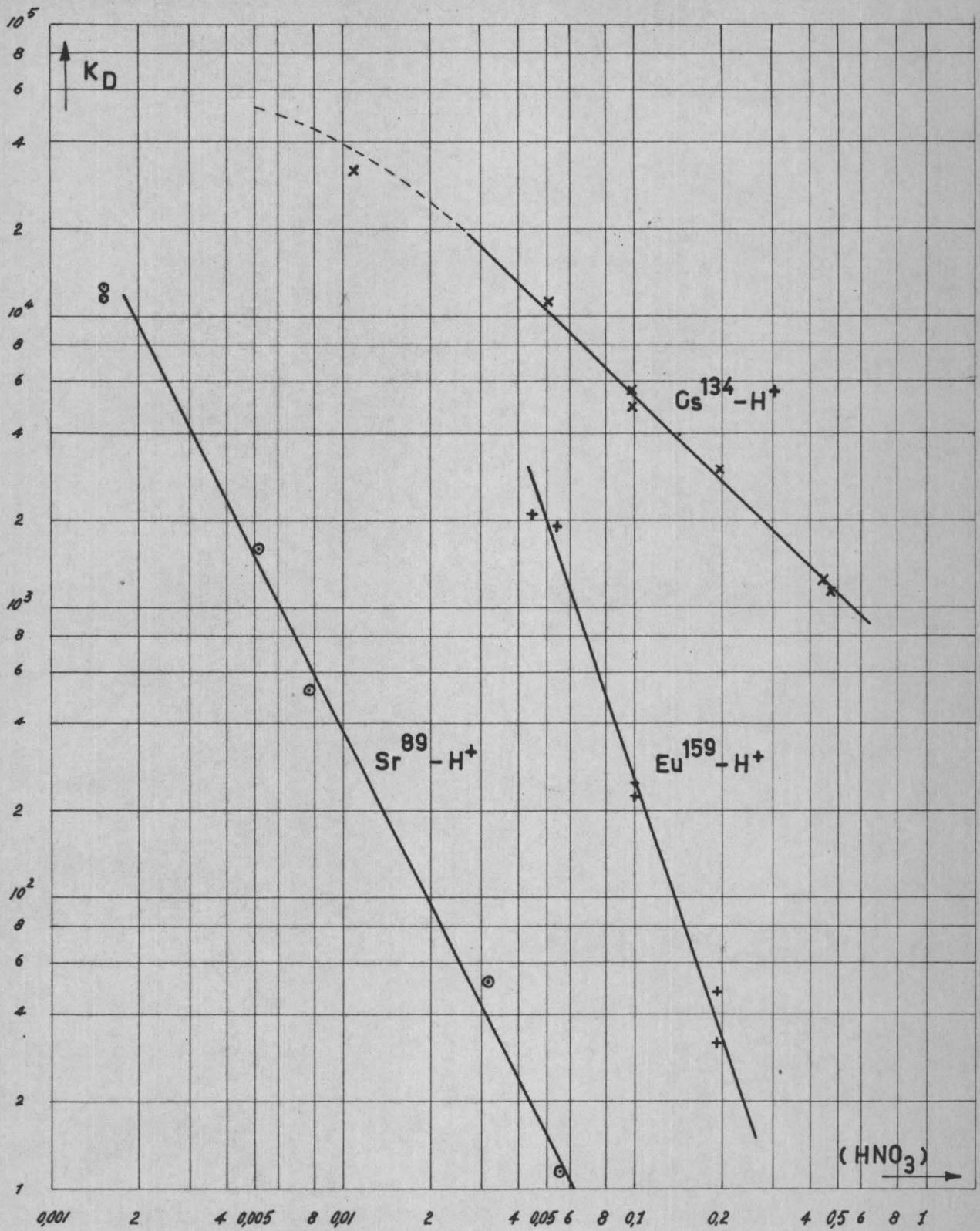
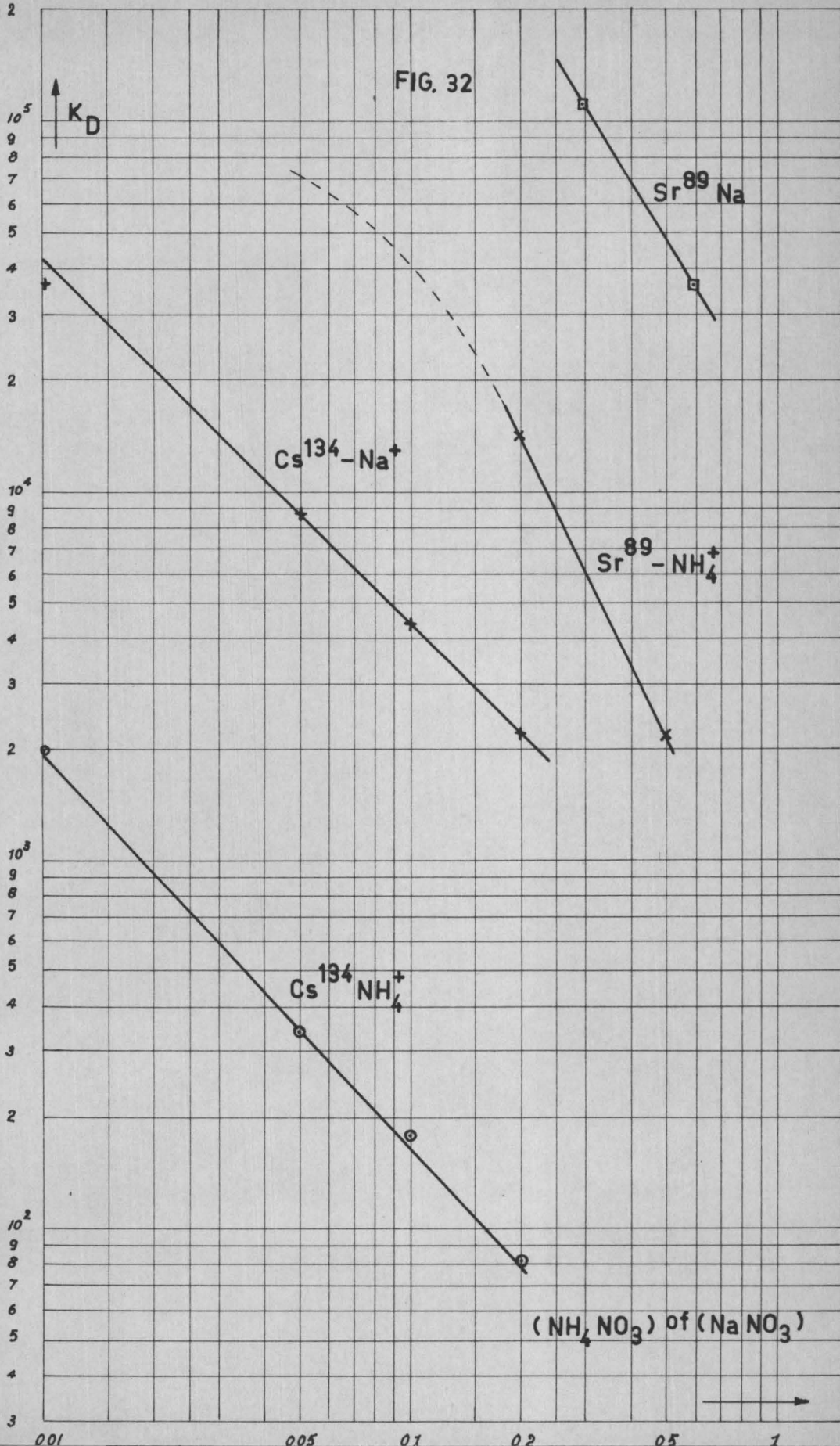


FIG. 31

TRACER - IONENEVENWICHTEN OP ZrP



Indien men erin zou slagen de zure splitsingsproduktenoplossing te neutraliseren met NaOH zodanig dat al het Sr^{90} in de oplossing blijft, dan ware het mogelijk Sr^{90} kwantitatief uit de oplossing te verwijderen.

In werkelijkheid gaat de neutralisatie van de herbehandelingsoplossing echter altijd gepaard met een neerslag dat zeer moeilijk afgefiltreerd kan worden en een aanzienlijke hoeveelheid Sr^{90} vasthoudt.

Uit de resultaten in tabel XVIII of figuur 32 kan men afleiden dat het $\text{Cs}^{134}\text{-NH}_4^+$ -evenwicht, relatief gezien, ongunstig is. Dit feit zou men kunnen ten nutte maken om Cs^{134} , dat in zuur midden vastgelegd werd, van de kolom te elueren.

Van theoretisch standpunt, gedragen de stelsels $\text{Cs}^{134}\text{-NH}_4^+$, $\text{Cs}^{134}\text{-Na}^+$ en $\text{Sr}^{89}\text{-NH}_4^+$ zich binnen bepaalde Na^+ - of NH_4^+ -koncentraties ideaal.

Het stelsel $\text{Sr}^{90}\text{-Na}^+$ vertoont echter een sterke afwijking; mogelijk gaat het hier echter over telfouten gezien de verdelingscoëfficiënten voor dit stelsel zeer hoog zijn. Vertrekt men immers van 10.000 cpm in de oorspronkelijke oplossing dan wordt deze activiteit na evenwicht met ZrP tot een zeer lage activiteit (enkele cpm) teruggebracht; in dit geval wordt het belang van de telfouten zeer groot.

Het stelsel $\text{Cs}^{134}\text{-Na}^+$ heeft een evenwichtskonstante $K = 100$ in de Na^+ -koncentratiegrenzen 0,2 tot 0,01 N NaNO_3 . De evenwichtskonstante van het stelsel $\text{Cs}^{134}\text{-NH}_4^+$ bedraagt $3,7 \pm 0,1$ in het gebied 0,005 tot 0,2 N NH_4^+ , en voor het stelsel $\text{Sr}^{89}\text{-NH}_4^+$ in het eng concentratiegebied 0,5 tot 0,2 N NH_4NO_3 28 ± 1 .

5. KWANTITATIEVE AFSCHEIDING VAN Cs^{137} UIT EEN HERBEHANDELINGSOPLOSSING.

De kwantitatieve afscheiding van Cs^{137} uit een salpeterzure oplossing is een direkte toepassing van de, in vorig kapittel, bestudeerde evenwichten. Uit de resultaten aangegeven in tabel XVII of figuur 31 kan men afleiden dat de zeldzame aarden het meest met het Cs op de kolom in konkurrentie treden. Wanneer men immers de Eu^{152} H-curve theoretisch in de richting van de lagere H^+ -koncentraties doortrekt, dan kruist deze de Cs^{134} -H-curve.

5.1. Scheiding van een mengsel $Cs^{134} + Eu^{152}$ in 0,2 N HNO_3 .

5.1.1. Proefomstandigheden.

Een ZrP-kolom met volgende karakteristieken werd opgesteld : Gewicht ZrP 8,72 g, hoogte van de kolom 14,3 cm, doormeter van de kolom 0,78 cm², volume ZrP 11,16 cm³.

Voedingsoplossing : 0,2 N $HNO_3 + Cs^{134} + Eu^{152}$ waaraan 1 dpm Cs^+ werd toegevoegd. Het Eu^{152} was niet vrij van dragerstof en de activiteit ervan werd zo gekozen, dat 1 dpm Eu^{3+} in de oplossing aanwezig was. Twee ml van dit mengsel werden op de ZrP-kolom gebracht.

Scheidingsomstandigheden : elutievloeistof voor het Eu^{152} 0,2 N HNO_3 en voor het Cs^{134} 6 N HNO_3 .

Doorloopsnelheid van de elutievloeistof : 0,77 ml/cm²/min of 1,54 cm/min.

Fraktievolume : 24,6 ml.

5.1.2. Resultaten en commentaar.

De elutievloeistof werd opgevangen in een fraktiekollektor en de monstern in de mono-kanaal- γ -spektrometer geteld. De resultaten worden grafisch weergegeven in figuur 33. De karteling van de Eu^{152} -elutiecurve is te wijten aan de diskontinuiteit in het verloop van de elutie. Deze elutie van het vastgelegd Eu^{152} werd uitgevoerd met dezelfde HNO_3 -concentratie van deze waarmee verzadigd werd ; zodoende kan het 0,2 N HNO_3 theoretisch geen elutie van het gefixeerd Cs^{134} veroorzaken. Zowel radiochemisch als γ -spektrometrisch werd dan ook vastgesteld dat geen meetbare Cs^{134} -elutie optrad tijdens de Eu^{152} -doorbraak. Ten slotte dient nog opgemerkt dat de massabalans van de opgebrachte en geëluëerde activiteit aandauidt dat er geen irreversibele vastlegging van het Cs^{134} plaatsgrijpt. Alhoewel de elutiepiek van Cs^{134} zeer scherp is in vergelijking met die van Eu^{152} , is het elutievolume in vergelijking met het voedingsvolume zeer groot. In het hierboven geïllustreerd geval is het totaal elutievolume van Cs^{134} gelijk aan ongeveer 250 ml of 22 bedvolumes, hetgeen voor praktische toepassingen een veel te groot volume is.

SCHEIDING VAN Eu^{152} EN Cs^{134} OP ZrP

ELUTIECURVE

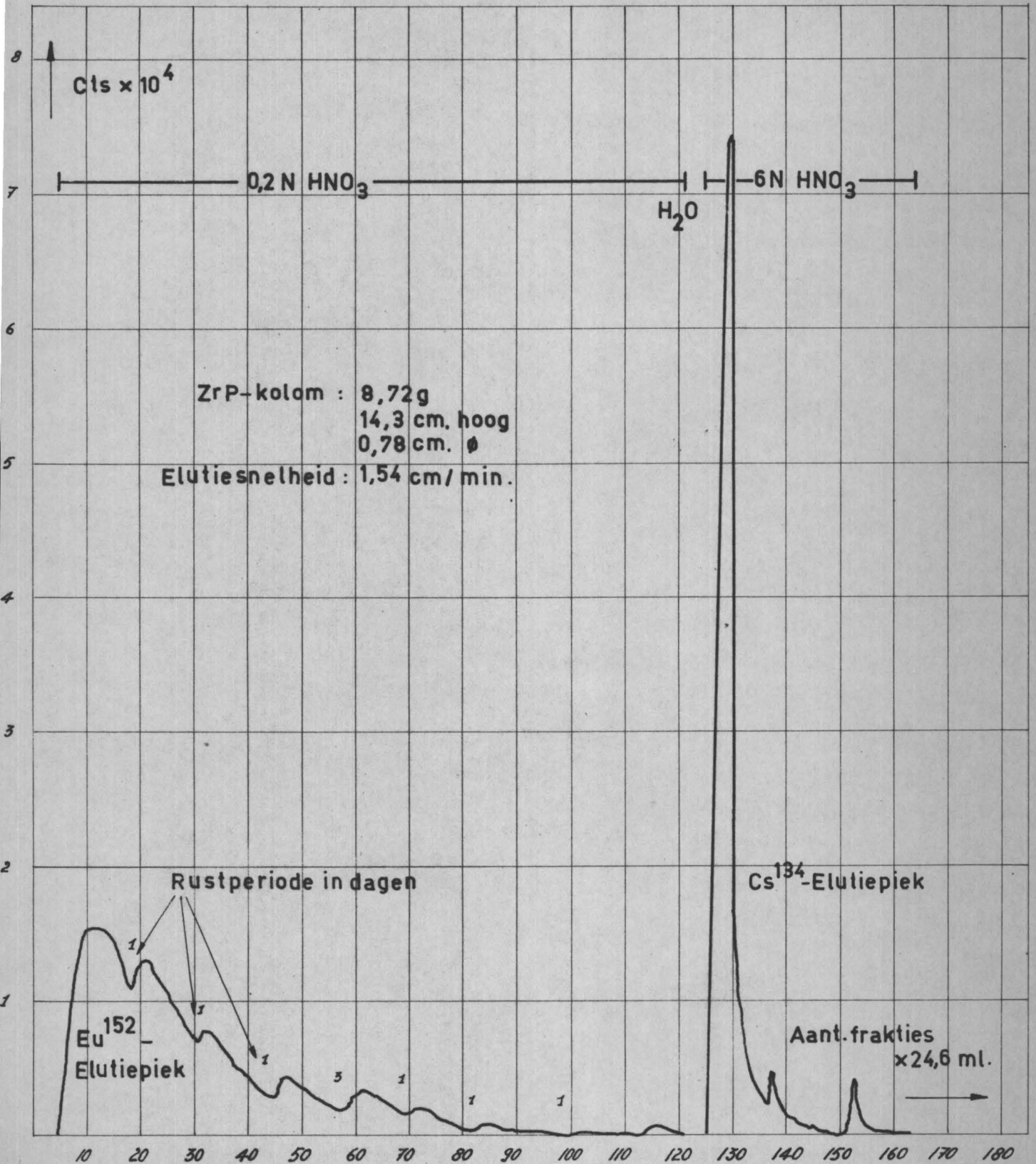


FIG. 33

Twee mogelijkheden staan open om het rendement van de elutievloeistof te verbeteren :

1. de elutie in tegenstroom uitvoeren ;
2. de temperatuur tijdens de tegenstroomelutie verhogen.

5.2. Afscheiding van Cs¹³⁷ uit een splitsingsproduktenoplossing.

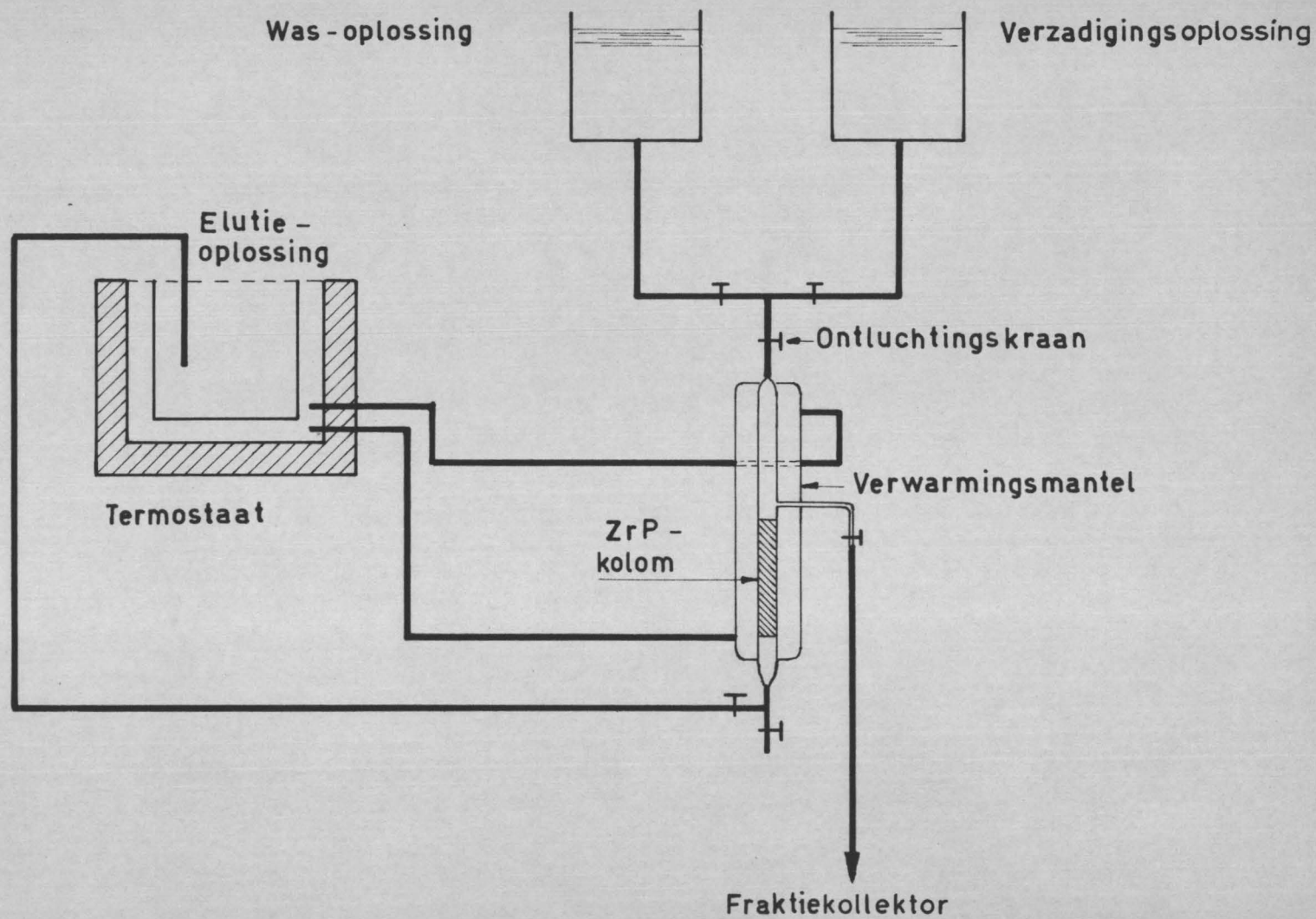
Rekening houdend met de ervaring opgedaan bij de scheiding van Eu¹⁵² en Cs¹³⁷ werd een reeks proeven uitgevoerd waarbij vooral aandacht werd besteed aan volgende punten :

1. bepaling van de dekontaminatiegraad van Cs¹³⁷ en zuiverheid van het bekomen Cs¹³⁷ ;
2. invloed van de temperatuur op het rendement van de elutie .

5.2.1. Opstelling en uitvoering.

De gebruikte opstelling is samengesteld uit een glazen kolom met verwarmingswand (type koeler), een fraktiekollektor, een thermostaat en de nodige bekens voor de verschillende oplossingen (zie fig. 34). De kolom is voorzien van een zijbuisje om tegenstroomelutie mogelijk te maken. De verzadigingsoplossing is 0,2 N HNO₃, welke splitsingsprodukten bevat. Ten einde stralingsgevaar uit te sluiten werden 5 ml van de gekoncentreerde fissieproduktenoplossing in 0,2 N HNO₃ verdund. De totale aktiviteit ($\beta + \gamma$) bedraagt ongeveer 5 $\mu\text{C}/\text{ml}$. Eén liter van deze oplossing wordt doorheen een ZrP-kolom van 6,2 cm³ inhoud en 8 cm hoog, geperkoleerd aan 0,75 ml/min (1 cm³/cm²/min). Het perkolaat wordt opgevangen om de Cs¹³⁷-dekontaminatie te meten. Daarna wordt de kolom gewassen met 0,2 N HNO₃ om de opgeloste ionen uit de kolom te verwijderen. Ten slotte wordt de kolom in tegenstroom geschakeld en behandeld met 6 N HNO₃.

Wanneer de elutie uitgevoerd wordt bij verhoogde temperatuur wordt de elutievloeistof voorafgaand op de elutietemperatuur gebracht om het temperatuurverval in de kolom te beperken.



SCHEMA VAN OPSTELLING VOOR ELUTIE BIJ VERHOOGDE TEMPERATUUR (TOT 100°C)

5.2.2. Resultaten en bespreking.

5.2.2.1. Proef I : Onderzoek van de Cs¹³⁷-dekontaminatiefaktor.

De verzadigingsoplossing en de perkolaten werden γ -spektrometrisch onderzocht (256-kanalen- γ -spektrometer) op Cs¹³⁷, Ru¹⁰⁶(Rh), en Ce¹⁴⁴(Pr).

Van de 1000 ml perkolaat-vloeistof werden vier stalen genomen, één in 't begin van de proef en de volgende bij 250, 500 en 750 l. De gegevens zijn samengevat in tabel XIX.

TABEL XIX

Spektrometrische analyse van de herbehandelingsoplossingen vóór en na doorgang doorheen een ZrP-kolom.

Oorspronkelijke oplossing	Cs ¹³⁷ 1,1	Ru ¹⁰⁶ (Rh) 0,13	Ce ¹⁴⁴ (Pr) 100
Perkolaat Staal I	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	13
Staal II	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	82
Staal III	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	120
Staal IV	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	120

* De resultaten worden weergegeven in $\mu\text{c/ml}$ behalve voor Ce¹⁴⁴ waarvoor relatieve cijfers werden gebruikt.

Uit deze cijfers kan men dus afleiden dat het Cs¹³⁷ volledig op de ZrP-kolom werd vastgehouden. De aanwezigheid van de andere isotopen belet echter een meer nauwkeurige Cs¹³⁷-bepaling. Hierbij dient nog opgemerkt dat ongeveer 90 % van het Ru¹⁰⁶ eveneens op het ZrP wordt tegengehouden.

Deze vaststelling verdient verder onderzoek ; ze wijst op de waardevolle bruikbaarheid van het ZrP voor de zuivering van de splitsingsproduktenoplossingen. Het Ce¹⁴⁴ wordt aanvankelijk vastgehouden doch spoelt daarna terug uit.

Er werd nagegaan of de spoeling van de kolom met 0,2 N HNO₃ het vastgelegd Cs¹³⁷ verwijdert. Uit de γ -spektrometeranalyse van de spoelvloeistof bleek

dat de Cs^{137} -concentratie lager was dan $3 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{c/ml}$; de aanwezigheid van het Ce^{144} verhindert echter een zeer juiste meting . Men kan dus redelijkerwijze aannemen dat geen Cs^{137} door $0,2 \text{ HNO}_3$ spoelvlloeistof wordt geëluëerd .

Ten slotte blijkt dat, door selectieve precipitatie van het Cs^{137} , met $K_4Fe(CN)_6$ en $CuSO_4$ uit het perkolaat, [65] de dekontaminatiefactor groter is dan 10^5 . Dit mag als een bevredigend resultaat worden beschouwd wanneer men in acht neemt dat de ZrP-kolom, waarop de scheiding werd uitgevoerd, slechts 8 cm hoog was. Wegens de hoge γ -aktiviteit van het eluaat kan geen andere isotoop dan Cs^{137} geïdentificeerd worden .

5.2.2.2. Proef II en III : Invloed van de temperatuur op de elutiecurve van Cs^{137} .

Twee proeven waarvan de uitvoering beschreven werd in 5.2.1., werden uitgevoerd om de invloed van de temperatuur na te gaan op de elutiecurve van Cs^{137} . De eerste proef werd uitgevoerd bij 20°C (proef II), de tweede bij 65°C (proef III) (zie figuur 35).

Wanneer men het elutievolume in de proef II bij 20°C vergelijkt met dat bekomen in de scheidingsproef van Eu^{152} en Cs^{137} dan merkt men op dat de tegenstroomelutie een nauwelijks merkbare invloed heeft op de vernauwing van de elutiepiek. Het elutievolume wordt immers voor eenzelfde restaktiviteit ($0,6 \cdot 10^4$ slagen) van 22 op 20,8 bedvolumes teruggebracht .

De vermindering van het elutievolume te wijten aan temperatuurverhoging is echter zeer belangrijk . Het Cs^{137} , op de kolom vastgelegd, wordt bij 65°C volledig geëluëerd (tot een restaktiviteit van $0,6 \cdot 10^4$ slagen) in 9,6 bedvolumes. Dit betekent een volumevermindering van 50 %, hetgeen waarschijnlijk nog kan verhoogd worden bij hogere temperaturen .

Technologisch gezien zijn deze proeven zeer belangrijk ; ze bewijzen dat de tegenstroomelutie in bepaalde omstandigheden geen winst betekent doch alleen de apparatuur ingewikkelder maakt . Dit aspect van het probleem mag niet verwaarloosd worden omwille van het manipulatiegevaar dat herbehandelingsoplossingen met zich brengen . Men moet de apparatuur dan ook zo eenvoudig mogelijk

INVLOED VAN DE TEMPERATUUR OP DE ELUTIECURVE
VAN Cs^{137}
(Tegenstroom eluties)

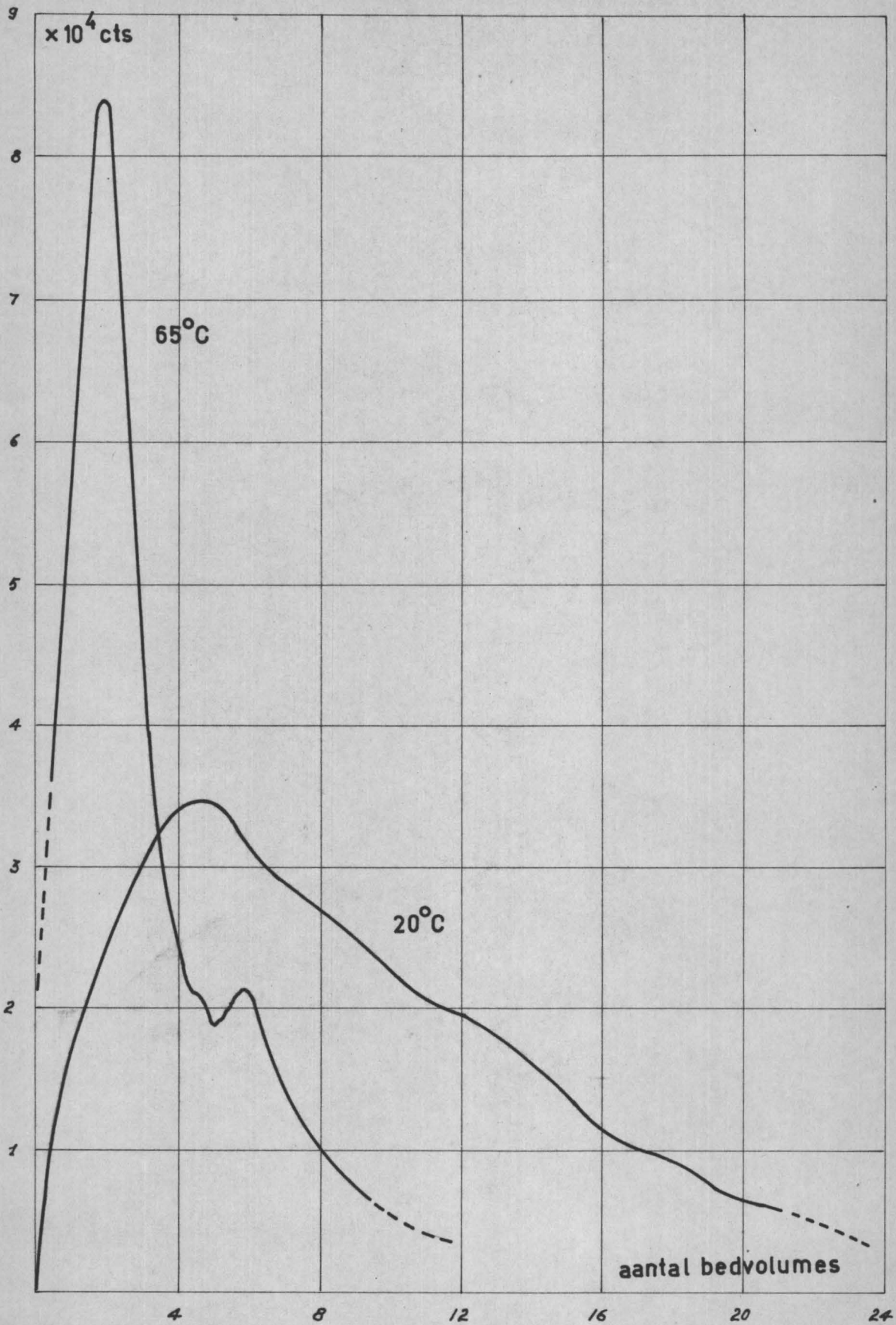


FIG. 35

maken voor eenzelfde efficiëntie . Ten slotte dient gewezen op de grote voordelen, welke de minerale ionenwisselaars voor dergelijke processen opleveren :

- 1) de specificiteit laat toe bepaalde elementen kwantitatief af te zonderen ;
- 2) de stralingsbestendigheid verleent een zeer lange levensduur aan de ionenwisselaarskolommen ;
- 3) de temperatuurbestendigheid kan als positief element worden aangewend in bepaalde scheidingsprocessen .

6. MAKRO-IONENEVENWICHTEN OP ZrP.

Om de studie van de ionenwisselende eigenschappen van ZrP te beëindigen werden enkele makro-ionenevenwichten op ZrP bestudeerd . Deze studie stelt de mogelijkheden van ZrP als ionenwisselaar voor bepaalde chemische analytische problemen in het licht en laat toe enkele ionenwisselingsteorieën onder elkaar te vergelijken .

6.1. Experimentele technieken.

Een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid ZrP wordt in contact gebracht met een zoutoplossing waarvan de concentratie bekend is. Na gedurende één week in evenwicht te zijn gebracht, wordt de bovenstaande oplossing afgefiltreerd op glasfilter . Het filtraat wordt geanalyseerd op de belangrijke componenten en het ZrP in 2 porties verdeeld .

Eén deel wordt, na oppervlakkig drogen met filterpapier, afgewogen en daarna uitgewassen met gedestilleerd water . Het spoelwater wordt kwantitatief opgevangen en ontleed waarna dit gedeelte, in een droogstof bij 100°C, tot constant gewicht gedroogd wordt . Uit het gewichtsverschil wordt de hoeveelheid water bepaald dat in het ZrP wordt vastgehouden .

Het ander ZrP-deel wordt eveneens oppervlakkig gedroogd, gewogen en daarna met 6 N HCl geëluëerd . De elutievloeistof wordt ontleed op de interessante componenten, welke op het ZrP waren vastgelegd .

Deze methode laat de bepaling toe van :

1. de hoeveelheid op de ionenwisselaar vastgehouden ionen ;
2. de hoeveelheid vrije ionen in de ionenwisselaar ;
3. de hoeveelheid water in de ionenwisselaar met bepaalde samenstelling ;
4. de concentratie van de evenwichtsooplossing .

6.2. De bestudeerde evenwichten en de aangepaste analysemetodes.

Volgende evenwichten werden bestudeerd : Na^+-H^+ , K^+-H^+ , $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+$ en $\text{Sr}^{++}-\text{H}^+$. De Na^+ -, K^+ - en Ca^{++} -ionen werden vlamfotometrisch bepaald, het Sr^{++} door isotopenverduunningsmethode .

In bepaalde gevallen werd het Ca^{++} complexometrisch getitreerd . De H^+ werd door zuurbasetitratie t.o.v. fenolftaleïne getitreerd .

6.3. Resultaten.

Alle concentraties van de ionen, op de ionenwisselaar vastgelegd, worden uitgedrukt in meq/g (q) en de concentraties in de vloeistof in meq/ml (c). Alleen de hoeveelheid opgeloste ionen, geassocieerd aan de ionenwisselaar q_{e1} worden aangegeven in meq/g. Met behulp van de vergelijking (II) werd de selectiviteitskonstante van de stelsels Na^+-H^+ en K^+-H^+ berekend . Voor de stelsels $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+$ en $\text{Sr}^{++}-\text{H}^+$ werd de selectiviteitskonstante berekend met formule (37) en vergeleken met de evenwichtskonstante volgens de formule (38) van KRISHNAMOORTI en OVERSTREET [68]. Als totale capaciteit van ZrP werd 4,40 meq/g aangenomen .

TABEL XX.

Experimentele en berekende evenwichtswaarden : q_{Na} , C_{Na} , Q_H en C_H en q_{e1} van het stelsel $Na^+ - H^+$ (in meq/g en meq/ml)

C_{Na}	0,0102	0,0465	0,0947	0,1977	0,4680
q_{Na}	0,187	0,393	0,480	0,547	0,754
	0,178	0,320	0,478	0,582	0,725
C_H	0,0018	0,0039	0,0048	0,0054	0,0075
q_H	4,21	4,01	3,92	3,86	3,65
q_{e1}	0,0052	0,0023	0,048	0,100	0,247
K_S	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$10,6 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$

Selektiviteitskonstante K_S wordt berekend met behulp van formule (II).

TABEL XXI.

Experimentele en berekende evenwichtswaarden : q_K , C_K , q_H , en q_{e1} van het stelsel $K^+ - H^+$ in meq/g en meq/ml.

C_K	0,0034	0,0283	0,0632	0,1440	0,3590
q_K	0,337	0,723	0,803	0,900	1,03
	0,377	0,744	0,813	0,900	1,00
C_H	0,0035	0,0073	0,0080	0,0090	0,0101
q_H	4,05	3,67	3,60	3,50	3,38
q_{e1}	0,0031	0,0162	0,0272	0,0585	0,130
K_S	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$

De selektiviteitskonstante K_S wordt berekend met behulp van formule (II).

TABEL XXII

Experimentele en berekende evenwichtswaarden q_{Ca} , C_{Ca} , q_H , C_H van het $Ca^{++} - H$ (in meq/g en meq/ml)

C_{Ca}	0,0066	0,0454	0,0924	0,1900	0,4880
q_{Ca}	0,336	0,486	0,598	0,660	0,840
	0,326	0,599	0,609	0,812	0,870
C_H	0,0033	0,0048	0,0060	0,0070	0,0085
q_H	4,07	3,85	3,80	3,67	3,54
q_{Cl}	0,0036	0,0110	0,0304	0,0500	0,1450
K_S	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
K_{AB}	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$

De selectiviteitskonstante K_S wordt berekend met formule (37) en vergeleken met K_{AB} [van formule (38)].

TABEL XXIII

Experimentele en berekende evenwichtswaarden q_{Sr} , C_{Sr} , q_H en C_H van het stelsel $Sr^{++} - H^+$ (in meq/g en meq/ml)

C_{Sr}	0,0036	0,041	0,0895	0,1860	0,4690
q_{Sr}	0,645	0,913	0,970	1,24	1,60
	0,595	0,803	1,03	1,16	1,90
C_H	0,0061	0,0085	0,0100	0,012	0,0175
q_H	3,78	3,55	3,40	3,20	2,65
K_S	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
K_{AB}	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$

De selectiviteitskonstante K_S wordt berekend met formule (37) en vergeleken met K_{AB} van formule (38).

TABEL XXIV

Samenvattende tabel van de watergehalten n_s (in m mol/meq), de selectiviteitskonstanten K_S en de ekwivalentfrakties N_{Na} N_K N_{Ca} N_{Sr} voor de stelsels Na^+-H^+ , K^+-H^+ , $Ca^{++}-H^+$ en $Sr^{++}-H^+$.

		Stelsel Na^+-H^+			

N_{Na}	0,027	0,064	0,098	0,119	0,168
n_s	5,73	5,23	5,14	4,86	4,48
K_S	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$10,6 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
		Stelsel K^+-H^+			

N_K	0,082	0,1705	0,1900	0,2180	0,2600
n_s	5,54	5,57	4,82	4,84	4,43
K_S	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$
		Stelsel $Ca^{++}-H^+$			

N_{Ca}	0,057	0,102	0,120	0,160	0,220
n_s	5,32	4,97	4,87	4,65	4,70
K_S	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
		Stelsel $Sr^{++}-H^+$			

N_{Sr}	0,147	0,213	0,250	0,302	0,432
K_S	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

6.4. Bespreking.

Wanneer men de selektiviteitskonstanten van de stelsels $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ en $\text{K}^+ - \text{H}^+$ enerzijds, en $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+$ en $\text{Sr}^{++} - \text{H}^+$ anderzijds beschouwt, blijkt er een faktor ± 10 te bestaan tussen de selektiviteitskonstanten van beide onderling vergelijkbare stelsels. Men kan daaruit besluiten dat ZrP zeer goed als ionenwisselaar zou kunnen gebruikt worden voor de scheiding van Na-K en Ca-Sr. Dit affiniteitsverschil schijnt ook groot te zijn voor andere nauwverwante ionen b.v. Rb-Cs. KRAUS [63] en AMPHLETT [3] vermelden immers dat deze scheiding zeer gemakkelijk op ZrP kan uitgevoerd worden.

Het stelsel $\text{Sr}^{++} - \text{H}^+$ werd als "tracer"-ionenevenwicht (zie IV 4.2) en als makro-ionenevenwicht onderzocht. De evenwichtskonstante bedraagt in de beide gevallen ongeveer $2 \cdot 10^{-3}$. De overeenkomst tussen de waarde van de evenwichts- en selektiviteitskonstanten in het "tracer"- en makrokoncentratiegebied is van zeer groot belang voor de vergelijking van de verschillende ionenwisselingstheorieën.

De ionenwisseling van "tracer"-ionen gebeurt immers in ideale omstandigheden, die echter vervallen zodra een scheikundig meetbare hoeveelheid van het uitwisselend ion in de oplossing aanwezig is. Om het gedrag van ionen in makrokoncentratie op de ionenwisselaar en in de oplossing kwantitatief te beschrijven worden aktiviteitskoëfficiënten ingevoerd. De aktiviteitskoëfficiënt van tracerionen in de oplossing en in de ionenwisselaar worden gelijkgesteld aan één, voor een monofunktionele ionenwisselaar. De aktiviteitskoëfficiënten van de makro-ionen in oplossing zijn betrekkelijk goed gekend [52] of kunnen berekend worden (zie HSI 2.2.1.).

De waarde, toe te kennen aan de resinaationen, verschilt echter naar gelang de aangenomen ionenwisselingstheorie. Voor de ionenwisseling tussen de makrocomponenten Na, K, Ca en Sr op ZrP zullen de theorieën van BOYD [19], KRISHNAMOORTI [67] en GAINES-THOMAS [42] met elkaar worden vergeleken.

De selektiviteitskonstanten van de 1-1-evenwichten ($\text{Na}^+ - \text{K}^+$ en $\text{K}^+ - \text{H}^+$) hebben dezelfde waarde door toepassing van de formule van BOYD (37) of van die

van KRISHNAMOORTI (38). In beide gevallen vervalt de korrektiecoëfficiënt voor de ionen in de resinaatfase zodat de formulering kan teruggebracht worden tot de empirische formule van BAUMANN (formule (11)).

Voor de 2.1-stelsels ($\text{Ca}^{++}-\text{H}^+$ en $\text{Sr}^{++}-\text{H}^+$) bekomt men praktisch de zelfde waarden met de BOYD- (37) en met de KRISHNAMOORTI-formule (38). De waarden, met deze laatste formule bekomen, zijn wel lichtjes hoger, hetgeen te wijten is aan de activiteitsparameter $\alpha_1 = 1,5$ van de bivalente resinaationen.

In alle onderzochte gevallen behoudt de selektiviteitskonstante niet dezelfde waarde wanneer de molariteit van de omgevende oplossing varieert. De wijziging van de selektiviteitskonstante is te wijten aan de elektrolytopname en het watertransport dat tijdens het ionenwisselingsproces optreedt en aldus de activiteitscoëfficiënt van de ionen in de resinaatfase doet veranderen.

Door berekening van de GAINES-THOMAS-formules (50)-(51) en (52) kan men de juiste waarde van de evenwichtskonstante K_a bepalen. Deze algemene formules kunnen meestal sterk vereenvoudigd worden en in een bruikbare vorm worden omgezet.

Wanneer men bij eerste benadering de elektrolytopname verwaarloost ($N_X x_- = 0$) dan wordt de formule (52) herleid tot de uitdrukking :

$$\ln K_a = (a_+ - b_+) - \ln \frac{f_{B^{b+}}(b)}{f_{A^{a+}}(a)} + \int_{(b)}^{(a)} \ln K_S dN_{A^{a+}} - a_+ b_+ \int_{(b)}^{(a)} n_S d \ln a_S \quad (52 \text{ bis})$$

Volgens CRUICKSHANK en MEARES [28] kunnen de uitdrukkingen (50) en (51) vereenvoudigd worden tot :

$$\ln f_{A^{a+}}^{b+} = a_+ b_+ \int_{a_S=1}^{a_S(a)} \left[\frac{V_r}{V_v} - n_S \right] d \ln a_S \quad (50 \text{ bis})$$

$$\ln f_{B^{b+}}^{a+} = a_+ b_+ \int_{a_S=1}^{a_S(b)} \left[\frac{V_r}{V_v} - n_S \right] d \ln a_S \quad (51 \text{ bis})$$

Hierin stellen V_r het molair volume voor van het zuiver resinaat en V_v het molair volume van de damp wanneer het in evenwicht is. Dit betekent dus dat $V_r/V_v = 2 \cdot 10^{-4}$, te verwaarlozen is ten opzichte van n_s . Rekening houdend met deze vereenvoudiging wordt vergelijking (52 bis) omgevormd tot :

$$\ln K_a = (a_+ - b_+) + \int_{(b)}^{(a)} \ln K_S dN_{Aa+} - a_+ b_+ \left[\int_{a_S=1}^{a_S(b)} n_S d \ln a_S - \int_{a_S=1}^{a_S(a)} n_S d \ln a_S + \int_{a_S(b)}^{a_S(a)} n_S d \ln a_S \right] \quad (121)$$

Voor een 1.1-stelsel valt de eerste term in het linkerlid van vergelijking (121) weg. De grenzen van de eerste integraal in het linkerlid nl. (b) en (a) worden respectievelijk 0 en 1 daar $N_A = 0$ voor de standaardtoestand (b) en $N_{Aa+} = 1$ voor de standaardtoestand (a).

De meest voor de hand liggende oplossing van vergelijking (121) voor de bekomen experimentele waarden, gegeven in tabellen XX en XXIV, bestaat erin deze waarden grafisch te integreren en aldus de bijdrage van elk lid afzonderlijk te berekenen. Er dient nochtans opgemerkt dat de waarden van K_S voor de onderzochte stelsels slechts voor enkele lage N_{Aa+} -waarden gekend zijn en dus niet over het ganse N_A -gebied van 0 tot 1 geldig zijn. Door deze beperking is alleen de berekening van $\int_0^{N_A} \ln K_S dN_{Aa+}$ mogelijk. De faktor tussen grote haken in formule (121), die de korrektiefactoren bevat voor de ionen in de resinaatfaze, zal slechts kunnen berekend worden wanneer hogere N_{Aa+} -waarden voorhanden zijn.

De bekomen waarden voor K_a bedragen : $9,5 \cdot 10^{-3}$ voor het stelsel $Na^+ - H^+$, $6,7 \cdot 10^{-2}$ voor het stelsel $K^+ - H^+$, $2,7 \cdot 10^{-4}$ voor het stelsel $Ca^{++} - H^+$ en ten slotte $2,4 \cdot 10^{-3}$ voor het stelsel $Sr^{++} - H^+$.

Verder experimenteel onderzoek zal nodig zijn om de reële waarden van de evenwichtskonstanten van de besproken stelsels te bepalen alsmede om de korrektiefactoren te berekenen voor de activiteit der resinaationen. De exacte formulering van de evenwichtskonstante volgens de uitdrukking (121) vereist de kennis van zeer veel experimentele gegevens nopens watertransfer in het ganse

N_{Aa+} -gebied van 0 tot 1. Daarenboven dient nog rekening gehouden met de elektrolytopname in de ionenwisselaar wil men het evenwicht tussen twee ionen thermodynamisch kunnen aangeven door de absolute konstante K_a .

De studie van GAINES en THOMAS [42] heeft aldus slechts weinig praktische betekenis daar alle selektiviteitskonstanten van de reagerende ionen op de ionenwisselaar eerst experimenteel dienen bepaald over een uitgebreid concentratiegebied van de ionen in oplossing vooraleer de thermodynamische konstante kan worden berekend.

* * *

Hoofdstuk V.

MIGRATIE VAN RADIOISOTOPEN IN DE BODEM*.

I. INLEIDING.

In dit hoofdstuk wordt de bodem beschouwd als ionenwisselaar met het oog op de berekening van de weerhoudingscapaciteit van grondlagen voor langlevende radioisotopen, die een potentieel gevaar betekenen voor de grondwaterlagen.

Men kan het probleem in twee grote hoofdingen indelen :

1. de verticale migratie doorheen de bovenste lagen van het grondprofiel ;
2. de horizontale verplaatsing in de grondwaterzone.

De verticale migratiesnelheid van een radioisotoop wordt grotendeels bepaald door de scheikundige samenstelling en de snelheid van de doorzijpelende oplossing en de fixatie-eigenschappen van het doorlopen profiel.

De horizontale migratiesnelheid wordt bepaald door de snelheid van de grondwaterbeweging, de samenstelling van het grondwater en de adsorptieve eigenschappen van de grondwaterlagen.

De studie van de verticale penetratiediepte van radioisotopen is van zeer groot belang voor de schatting van het contaminatiegevaar dat nucleaire inrichtingen zoals watergekoelde reactoren en met radioactieve oplossingen gevulde tanks opleveren voor de omgevende bevolking.

De kennis van horizontale migratiesnelheid van radioisotopen is onontbeerlijk voor de keuze van de opslagplaats voor radioactieve concentraten.

2. PENETRATIEDIEPTE VAN RADIOISOTOPEN IN DE BOVENSTE LAGEN VAN EEN PROFIEL.

2.1. Scheikundige gegevens over de radioactieve vloeistof.

De samenstelling van radioactieve effluënten is sterk uiteenlopend en is afhankelijk van de functie der nukleaire inrichtingen alsmede van de werkzaamheden, welke er worden uitgevoerd.

Voor het SCK te Mol zijn de belangrijkste types van radioactieve oplossingen :

1. gedemineraliseerd water, dat splitsingsprodukten en geactiveerde korrosieprodukten bevat voortkomend van watergekoelde kernreactoren ;
2. leidingwater, dat gekontamineerd is met allerlei isotopen voortkomend van de radiochemische laboratoria ;
3. herbehandelingsoplossingen 1,5 à 5 N aan HNO_3 ;
4. niet-waterige solventen zoals tributylfosfaat (TBP) gebeurlijk gekontamineerd met splitsingsprodukten, uranium en transuranen.

Daar de niet-waterige solventen een relatief gering volume vertegenwoordigen van het totaal volume radioactieve effluënten wordt hun gedrag in de bodem niet verder besproken.

2.2. Onderzoekingsmethodes voor het bepalen van penetratiediepte.

2.2.1. Basisgegevens van het probleem.

Een bodemprofiel bestaat uit een reeks parallele lagen (horizonten), waarvan de chemische samenstelling en de fysische eigenschappen sterk kunnen uiteenlopen. De adsorberende en ionenwisselende eigenschappen van de horizonten zijn meestal zeer verscheiden. De organische bestanddelen en de kleimineralen in de bodem hebben zowel kationen- als anionenwisselende functies ; deze laatste zullen niet behandeld worden in deze studie.

Wanneer een oplossing, welke kationen in makro- en "tracer"-koncentraties bevat, in contact wordt gebracht met de grond, worden alle aanwezige functionele groepen op de uitwisselaar bezet tot de beschikbare capaciteit (verschillend voor elk ion) verzadigd is. De beschikbare capaciteit voor een bepaald ion varieert met zijn concentratie in oplossing en zijn affiniteit voor de functionele groepen. De twee uiterste gevallen, welke zich kunnen voordoen, zijn :

1. Hoge zoutconcentratie en de aanwezigheid van radioisotopen, welke ongeveer dezelfde affiniteit voor de uitwisselende groepen vertonen als de begeleidende zouten. In dit geval zal de specifieke activiteit van de grond ($\mu\text{c/g}$) zeer laag zijn en zullen de radioisotopen zich even snel bewegen als de vloeistof ;
2. Uitsluitend voorkomen van radioisotopen b.v. gedemineraliseerd water met splitsingsprodukten. De radioisotopen zullen zeer traag bewegen (teoretisch is de snelheid nul) t.o.v. het vloeistoffront.

Alle mogelijke tussengevallen kunnen zich voordoen waarbij de radioisotopen een bepaalde vertraging ondergaan bij hun doorgang doorheen een bodemprofiel.

De migratie van de radioisotopen doorheen een bodemprofiel wordt beheerst door de wetten van de ionenwisselings- en adsorptiechromatografie [93]. De fysiko-chemische processen worden nochtans beïnvloed door de aanwezigheid van biologisch materiaal voortkomend van de vegetatie [62] [40] .

In de huidige studie wordt de invloed van het biologisch materiaal om volgende redenen verwaarloosd :

1. De biologische faktor speelt geen rol in de onmiddellijke omgeving van nucleaire installaties indien geen vegetatie voorkomt
2. De verdere ontbinding van het aanwezige organische materiaal in de bodem wordt sterk vertraagd wanneer de vegetatie wordt uitgeschakeld. Wanneer reeds een kontaminatie van het organisch complex in de grond heeft plaats-gegrepen zullen in die omstandigheden de vastgehouden radioisotopen slechts uiterst langzaam door het regenwater geëluëerd worden.

2.2.2. Bepalingsmethode van de penetratiediepte van een radioisotoop in een bodemprofiel.

Het ionenwisselend materiaal en de organische complexen in de bodem zijn bezet met een hele reeks ionen, waaronder H^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ en K^+ de bijzonderste zijn. De ionenbezetting in een natuurlijk profiel is waarschijnlijk in evenwicht met de voedingsoplossing d.i. het regenwater dat een weinig aangerijkt is met ionen uit de bovenste lagen. De reacties in dit midden tussen de oplossing en de ionen zijn echter zo ingewikkeld dat het onmogelijk is door studie van de respektieve evenwichtsreacties tot een oplossing van het probleem te komen. Een eenvoudige methode om het adsorptief en ionenwisselend karakter van een bodem te bepalen bestaat erin de distributiekonstante van de radioisotopen in dat milieu op te zoeken voor een reeks type-oplossingen. De verdelingscoëfficiënten D van een komponent A in een poreus midden met adsorptieve eigenschappen wordt weergegeven door de uitdrukking

$$D = \left(\frac{q}{c}\right)_A \frac{R_b}{f_e} = K_d \frac{R_b}{f_e} \quad (122)$$

waarin R_b de schijnbare dichtheid en f_e de poriënfractie voorstelt.

Door substitutie van de waarde van $\left(\frac{q}{c}\right)_A$ in formule (110) verkrijgt men een uitdrukking waarmee het verzadigingsvolume V_{sat} van een imaginaire grondcilinder met volume v kan berekend worden :

$$V_{sat} = v R_b \left(\frac{q}{c}\right)_A + v f_e ; \quad \frac{V_{sat}}{f_e} = v(D + 1) \quad (123)$$

In deze studie wordt de penetratiediepte gezocht ; men bekomt ze onmiddellijk door het volume per oppervlakte-eenheid van de imaginaire grondcilinder uit te drukken ; noemt men $h = \frac{v}{A}$ dan wordt vergelijking (123) omgevormd tot :

$$h = \frac{V_{sat}}{(D + 1) f_e A} \quad (124)$$

In deze formule wordt de dimensie van h cm ; h stelt de penetratiediepte voor van een radioisotoop met distributiekoefficiënt D in een homogeen profiel.

In media, welke geen adsorberende of ionenwisselende eigenschappen vertonen ($D = 0$) is de penetratiediepte der radioisotopen gelijk aan die van de dragervloeistof. Bij toenamen van de distributiekoefficiënt neemt de penetratiediepte af om asymptotisch naar nul te streven.

Bijna alle bodemprofielen zijn heterogeen ; daarom dient de distributiekoefficiënt en de laagdikte van elke horizont bepaald.

De penetratiediepte van de isotopen in zulk heterogeen profiel kan onrechtstreeks afgeleid worden uit formule (124) mits de veranderde laagdikte ($v, v_1, v_2, v_3 \dots v_n$) en de variërende distributiekoefficiënt ($D_1, D_2, D_3, \dots D_n$) in te voeren :

$$\frac{V_{sat}}{f_e A} = \frac{1}{A} \sum v_n (D_n + 1) \quad (125)$$

De beide leden van vergelijking (125) hebben de dimensie cm en stellen dus een fiktieve hoogte voor.

Stelt men $h = \frac{V_{sat}}{f_e A}$ en $\frac{v_n}{A} = h_n$ dan bekomt men :

$$\begin{aligned} H &= h_1 (D_1 + 1) + h_2 (D_2 + 1) + h_3 (D_3 + 1) \dots + h_n (D_n + 1) \\ &= \sum h_n (D_n + 1) \end{aligned} \quad (126)$$

Uit deze vergelijking kan men afleiden dat de radioactieve ionen door de n^{de} horizont zullen heendringen en dus in het grondwater terechtkomen, wanneer de H -waarde van de radioactieve oplossing groter is dan die van het beschouwde profiel.

De hoeveelheid radioisotopen, welke in het grondwater terechtkomen, kan eveneens met formule (126) berekend worden. Wanneer echter de H -waarde van het profiel groter is dan die van de oplossing, zal het radioactief kationenfront

zich op een welbepaalde diepte bevinden. Om deze diepte te bepalen kan men voordelig gebruik maken van een genormaliseerde voorstelling van de penetratiecurve van een radioisotoop in een bepaald profiel (zie figuur 36). De ordinaat stelt de verhouding voor tussen de H-waarde van een profiel en die van de oplossing, de abscis de laagdikte van een profiel, waarbij de respektieve horizonten voor het profiel procentsgewijze worden uitgedrukt. Het volstaat dus de relatieve H-waarde van de oplossing te kennen t.o.v. die van het beschouwde profiel om dadelijk de penetratiediepte te kunnen aflezen.

De waarde van deze beschrijving berust uitsluitend op de nauwkeurigheid van de bepaling van de distributiekoefficiënt. De bepaling van deze koefficiënt kan in statische of dynamische omstandigheden uitgevoerd worden.

In statische omstandigheden (bekerproeven of "batch"-proeven) wordt een evenwichtstoestand bereikt tussen de vastgelegde en de vrije radioisotopen, toestand welke echter nooit in permeabele media kan bereikt worden. De aldus bekomen distributiekoefficiënt is echter een maat van de totale fixatiecapaciteit welke kan verkregen worden na een langdurige continue of diskontinue perkolatie van eenzelfde radioactieve oplossing.

De bepaling in dynamische omstandigheden leidt tot een aanzienlijk lagere distributiekoefficiënt. Dit betekent dat de verschillende horizonten de ene na de andere slechts een gedeelte van de, in statische omstandigheden, fixeerbare radioactieve ionen vastleggen en de kontaminatiezone veel groter is. Immers de H-waarde van de oplossing blijft konstant maar die van het profiel daalt wegens de lagere D-waarden. Opdat vergelijking (126) zou opgaan moet dus het aantal termen in het rechterlid vergroten.

Ten einde de bekomen gegevens te extrapoleren voor andere permeabele bodems moet de korrelatie worden opgezocht tussen de kumulatieve fixatiecurve en de kumulatieve capaciteitscurve. Indien er een korrelatie bestaat zal het volstaan de kumulatieve capaciteitscurve van een profiel te kennen om daaruit dadelijk de fixatiecurve voor een bepaalde isotoop af te leiden.

Genormaliseerde penetratiecurve van radioisotopen in een profiel

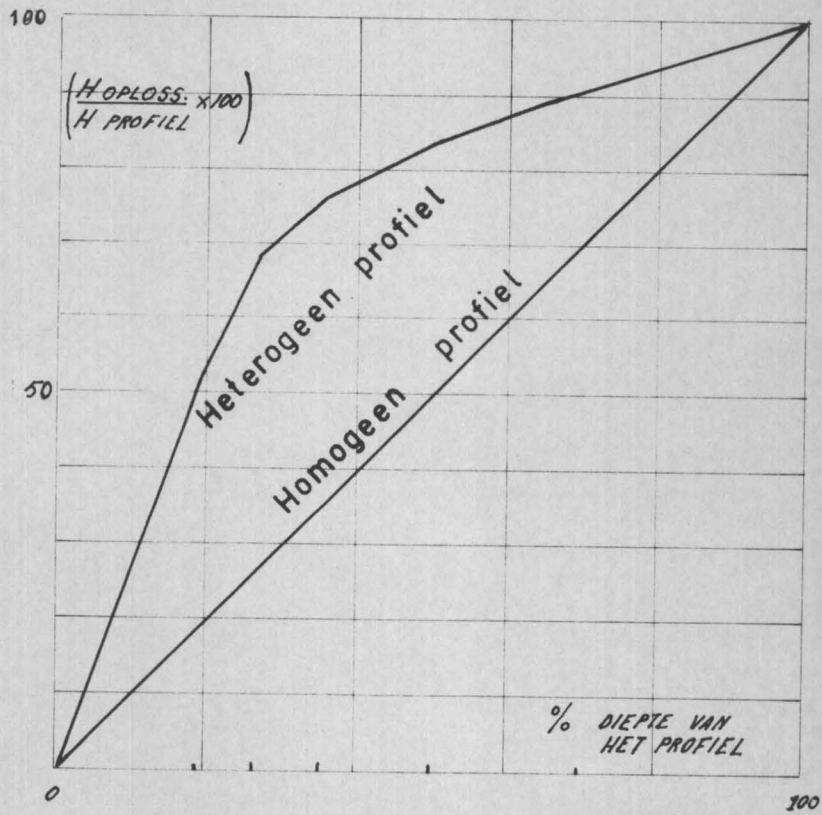


Fig. 36

2.3. Penetratiecurve van enkele radioisotopen in zandige bodem.

2.3.1. Bepalingsmethodes van de distributiekoefficienten.

De statische distributiekoefficient wordt bepaald op de volgende manier. 10 g grond wordt in erlemeyer met geslepen stop gebracht en gemengd met 100 ml van een radioactieve oplossing met bekende activiteit en samenstelling. De oplossing wordt gedurende een week 3 maal per dag geschud opdat de evenwichtstoestand zou bereikt worden. Daarna wordt de suspensie op G_4 -glasfilter gefiltreerd en de activiteit van de oplossing gemeten. De verdelingskoefficient K_D wordt berekend met behulp van formule (90 bis). Om hieruit de dimensieloze distributiekoefficient D te halen, moet K_D vermenigvuldigd worden met R_b/f_e ; aldus bekomt men formule (122). Laatstgenoemde waarden dienen op ongestoorde bodemonsters bepaald.

Om de dynamische distributiekoefficienten op te zoeken brengt men 20 g grond in een glazen perkolatiekolom. Na bevochtiging wordt het vloeistofpeil in de kolom verlaagd tot het niveau van de grond in de buis. Dan laat men doorheen de kolom een bepaalde radioactieve oplossing perkoleren en vangt het perkolaat kwantitatief op. Men meet de activiteit ervan en zet de proef voort tot de activiteit van de voedingsvloeistof gelijk is aan die van het perkolaat. Daarna wordt de verzadigde kolom gewassen met gedestilleerd water tot alle niet-vastgelegde radioactieve ionen zijn uitgespoeld.

Ten slotte worden de gefixeerde radioactieve ionen met 1 N HNO_3 geëluëerd, het eluaat kwantitatief opgevangen en de activiteit ervan gemeten. Uit de gemeten activiteitsniveaus van de beginoplossing en de eluaten worden dan de K_D -waarden berekend.

2.3.2. Korrelatie tussen de statische en dynamische distributiekoefficienten van Cs^{134} .

De twee bepalingmethodes van de distributiekoefficienten werden vergeleken voor Cs^{134} . De proeven werden uitgevoerd op enkele monsters van de grondwaterzone van het domein I van het SCK te Mol (fig. 37).

S.C.K. - MOL
Domein 1.

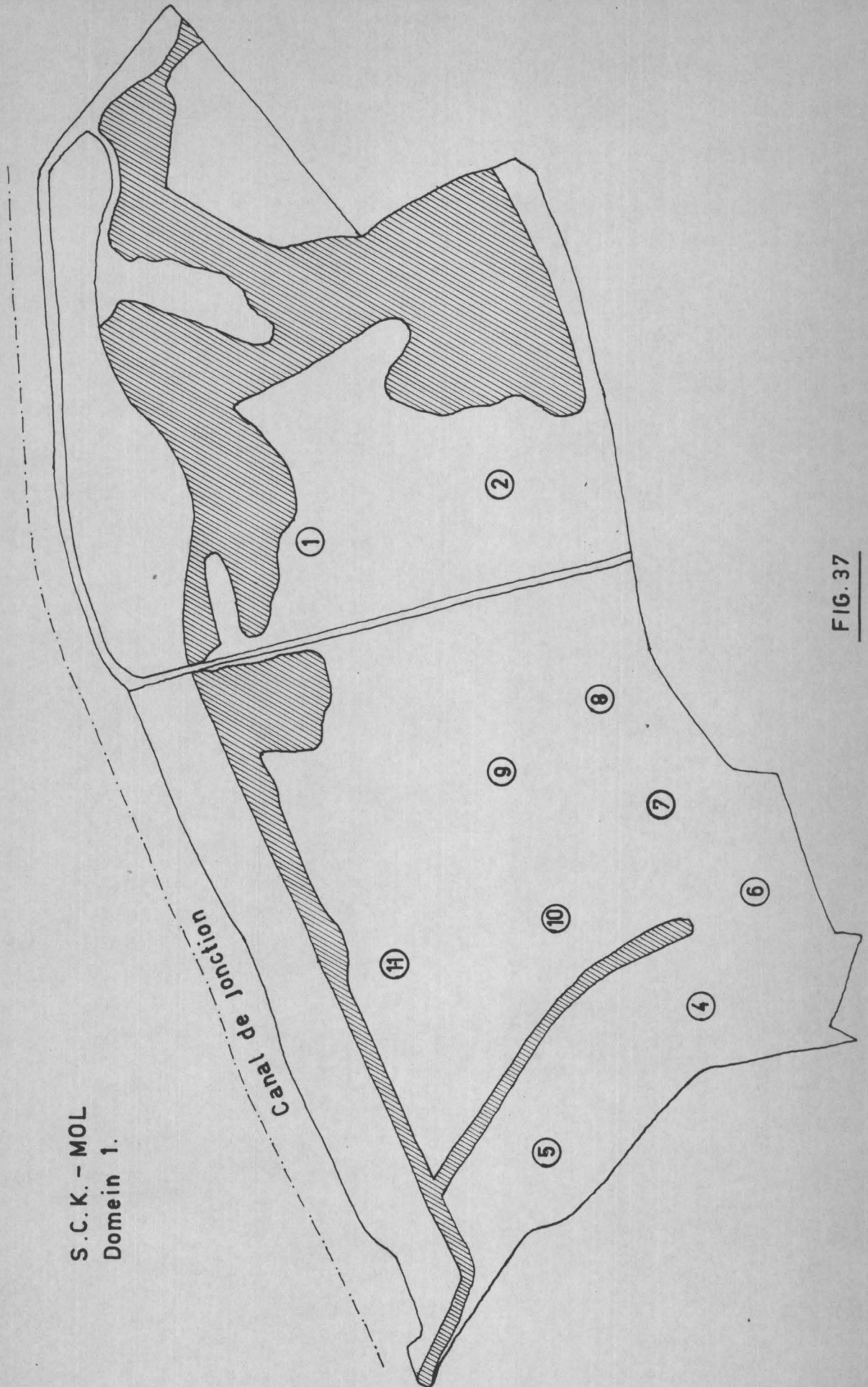


FIG. 37

TABEL XXV

Vergelijking tussen de verdeelingscoëfficiënten (K_d) van Cs^{134} in statische en dynamische omstandigheden.

Profiel	Staal nr.	K_d statisch	K_d dynamisch	Omrekeningsfaktor
1	7	6,7	0,1	67
3	3	72,0	1,2	60
4	4	33,0	0,2	16
5	6	46,0	0,4	11
6	4	6,8	0,3	22
9	5	61,5	0,1	61

Uit deze resultaten blijkt dat geen enkele representatieve omrekeningsfaktor kan gehaald worden. Twee hypotesen kunnen naar voor gebracht worden voor de verklaring van dit verschijnsel :

- 1) De reaktiesnelheid van Cs met de ionenwisselende stof (de bodem) zou zeer traag zijn.
- 2) Het Cs zou zeer sterk worden vastgelegd.

De eerste hypotese is minder waarschijnlijk wegens het groot entropieverschil tussen het Cs en de andere ionen, die de funktionele groepen van de bodem bezetten. De tweede veronderstelling werd getoetst aan de hand van elutieproeven uitgevoerd met 5N HNO_3 .

Uit deze proeven blijkt dat de activiteit van de bodem na elutie met 5N HNO_3 recht evenredig is met de hoeveelheid erop gebrachte activiteit. Hieruit zou men dus tot de tweede hypotese kunnen besluiten.

De bepaling van de dynamische verdeelingscoëfficiënt toont echter aan dat er een zekere hoeveelheid Cs uit het grondmateriaal geëluëerd wordt.

Uit de experimentele gegevens kan dus afgeleid worden dat een groot deel van het Cs zeer sterk gefixeerd wordt en een klein gedeelte gemakkelijk geëluëerd wordt.

2.3.3. Penetratiecurven van Cs¹³⁴ in zandige profielen.

De distributiekoefficienten van Cs¹³⁴ werden bepaald voor alle horizonten tot aan de grondwaterzone van enkele zandige profielen (7, 8, 10 en 11) en zijn gesitueerd op de kaart van het domein I van het S.C.K. te Mol (zie figuur 2).

De bekomen distributiekoefficienten voor gedestilleerd water (pH = 3), leidingwater (pH = 7,7) en leidingwater gebracht op pH = 3,3 worden samengevat in de tabel XXVI.

TABEL XXVI .

Cs¹³⁴-distributiekoefficienten van de profielen 7,8,10 en 11 t.o.v. de de totale uitwisselingscapaciteit.*

Profiel 7

Horizont	Kapaciteit (meq/100g)	Distrib. koëff. in gedest. H ₂ O pH = 3	Distrib. koëff. in leid.w. pH = 3	Distri. koëff. in leid.w. pH = 7,7	Profiel-diepte (in cm)
1	15,8	109	44	193	52
2	8,6	496	97	760	65
3	3,5	440	141	855	82
4	2,5	465	162	2715	135
5	0,5	291	32	320	225

* Als typevloeistoffen werden gebruikt, gedestilleerd water pH = 3, leidingwater pH = 3 en pH = 7,7.

Profiel 8

Horizont	Kapaciteit in meq/100g	Distrib. koëff. in gedest. w. pH = 2	Distrib. koëff. in leid. w. pH = 3	Distrib. koëff. in leid. w. pH = 7,7	Profiel- diepte cm
1	10,2	192	45	288	32
2	3,6	192	77	818	53
3	1,26	149	51	2631	82
4	1,25	1736	67	502	132
5	1,00	905	71	706	197
6	0,67	241	26	171	270

Profiel 10

1	12,8	186	53	189	44
2	12,0	824	95	549	54
3	4,1	434	90	838	84
4	1,45	421	112	1110	165
5	0,92	855	87	473	250

Profiel 11

1	3,8	477	104	196	25
2	10,0	272	26	136	55
3	5,2	372	67	502	85
4	2,2	2232	78	917	150
5	1,6	2480	91	863	180
6	2,1	2418	120	2631	225

Met behulp van formule (126) is het mogelijk de penetratiecurven te berekenen steunend op de hierboven gegeven cijfers.

De penetratiecurven van Cs^{134} worden gegeven in de figuren 38, 39 en 40. De lage waarden van H/H_T voor $h = 0,3$ (=30% diepte van het profiel) wijzen erop dat het Cs zeer weinig vastgelegd wordt in de bovenste horizonten.

Wanneer men de kumulative capaciteitscurve (fig. 41) onderzoekt, merkt men het tegenovergestelde verschijnsel op : gemiddeld meer dan 70% van de totale uitwisselingscapaciteit van het profiel bevindt zich in de eerste 30% diepte van het profiel. Deze tegenstelling kan verklaard worden indien men aanneemt dat het Cs bij voorkeur door de functionele groepen van de minerale componenten wordt vastgelegd.

Zoals reeds hierboven werd aangestipt blijkt deze fixatie irreversibel te zijn door : fysische adsorptie van de SiO_2 -deeltjes, fixatie op koloidale $Fe(OH_3)$ -konkreties of uitwisseling met de ionen op sporadisch voorkomende kleimineralen.

Het onderzoek op Sr is nog niet zo ver gevorderd doch de reeds beschikbare gegevens tonen aan dat in zuur midden geen Sr wordt vastgelegd. De penetratiecurve van Sr zou aldus een rechte lijn zijn zoals voor een homogeen profiel (zie fig. 36).

Het gedrag van Eu^{152} is zeer wisselvallig hetgeen kan verklaard worden door zijn chemische eigenschappen : Eu wordt immers zoals alle zeldzame aarden zeer gemakkelijk gehydrolyseerd en als hydroxyde neergeslagen ; in die toestand wordt het zeer gemakkelijk op een adsorbens vastgehouden, vandaar de hoge distributiekoefficienten welke gevonden worden zelfs in zandgronden met geringe ionenwisselingscapaciteit. De resultaten worden volledigheidshalve gegeven in tabel XXVII.

TABEL XXVII

Distributiekoefficienten van Eu^{152} in gedestilleerd water bij $pH=3$ voor de profielen 7,8,10 en 11

Horizont	Profiel 7	Profiel 8	Profiel 10	Profiel 11
1	1061	705	4320	845
2	342	431	1433	1709
3	263	338	509	524
4	152	384	691	384
5	251	777	2155	473
6	7	801	-	631

PENETRATIECURVEN VAN Cs^{134} IN ZANDIGE PROFIELEN
Perkolatieoplossing Gedistilleerd water pH 3

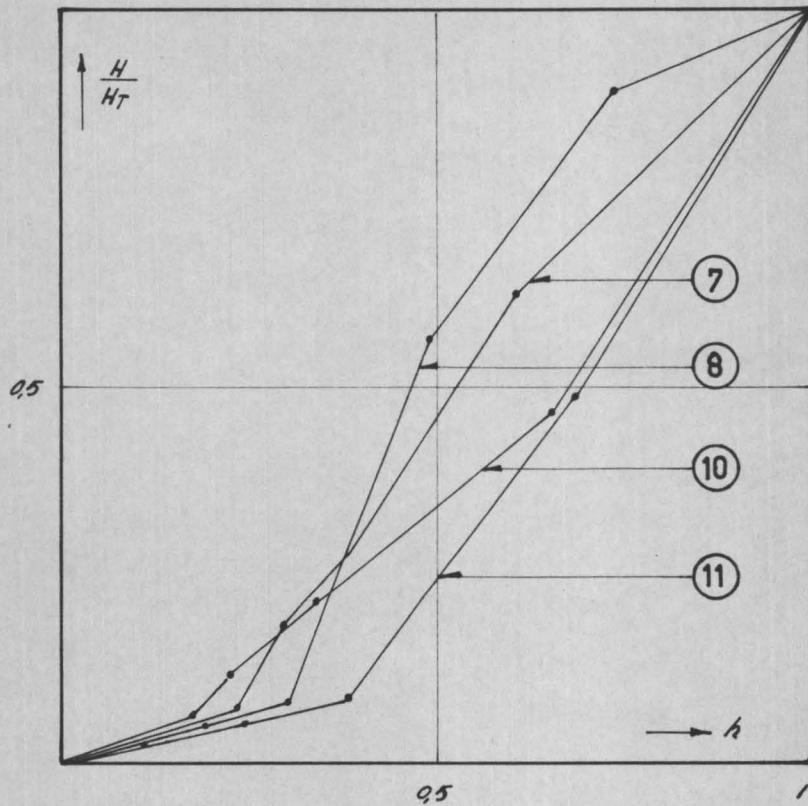


FIG. 38

PENETRATIECURVEN VAN Cs¹³⁴ IN ZANDIGE PROFIELEN
 Perkolatieoplossing Leidingwater pH.3

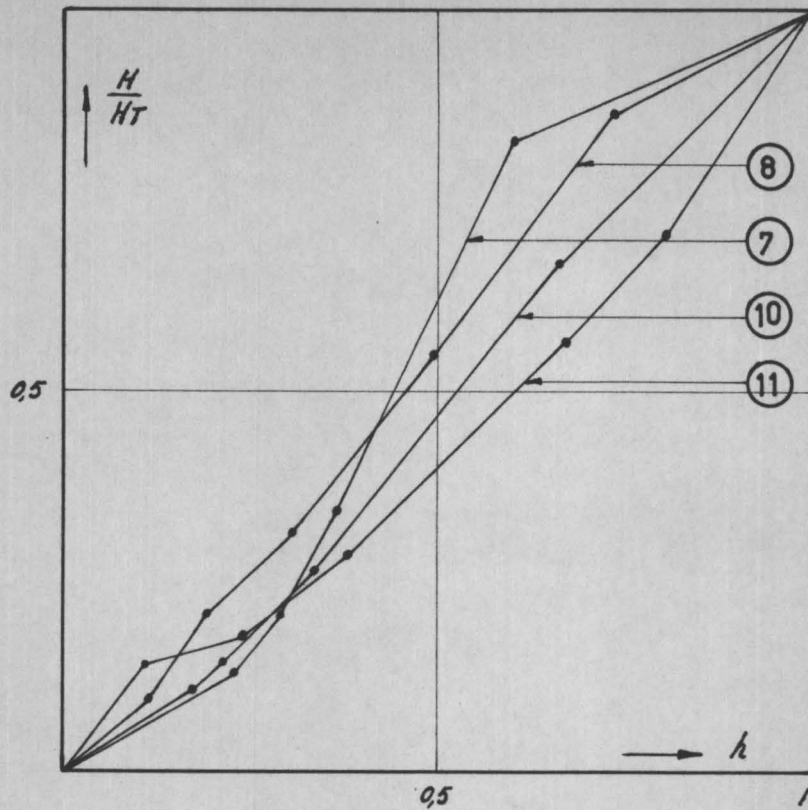


FIG. 39

Perkolatieoplossing Leidingwater pH. 7,7

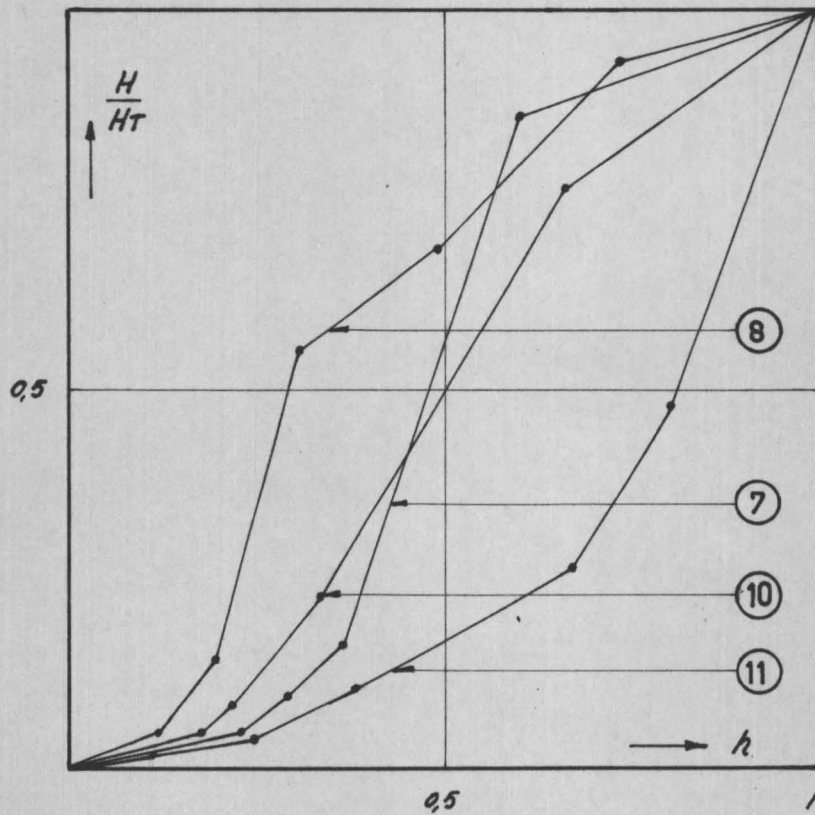


FIG. 40

KUMULATIEVE KAPACITEITSCURVE

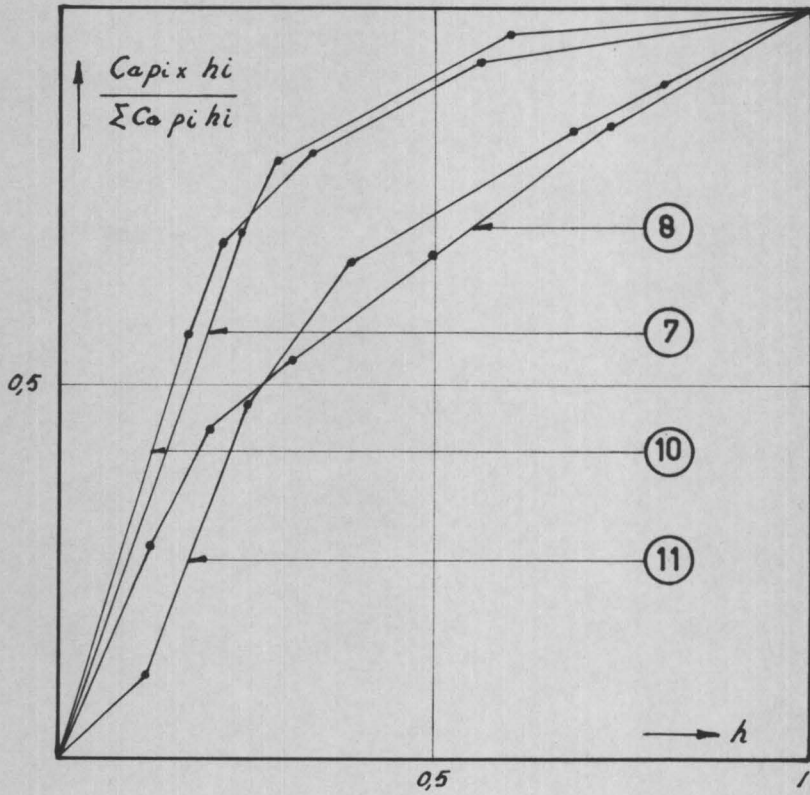


FIG. 41

2.3.4. Fixatiecapaciteit van enkele zandige profielen voor radioactieve oplossingen.

De definitie van H in formule (126) laat toe het volume van een radioactieve oplossing te berekenen, welke doorheen een profiel mag stromen vooraleer de beschouwde radioisotoop het grondwater bereikt. De berekende volumes voor de profielen 7, 8, 10 en 11 worden aangegeven in tabel XXVIII.

TABEL XXVIII

Berekende verzadigingsvolumes van de profielen 7,8,10 en 11 voor Cs¹³⁴ in gedestilleerd water pH=3 en voor leidingwater gebracht op pH=3 en 7,7.

Profiel	Gedestilleerd water pH=3		Leidingwater pH=3		Leidingwater pH=7,7	
	Volume m ³ /m ²	Bedvolumes	Volume m ³ /m ²	Bedvolumes	Volume m ³ /m ²	Bedvolumes
7	212	94	52	23	620	275
8	534	198	43	16	560	210
10	420	164	68	27	507	200
11	1070	475	56	25	683	300

Uit deze cijfers kan men afleiden dat :

- 1) het volume gedestilleerd water bij pH 3 gemiddeld 4 maal groter is dan het volume leidingwater, dat bij pH 3 doorheen een profiel mag gestuurd worden vooraleer het grondwater besmet wordt ;
- 2) gemiddeld hetzelfde volume leidingwater bij 7,7 als gedestilleerd water bij pH 3 doorheen een bepaald profiel mag dringen vooraleer de radioisotopen het grondwater bereiken.

De eerste gevolgtrekking stemt overeen met de verwachtingen: in gedestilleerd water zijn geen zouten aanwezig terwijl het leidingwater relatief zeer veel Na en Ca bevat dat in concurrentie treedt met het Cs.

Het groot verschil tussen de verzadigingsvolumes voor leidingwater bij

pH 3 en pH 7,7 is te wijten aan het schijnbaar zwak zuur karakter van de uitwisselende functies. Ten slotte dient er nog op gewezen dat de vier onderzochte profielen, wat betreft de vastlegging van Cs, ongeveer dezelfde eigenschappen vertonen, voor dezelfde soort verzadigingsvloeistof. Het gedestilleerd water maakt hierop een uitzondering : een gering verschil in bufferende werking van de componenten van de bodem veroorzaakt reeds een grote volumeverandering.

Voor Sr^* bij pH 3 zal het verzadigingsvolume ongeveer van dezelfde grootte-orde zijn als het interstitieel volume (gemiddeld 50% van het schijnbaar volume).

Andere profielen van de leem- en kleistreek zullen eveneens onderzocht worden om na te gaan of de hierboven geschetste methodes tot andere bodemtypes kunnen uitgebreid worden. Uit bovenstaande gegevens is het mogelijk het kontaminatiegevaar voor het grondwater te bepalen dat zal voortvloeien uit een ongeval in nukleaire inrichtingen.

3. BEWEGING VAN DE RADIOISOTOPEN IN DE GRONDWATERZONE

Wanneer radioactieve afvalstoffen in de grond bewaard worden gedurende zeer lange tijd kan een gedeelte van de ingesloten radioisotopen na een zekere tijd in het grondwater oplossen. De opgeloste radioactieve ionen worden dan meegevoerd met de ondergrondse waterstroom. Het besmette grondwater vertegenwoordigt een blijvend gevaar voor de omringende bevolking indien het gehalte aan radioisotopen de tolerantiedosis overschrijdt. De nodige en voldoende afstand tussen de radioactieve stapelplaats en de dichtste grondwaterverbruiker kan berekend worden wanneer men steunt op de oplosbaarheid van het actief materiaal en de tijd nodig om een bepaalde afstand in het grondwater af te leggen.

De elueerbaarheid van met glas, keramiek of teer, onoplosbaar gemaakte concentraten dient echter voorafgaand bestudeerd rekening houdend met de mogelijke gevolgen van de straling op het onoplosbaar dragermateriaal.

De snelheid, waarmee de verschillende radioisotopen zich verplaatsen t.o.v. de waterstroom, is het voorwerp van dit gedeelte.

3.1. Algemene beschouwingen over de migratie van radioisotopen in de grond-

waterzone.

Wanneer de radioisotopen in grondwater terechtkomen, verplaatsen ze zich met een snelheid, afhankelijk van de samenstelling van het grondwater en de natuur van het beschouwde ion. Zeer veel empirische studies over de opsporing van de radioisotopen in het grondwater werden op grote schaal ondernomen in de Verenigde Staten [23] [35] en Canada [72]. Deze onderzoeken gaan echter niet verder dan het waarnemen van de feiten : het Ru^{106} (als anionisch nitrosylcomplex) beweegt even snel als de waterstroom, het $Sr^{90} - Y^{90}$ komt hierna gevolgd door Cs^{137} , de lantaniden en de aktiniden.

Om de beweging van radioisotopen te voorspellen, steunend op fysiko-chemische en geologische gegevens, dienen vereenvoudigingen ingevoerd :

- 1) het grondwater is in permanent chemisch evenwicht met de grond ;
- 2) de seizoenvariatiën in de snelheid van de grondwaterstroom zijn elk jaar dezelfde ;
- 3) de verandering van de chemische eigenschappen van de radioisotopen door het contact met het grondwater zijn te verwaarlozen.

De eerste vereenvoudiging is aanvaardbaar wanneer de grondwatersnelheid zeer klein is zoals in streken met gering reliëf of streken waar de permeabiliteit van de grondlagen zeer klein is.

De seizoenvariatiën in de grondwatersnelheid opvatten als een periodische functie is slechts te verantwoorden wanneer het hele migratieproces zich over zeer vele jaren uitstrekt.

De derde veronderstelling is geldig voor de meeste kationische en zuiver anionische radioisotopen. Het gedrag van de isotopen, die in een complex zijn ingebouwd, b.v. Ru^{106} , kunnen echter sterk wijzigen onder invloed van oxydo-reduktiereacties in het grondwater.

Uit hetgeen voorafgaat valt te besluiten dat voorspellingen omtrent de bewegingen van radioisotopen slechts geldig zijn wanneer de periode, waarin deze

adsorptie- en ionenwisselingsprocessen van niet-gecomplexeerde isotopen zich afspelen, voldoende lang is.

3.2. Ionenwisselingschromatografie van de splitsingsprodukten in de bodem.

Neemt men in een grondwaterzone met homogene geologische en hydrogeologische kenmerken een horizontale cilinder, waarvan de as samenvalt met de richting van de waterstroom, dan kan men deze cilinder als een ionenwisselingskolom beschouwen.

De chromatografische kenmerken van deze kolom vloeien voort uit de basisvereenvoudigingen (zie 3.1.) :

- 1) de chemische samenstelling van de doorstromende oplossing is konstant over de ganse lengte van de kolom.;
- 2) de toevoeging van de radioisotopen wijzigt de samenstelling van de waterstroom niet.;
- 3) de lineaire snelheid van de oplossing is overal dezelfde.;
- 4) de korrelgrootteverdeling van de grond in de kolom is overal gelijk.

Het probleem, dat moet opgelost worden, is tweevoudig. ; enerzijds wenst men de migratiesnelheid te kennen van een bepaalde radioisotoop en anderzijds de concentratie van elke isotoop afzonderlijk bij het verlaten van de kolom.

De concentratie aan radioisotopen A_g in $\mu\text{C/ml}$ bij het verlaten van de ingebeelde grondkolom wordt gegeven door de algemene uitdrukking :

$$A_g = A_0 f(t) e^{-t/T} \quad (127)$$

waarin A_0 de specifieke activiteit van het grondwater voorstelt in de onmiddellijke omgeving van de actieve stoffen en $f(t)e^{-t/T}$ een funktie, die de vertraging in de kolom en de halve leeftijd van de beschouwde isotoop weergeeft.

3.2.1. De relatieve snelheid van een isotoop t.o.v. de vloeistofstroom.

Wanneer een kationische radioisotoop doorheen een grondcilinder met het water meegevoerd wordt, ondergaat deze een vertraging t.o.v. het vloe-

stoffront ; de isotoop beweegt zich met een relatieve snelheid R_f .

Men kan zich het mechanisme van die vertraging als volgt voorstellen :

Wanneer de isotoop zich in de vloeistof bevindt, beweegt deze zich met dezelfde snelheid als de stroom. Wordt de isotoop door een deeltje vastgehouden dan blijft het ter plaatse. Noemt men T_L de gemiddelde tijd, die het ion in de vloeistof aanwezig is en T_S de gemiddelde tijd, die het in de vaste fase is, zo wordt de relatieve snelheid van het deeltje geleverd door de uitdrukking

$$R_f = \frac{T_L}{T_S + T_L} U \quad (128)$$

Hierin is $U = \frac{R}{A f_e}$ R : volumetrische snelheid,

A : sektion van de kolom en f_e : poriënfraktie.

De distributiekoefficiënt D wordt wegens bovenstaande definitie van T_L en T_S gegeven door :

$$D = \frac{T_S}{T_L} = \frac{q}{c} \frac{R_b}{f_e}$$

Hieruit volgt dat :

$$R_f = \frac{1}{1 + D} \quad (129)$$

hetzij de relatieve snelheid waarmee een radioactief kationenfront zich beweegt t.o.v. de vloeistofstroom.

Het concentratieverloop in het zich voortbewegende kationenfront wordt bepaald door de fysische en chemische kenmerken van het adsorbens en de vloeistof. VERMEULEN en HIESTER [93] hebben een matematische beschrijving gegeven van dit

koncentratieverloop gebruik makend van de drie dimensieloze parameters S, r en T (zie hoofdstuk II). Deze theorie laat toe de vormveranderingen van het voortschrijdend radioactief front te berekenen mits vooraf enkele eenvoudige kolomproeven in het laboratorium uit te voeren.

De bepaling van de distributiekoefficient D laat verder toe de vertraging te berekenen, waaraan een bepaald ion tijdens zijn doorgang doorheen het bodemmateriaal onderhevig is. Het opnemen van een verzadigingscurve belicht de dynamische karakteristieken van het adsorptieproces, waarvan de parameters kunnen geëxtrapoleerd worden voor het fixatieproces in de bodem.

3.2.2. Bepaling van de minimumafstand tussen een radioactieve stapelplaats en de dichtste bewoners.

Deze afstand moet berekend worden voor elke isotoop afzonderlijk rekening houdend met de elutiesnelheid uit het onoplosbaar concentraat, de vertragingfactor in de bodem en de tolerantiedosis in het grondwater.

Met behulp van de uitdrukkingen (127) en (129) kan een vergelijking worden afgeleid, die toelaat het konzentratieverloop te berekenen voor een bepaalde isotoop vanaf de stapelplaats tot aan de dichtste waterverbruiker.

NEWTON [77] ontwikkelde een dergelijke vergelijking op grond van een statistische berekening. De fysische betekenis van de gebruikte veranderlijken is echter niet eenduidig zodat een verder matematische studie nodig is.

In het bezit van die uiteindelijke vergelijking kan men onderzoeken of een bepaalde plaats al dan niet bruikbaar is voor de bewaring van radioactieve konzentraten.

De aktiviteit van het grondwater, A_g , na het doorlopen van een welbepaalde afstand moet dan kleiner dan of gelijk zijn aan de tolerantiedosis (MPC)* van het water.

$$MPC^* \geq A_0 f(t) e^{-t/T} \quad (127 \text{ bis})$$

MPC* = Maximum permissible concentration

3.3. Voorafgaand experimenteel werk.

De distributiekoefficienten van Cs¹³⁴ en Eu¹⁵² werden bepaald in synthetische grondwateroplossingen. De grondwatermonsters van de verschillende profielen werden met dat doel onderzocht op kationen en anionen. De bepalingmethode is dezelfde als beschreven in 2.3.1. De bekomen resultaten zijn samengebracht in tabel XXIX.

TABEL XXIX.

Distributiekoefficienten van Cs¹³⁴ en Eu¹⁵² in grondwatermonsters van het domein I van het S.C.K.

Synthetische grondwateroplossingen bij natuurlijke pH werden aangewend (pH = 4,8)

Profiel	1	3	6	5	8	7	9	10	11
Staal	7	3	4	6	7	6	5	6	7
D _{Cs¹³⁴}	10	151	94	43	64	71	47	35	32
D _{Eu¹⁵²}	137	2450	-	2860	820	1860	13100	2500	865

De gemiddelde distributiekoefficient voor Cs¹³⁴ bedraagt 43 en die van Eu¹⁵² is groter dan 800 behalve voor staal 1.7. Wanneer dus Cs¹³⁴ en Eu¹⁵² in het grondwater terechtkomen is hun migratiesnelheid resp. 44 en 800 maal trager dan deze van het grondwater.

Veronderstelt men een radioactieve stapelplaats waarrond de Cs¹³⁷-concentratie $10^{-3} \mu\text{C/ml}$ bedraagt. De afstand, waarop de dichtste waterverbruiker of afwateringsplaats mag gelegen zijn opdat het grondwater $10^{-6} \mu\text{C/ml}$ zou bevatten, is bij eerste benadering

$$\text{vereiste dekontaminatieverhouding} : = \frac{10^{-3}}{10^{-6}} = 10^3$$

Veronderstelt men een vloeisnelheid van 70 m/jaar van het grondwater, en rekent men 33 jaar als halveringstijd voor Cs^{137} en een gemiddelde distributiekoefficiënt van 44, dan bedraagt de minimumafstand 500 meter.

Wanneer men deze afstand berekent voor Eu^{152} met 12 jaar halveringstijd en een distributiekoefficiënt groter dan 800, dan bekomt men 10 m als nodige afstand.

De voorafgaande proeven met Sr^{89} wijzen erop dat dit het kritische element is dat de afstand zal bepalen.

3.4. Slotbeschouwingen omtrent het stockageprobleem van radioactieve concentraten.

Gebruik makend van de hierboven geschetste berekeningsmethodes is het in principie mogelijk het kontaminatiegevaar te schatten voortvloeiend uit een ongeval in nukleaire inrichtingen en de voorwaarden te bepalen, waaraan een stapelplaats voor radioactieve stoffen moet voldoen.

Het zoeken naar een geschikte plaats voor het ingraven van de onoplosbaar gemaakte actieve concentraten is één der zwaarste problemen gesteld in het gebied van de kernenergie. De ontwikkeling van de kernenergie in het algemeen en de bouw van krachtreactoren in het bijzonder zullen immers gepaard gaan met een indrukwekkende vermeerdering van de hoeveelheid splitsingsprodukten.

Het risico verbonden aan ingraven van radioactieve afvalstoffen voor de omliggende bevolking zal zo nauwkeurig mogelijk moeten uitgewerkt worden met behulp van de gegevens, die het geologisch, hydrogeologisch en fysikochemisch onderzoek ons leren.

Op nationaal vlak zullen de mogelijkheden, door ons land geboden, moeten onderzocht worden. Meer in het bijzonder zullen enkele typische leem- en kalkachtige formaties worden bestudeerd.

De resultaten van dit onderzoek moeten samen met de konklusies van een economische en demografische studie, leiden tot een wetenschappelijk verantwoorde keuze van een stapelplaats voor sterk radioactieve afvalstoffen.

ALGEMEEN BESLUIT

I. De algemene theorieën over het evenwicht van ionen op een ionenwisselaar, leiden tot de formulering van een evenwichtskonstante. De voorgestelde formules moeten een evenwichtswaarde opleveren, onafhankelijk van de ionenconcentratie van de omgevende vloeistof, hetgeen niet het geval is in de meeste ionenwisselingstheorieën (DONNAN, BOYD, KRISHNAMOORTI). Om aan dit euvel te verhelpen werd naar een nieuwe formulering (GAINES) van het ionenevenwicht gezocht, die toelaat de thermodynamische evenwichtskonstante te berekenen. Het experimenteel materiaal, waarover men dient te beschikken om de berekening te kunnen uitvoeren, is echter zo uitgebreid, dat deze theorie geen groot praktisch nut heeft.

Om de meeste problemen van tracer-ionenwisseling in natuurlijke en syntetische minerale ionenwisselaars op te lossen gebruikt men heden nog de semi-empirische theorieën van BOYD of KRISHNAMOORTI, die het voordeel hebben een konstante K-waarde op te leveren in het concentratiegebied van 0 tot 0,1 N aan elektrolyt.

II. De theorie van de kinetika van ionenwisselingskolommen, welke aanvankelijk zeer moeilijk voor praktische doeleinden kon aangewend worden (BOYD, THOMAS), is uitgegroeid tot een relatief eenvoudige ontwerptheorie, door het invoeren van nauwkeurig bepaalde dimensieloze parameters (VERMEULEN - HIESTER). De geldigheid van voornoemde theorieën is strikt genomen beperkt tot de ionenwisseling van tracerionen in aanwezigheid van één makrokomponent.

Het ionenwisselingsproces, waarbij meer dan één makrokomponent voorkomt, behoort tot het domein van de niet-lineaire kinetika, dat nog niet voldoende is uitgediept om als ontwerptheorie te kunnen bestempeld worden.

III. De onderhavige studie over ligniet heeft het gebruik van deze natuurlijke ionenwisselaar voor de dekontaminatie van zwak actieve afvalwaters op industriële schaal mogelijk gemaakt.

Het onderzoek van de scheikundige eigenschappen heeft aangetoond, dat ligniet zwak zure funktionele groepen vertoont met een totale capaciteit van 0,58 meq/g, (waarvan ongeveer de helft verzadigd is met Ca^{++} en Fe^{+++}) en dat de stof niet stabiel is in alkalisch midden.

De studie van de binaire ionenevenwichten heeft uitgewezen dat een voorbehandeling, noodzakelijk voor de verwijdering van Ca^{++} en Fe^{+++} , met een Na^+ -oplossing veel gunstiger is dan een zuurvoorbehandeling. Verder is gebleken dat in een Na^+ -oplossing het Sr^* veel beter wordt vastgelegd dan het Cs^* , zodat een scheikundige voorbehandeling van het water, waarbij Cs^* en Ca^{++} verwijderd worden, onontbeerlijk is om een goed rendement van de ionenwisselaar te bekomen.

Het probleem van de ternaire evenwichten, waarbij twee ionen in makroconcentratie voorkomen, werd bestudeerd voor de stelsels NaCaCs^* , KCaCs^* , NaCaSr^* en KCaSr^* . Door het invoeren van empirische ternaire evenwichtskonstanten werden vergelijkingen opgesteld, die toelaten de verdeling van Cs^* en Sr^* in aanwezigheid van Na^+ , K^+ en Ca^{++} op eenvoudige manier te berekenen.

De kinetische eigenschappen van lignietkolommen werden onderzocht met het oog op het bepalen van de dimensieloze parameters S , r en T . Bruikbare formules werden uitgewerkt om de parameters rechtstreeks te berekenen met behulp van de voorhanden chemische en fysische grootheden van het dynamisch adsorptieproces.

- IV. De behandeling van zure, sterk radioactieve vloeistoffen bij middel van ionenwisselingsprocessen is slechts economisch mogelijk indien de uitwisselaar zuur- en stralingsbestendig is. Om de mogelijkheden van het gebruik van zirkonylfosfaat als ionenwisselaar voor deze doeleinden te onderzoeken, werden de structuur en de eigenschappen aan een chemisch en fysisch onderzoek onderworpen.

Het zirkonylfosfaat heeft een ketenstructuur, waarvan een eenheidsschakel gevormd wordt uit 3 Zr-atomen verbonden door O-bruggen en 5 fosfaatgroepen waarvan er 4, één uitwisselbaar waterstofion bezitten in zure en neutrale oplossing. Het moleculair gewicht bedraagt 878 (rekening houdend met 3 molekulen koördinatief gebonden water) en de totale uitwisselingscapaciteit belooft 4,5 meq/g.

De studie van de ionenevenwichten met tracercomponenten heeft aangetoond dat Cs^* in zuur midden selektief op zirkonylfosfaat kan vastgelegd worden. Door tegenstroomelutie met 6N HNO_3 bij verhoogde temperatuur wordt het volume eluaat, dat al het gefixeerd Cs^* bevat, tot een minimum herleid. Alleen Ru^{106} (als anionisch complex gebonden) blijkt nog in het eluaat aanwezig te zijn, doch dit element kan door verdamping worden verwijderd.

Het onderzoek van de evenwichten van enkele tracer-ionen op zirkonylfosfaat met Na^+ verzadigd wijzen op een zeer grote affiniteit van Sr^* voor de funktionele groepen.

De affiniteit van NH_4^+ voor zirkonylfosfaat is betrekkelijk groot terwijl het H^+ niet het sterkst gebonden kation is; deze beide vaststellingen pleiten voor de hypotese dat een lichte afwijking te bespeuren valt ten opzichte van de klassieke affiniteitsreeks voor zwakzure ionenwisselaars. De makro-ionenevenwichten tussen H^+ en de Na^+ -, K^+ -, Ca^{++} - en Sr^{++} -ionen laten toe te besluiten dat een scheiding van twee naburige kationen b.v. Na^+ - K^+ en Ca^{++} - Sr^{++} mogelijk is.

Ten slotte dient vermeld dat de berekening van de thermodynamische evenwichtskonstante en van de aktiviteitskoëfficiënten van de ionen in de resinaatfase niet kon uitgevoerd worden wegens moeilijkheden van experimentele en theoretische aard.

- V. De studie van de migratie van radioisotopen in de bodem vereist deze van de vertikale migratie tot aan de grondwatertafel en deze van de horizontale migratie in de grondwaterzone.

Een berekeningsmethode, aangevuld door een grafische voorstellingswijze, werd uitgewerkt voor het bepalen van de penetratiediepte van radioisotopen in de horizon ten boven het grondwater. Hiermee is het mogelijk het kontaminatiegevaar te schatten bij een ongeval in inrichtingen, waarbij radioactieve vloeistoffen vrij in de natuur kunnen terechtkomen.

Door de bepaling in het laboratorium van de distributiekoefficiënten en de verzadigingscurven van de bijzonderste splitsingsprodukten in het onderzochte bodem-

materiaal kan men de relatieve snelheid berekenen van een radioactief kationenfront t.o.v. de waterstroming ; dit laat in principie toe de minimumafstand uit te maken tussen een stapelplaats voor radioactieve afvalstoffen en de dichtste waterverbruiker .

* * *

REFERENCES

- [1] ACERBO S.N., SCHUBERT W.J., NORD F.F. :
J. Am. Chem. Soc. 80, p.1990, (1958).
- [2] AMPHLETT C.B., Mc DONALD L.A., REDMAN M.J. :
J. Inorg. Nucl. Chem. 6, p.220 and 237, (1958).
- [3] AMPHLETT C.B., Mc DONALD L.A., BURGEN T.S., MAYNARD J.C. :
J. Inorg. Nucl. Chem. 10, p.69, (1959).
- [4] AMPHLETT C.B. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 15/P/271
(1958)
- [5] ANDERSON P.J. :
AERE M/R 2194.
- [6] ARGERSINGER W.J., DAVIDSON A.W., BONNER O.D. :
Trans. Kansas Acad. Sci 53, p.404, (1950).
EKEDAHN E., HÖGFELDT E., SILLEN L.G. :
Acta Chem. Scand. 4, p.556, (1950).
- [7] BAETSLE L.H., DEJONGHE P. :
SCK rapport n° R.1563 (1959).
- [8] BAETSLE L. :
Disposal of radioactive wastes, IAEA Conf. Proc. Monaco 1, p.181 (1960).
- [9] BAETSLE L. :
Disposal of radioactive wastes, IAEA Conf. Proc. Monaco 1, p.298 (1960).
- [10] BAETSLE L., PELSMAEKERS J. :
J. Inorg. Nucl. Chem. (in press.).
- [11] BARRER R.M. :
Proc. Roy. Soc., April 1958, p.99-112.

- [12] BAUMANN W.C., EICHHORN J. :
J. Am. Chem. Soc. 69, p.2830 (1947) .
- [13] BAUMANN E., ARGERSINGER W.J. :
J. Chem. Soc. 78, p.1130, (1956) .
- [14] BEATON R.H., FURMAS C.C. :
Ind. Eng. Chem. 33, p.1501, (1941) .
- [15] BEATON R.H. et al. :
USAEC report, CN 633, April 1943 (declassified 1957) .
- [16] BIEBER H., STEIDLER F.E., SELKE W.A. :
Chem. Eng. Progr. Symp., n° 14, p.50, (1954) .
- [17] BLUMENTHAL W.B. :
Ind. Eng. Chem. 46, p.528-39, (1954) .
- [18] BLUMENTHAL W.B. :
"The Chemical behaviour of zirconium"
D. Van Nostrand C°, Princeton N.J. (1958) .
- [19] BOYD G., SCHUBERT J., ADAMSON A.W. :
J. Am. Chem. Soc. 69, p.2819, (1947) .
- [20] BOYD G.E., ADAMSON A.W., MEYERS L.S. :
J. Am. Chem. Soc. 69, p.2836, (1947) .
- [21] BOYD G.E., MEYERS L.S., ADAMSON A.W. :
J. Am. Chem. Soc. 69, p.2849, (1947) .
- [22] BRINKLEY S.R., BRINKLEY R.F. :
Applied Phys. 18, p.582, (1948) .
- [23] BROWN R.E., PEARCE D.W., HORTON J.H., PATTERSON C.M. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva P/1767 (1958) .

- [24] BUCHWALD H., THISTLEWAITE W.P. :
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, n°4, p.341, (1958).
- [25] CHILTON T.H., COLBURN A.R. :
Ind. Eng. Chem. 27, p.255, (1935).
- [26] CHI TIEN, THODOS G. :
Am. Inst. Chem. Engrs. J. 5, n°3, p.373, (1959).
- [27] COHEN P. :
CEN Saclay, Mondelinge mededeling.
- [28] CRUICKSHANK E.H., MEARES P. :
Trans. Faraday Soc. 53, n°10, p.1289, (1957).
- [29] DEBYE P., HUCKEL E. :
Physik. Z., 24, p.185, (1923) - ibid 24, p.305 (1923).
- [30] DEBYE P., FALKENHAGEN :
Physik. Z., 29, p.121, 401 (1928).
- [31] DEJONGHE P., BAETSLE L., MOSSELMANS G. :
Intl. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 15/P/1676
(1958).
- [32] DEJONGHE P., BAETSLE L. :
VI Rassegna Internazionale Elettronica e Nucleare, p.327, juni 1959.
- [33] DEJONGHE P., VAN DE VOORDE N., D'HONT M. :
SCK rapport Blg 13 / R.1406.
- [34] DEJONGHE P. :
Doktorale tesis Rijkslandbouwhogeschool Gent - Maart 1960.
- [35] de LAGUNA W., COWSER K.E., PARKER F.L. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva P/235!
(1958).

- [36] DRANOFF J., LAPIDUS L. :
Ind. Eng. Chem. 49, n° 8, p.1297, (1958) .
- [37] DRANOFF J., LAPIDUS L. :
Ind. Eng. Chem. 50, p.1648, (1959) .
- [38] DREW T., HOOPER J. :
Advances in Chemical Engineering, Academic Press N.Y. (1958) Vol. II.
- [39] ERLEBACH W.E., DURHAM R.W. :
Nucl. Sc. & Eng. Conf. Philadelphia - March 1957 .
- [40] FREDRIKSSON L., ERIKSSON B., RASUMSON B., GHANE B., EDVARSON K., LÖW K. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva P/177 (1958).
- [41] FURNAS C.C. :
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. J. 24, p.142, (1930) .
- [42] GAINES G.L., THOMAS H.C. :
J. Chem. Phys. 21, n°4, p.714 (1953) .
- [43] GAL Y., GAL O. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 15/P/468
(1958) .
- [44] GILLET A. :
Chimie et Industrie 76, n°4, p.727-45, (1956) .
- [45] GLUECKAUF E. :
Proc. Roy. Soc. A. 214, p.207, (1952) .
- [46] GLUECKAUF E. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 8/P/398
(1955) .
- [47] GOLDSTEIN S. :
Proc. Roy. Soc. A. 219, p.151,171, (1953) - parts I & II .

- [48] GOLDSTEIN S., MURRAY J.D. :
Proc. Roy. Soc. A. 252, p.334,348,360, (1959) - Parts III, IV, V.
- [49] GREGOR H.P. :
J. Am. Chem. Soc. 73, p.642, (1951).
- [50] GUGGENHEIM E.A. :
Proc. Roy. Soc. A. 183, p.203-213, (1944).
- [51] GUGGENHEIM E.A. :
"Thermodynamics"
North Holland Publ. C° - Amsterdam, (1957).
- [52] HARNED H.S., OWEN B.B. :
"The physical Chemistry of electrolytic Solutions"
Reinhold Publ. C°. N.Y. 2nd ed., (1958).
- [53] HATCH L.P., REGAN W.H. :
Intl. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 8/P/553
(1955).
- [54] HATCH L.P. :
VI Rassegna Internazionale Elettronica e Nucleare Giugno 1959, p.303-323.
- [55] HEALY T.V., PUMMERY F.C. :
AERE R.3116 (1959).
- [56] HEALY T.V., DAVIES B.L. :
AERE R.3117 (1959).
- [56] HEALY T.V., DAVIES B.L. :
bis
AERE C/R 2528, 2577, 2594 en AERE R.2968, 2969.
- [57] HIESTER N.K., VERMEULEN Th. :
Chem. Eng. Prog. 48, n° 10, p.505-516, (1952).
- [58] HOOGMAN C.D. :
"Handbook of Chemistry and Physics"
Chem. Rubber C° Cleveland Ohio - 40th ed. - p.1500, (1959).

- [59] JOHNSON J.S., KRAUS K.A. :
J. Am. Chem. Soc. 78, p.3937, (1956).
- [60] KAUFMAN W.J. :
Persoonlijke mededeling. (1958).
- [61] KIELLAND J. :
J. Soc. Chem. Ind. 54, 232 T (1935).
- [62] KLETCHKOVSKY V.M., SAKOLOVA L.N., TSELITCHEVA G.N. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva P/2310
(1958).
- [63] KRAUS K.A., PHILLIPS H.O. :
J. Am. Chem. Soc. 78, p.694, (1956).
- [64] KRAUS K.A., PHILLIPS H.O., CARLSON T.A., JOHNSON J.S. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 15/P/1832
(1958).
- [65] KRIEGER H.L., KAHN B., STRAUB C.P. :
USAEC report, ORNL - 1966, (1955).
- [66] KRISHNAMOORTI C., DAVIS L.E., OVERSTREET R. :
Science 108, p.439-440, (1948).
- [67] KRISHNAMOORTI C., OVERSTREET R. :
Soil. Sci. 68, n° 4, p.307-315, (1949).
- [68] KRISHNAMOORTI C., OVERSTREET R. :
Soil. Sci. 69, p.41-53, (1949).
- [69] KUNIN R. :
"Ion Exchange Resins"
John Wiley & Sons N.Y., 2^d ed., (1958).
- [70] LEWIS G.N., RANDALL M.
"Thermodynamics and the free energy of Chemical substances"
Mc.Graw-Hill Book Co - N.Y., (1923).

- [71] MATTSON A. :
Soil. Sci. 28, p.179-220, (1947).
- [72] MAWSON C.A., RUSSEL A.E. :
Disposal of Radioactive Wastes, Monaco, Conf. Proc. 1, p.362, (1960).
- [73] MC VAY T.N., HAMMER R.L., HAYDON M.P. :
Sanitary Eng. Conf., Cincinnati Ohio.
USAEC report TID 7517 (1955).
- [74] MEYERS G.E., BOYD G.E. :
J. Phys. Chem. 60, p.521-9, (1956).
- [75] MOORE R.L., BURNS R.E. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 15/P/1768
(1958).
- [76] NACHOD F.C. :
"Ion Exchange Theory and Application"
Academic Press N.Y. (1949) - Hoofdstuk I door H.F. Walton, p.10.
- [77] NEWTON T.D. :
Atomic Energy of Canada Ltd., Report, AECL n°909, CRT 866, (1959).
- [78] O'CONNOR D.J. :
AERE C/M 230, (1955) - AERE C/R 1767, (1956).
- [79] ONSAGER L. :
Physik. Z. 28, p.277, (1927).
- [80] OPLER A., HIESTER N.K. :
"Tables for Predicting the Performance of Fixed Bed Ion Exchange"
Stanford Research Institute (1954).
- [81] ORCUTT R.G., KAUFMAN W.J., KLEIN G. :
Sanitary engineering research laboratory, Univ. Calif. Progress
Report n°2, (1956).

- [82] RAGGENBASS A., QUESNEY M., FRADIN J., DUFRENE J. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 15/P/1179
(1958).
- [83] RODGER W.A., FINEMAN P. :
Symposium on Chemical Processing of irradiated fuels, Brussels May
1957 ; USAEC report TID 7534, Vol. 1, p.407-454.
- [84] RUSSEL E.R., ADAMSON A.W., SCHUBERT J., BOYD C.F. :
USAEC report CN 508, March 1943; (declassified 1957).
- [85] SHIMAZONO H., SCHUBERT W.J., NORD F.F. :
J. Am. Chem. Soc. 80, p.1992, (1958).
- [86] SMIT J. VAN R., ROBB W., JACOBS J.J. :
Nucleonics 17, n°9, p.116, (1959).
- [87] STACH H., TEICHMULLER M. :
Brennstof Chem. 34, n°17, p.275 en n°21, p.333, (1953).
- [88] SWOPE H.G. :
Ind. Eng. Chem. 47, p.78-83, (1955).
- [89] TERRES E. :
Brennstof Chem. 33, n°1, (1952).
- [90] THOMAS H.C. :
J. Am. Chem. Soc. 66, p.1664, (1944).
- [91] THOMAS H.C. :
N.Y. Acad. Sci. 49, p.161, (1948)
- zie ook*
- NACHOD F.C. :
"Ion Exchange Theory and Application"
Academic Press Inc. Publishers N.Y. - Hoofdstuk II (1949).

- [92] VANSELOW A.P. :
Soil. Sci. 33, p.95, (1932) .
- [93] VERMEULEN Th., HIESTER N.K. :
Ind. Eng. Chem. 44, n° 3, p.636, (1952) .
- [94] VERMEULEN Th., HIESTER N.K. :
J. Chem. Phys. 22, p.96 (1954) .
- [95] WATSON L.C., DURHAM R.W., ERLEBACH W.E., RAE H.K. :
Intl. Conf. for the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 15 P/195
(1958) .
- [96] WATSON L.C., AIKIN A.M., BANCROFT A.R. :
I.A.E.A. Conf. Proc. Monaco 1, p.373, (1960) .

* * *

LIJST VAN BIJZONDERE SYMBOLEN.

A.

A_{x-} : Anionen A, die gevormd worden bij dissociatie van het elektrolyt $C_{x+} A_{x-}$.

ASTM : mesh : Amerikaanse standaardmaat gebruikt in gekalibreerde zeven
(American Society for Testing Materials) .

C.

C_{x+} : Kationen C, die gevormd worden bij dissociatie van het elektrolyt $C_{x+} A_{x-}$.

C_{Aa+} , C_{Bb+} : Concentratie van het ion A of B in meq/ml .

C_0 : Totale concentratie van een oplossing in meq/ml .

G.

\bar{G} , \bar{G}_i : Partiële molaire-vrije-enthalpie van een elektrolyt in oplossing, zie
vergelijkingen (15) en (20 bis) .

\bar{G}^0 , \bar{G}_i^0 : Partiële molaire-vrije-enthalpie van een elektrolyt in oplossing voor
een standaardtoestand, zie vergelijkingen (15) en (20 bis) .

\bar{G}_{AX} \bar{G}_{BX} : Partiële molaire-vrije-enthalpie van de elektrolyten AX en BX in op-
lossing (I) en in de resinaatfaze (II) [zie vergelijking (28) en (29)] .

\bar{G}_{Aa+} , \bar{G}_{Bb+} , \bar{G}_{Xx-} : Partiële molaire-vrije enthalpie van de ionen A^{a+} , B^{b+} en
 X^{x-} in oplossing (I) en in de ionenwisselaar (II) zie verge-
lijkingen (29) tot (32) en (34) .

I.

I_0 : Bessel-functie van de nulde orde - zie vergelijking (71) .

J.

J : Furnas' functie, waarvan de licht gewijzigde vorm getabelleerd werd door
Brinkley .

K.

- K_S : Selektiviteitskonstante gedefinieerd door de vergelijking - (11) .
- K_d : Verdelingscoëfficiënt van een komponent tussen een ionenwisselaar en de omgevende oplossing, zie vergelijking (90) .
- $K_{III} K'_{III}$: Empirische konstanten voor ternaire stelsels .

M.

- M_{\pm} : Gemiddelde ionische molaire concentratie van een komponent in oplossing .
- M-G : Molekulaair gewicht .
- $M_{A^{a+}}, M_{B^{b+}}, M_{X^{x+}}$ (of vereenvoudigd tot M_A, M_B, M_X) : Molaire concentratie van de ionen A^{x+} en B^{b+} en X^{x+} in oplossing . De valentie van de ionen is telkens aangeduid wanneer verwarring mogelijk is .
- $(M_{A^{a+}})_{II} (M_{B^{b+}})_{II}$: Molaire resinaatconcentratie van de op de ionenwisselaar vastgelegde componenten A^{a+} of B^{b+} .
- $M_A + M_{B^+}$: Molaire concentratie van de ionen A en B, beschouwd als eenwaardige positieve kationen (hoofdstuk II) .
- M_O : Totale molaire concentratie van een oplossing .
- M_{AO} : Molaire concentratie van het ion A bij het aanvangen van een reactie .

N.

- N_A, N_B, N_X : Respektieve concentraties van de ionen A, B en X in een hoeveelheid hars welke één milli-ekwivalent uitwisselingskapaciteit vertegenwoordigt . Zie vergelijking (42 bis) .
- $N(Q)$: Evenwichtssamenstelling van een hars uitgaande van een ionenvorm A of B in aanwezigheid van een oplossing welke B of A ionen bevat ,
Zie vergelijkingen (50) en (51) .
- $N(a), N(b)$: Molaire resinaatconcentratie van een ionenwisselaar, waarvan alle uitwisselende funkties in dezelfde ionenvorm A of B staan .
Zie vergelijkingen (50) en (51) .

N_{AR}, N_{BR} : Molaire resinaatkonzentratie van de, op de ionenwisselaar vastgelegde, componenten A of B. Heeft dezelfde betekenis als de symbolen $(M_{Aa+})_{II}$ $(M_{Bb+})_{II}$ doch werd ter vereenvoudiging ingevoerd.

N_T : Totale molaire resinaatkonzentratie van een hars, dat meerdere gefixeerde ionen bevat.

N_{ARev}, N_{BRev} : Molaire resinaatkonzentratie van een hars, dat een of meerdere vastgelegde ionen kan bevatten en in evenwicht is met de verzadigingsoplossing.

Q.

Q : Totale uitwisselingscapaciteit van een hars in meq/g.

Q_{tracer} : Totale beschikbare "tracer"-capaciteit in $\mu\text{c/g}$ of arbitraire eenheden.

Q_{∞} : Totale theoretische uitwisselingscapaciteit, welke bekomen wordt na een evenwichtstijd t_{∞} .

R.

R^- : Resinaatanionenconcentratie in mol/g of meq/g.

R : Gaskonstante in de vergelijkingen (14) (20) (20 bis) (24) (33) (34) (43) (44) (hoofdstuk I).

R : Volumetrische doorstroomsnelheid cm^3/min (zie hoofdstuk II) in vergelijkingen (61) (62) (67) (73) (74) (75) en verder in de volgende hoofdstukken.

R_b : Schijnbare dichtheid in g/cm^3 , zie vergelijking (88).

R_{aA}, R_{bB}, RA, RB : Resinaatverbindingen tussen de ionen A^{a+} (of A^+) en B^{b+} (of B^+).

V.

V : Volume verzadigingsoplossing in cm^3 .

V_{sat} : Volume nodig om een bedvolume harste verzadigen.

X.

X_{\pm} : Gemiddelde molfractie van een komponent .

a.

$a_{HCl}^R, a_H^R, a_{Cl}^R, a_{Na}^R, a_{Cl}^R$: Aktiviteit van de elektrolyten en hun dissociatie-
produkten in de resinaatfaze .

$a_{HCl}^S, a_{Cl}^S, a_H^S, a_{Na}^S, a_{Cl}^S$: Aktiviteit van de elektrolyten en hun dissociatie-
produkten in de oplossing .

a_i : Aktiviteit van het elektrolyt i in oplossing, zie vergelijking (14) .

a_s : Aktiviteit van het solvent s ; zie vergelijking (45) .

a_{\pm} : Algemene voorstelling van de gemiddelde aktiviteit van de elektrolyten,
of hun dissociatieprodukten, in oplossing .

a_{\pm}^x : Gemiddelde aktiviteit van de elektrolyten, die dissociëren in x ionen
($x = x_+ + x_-$) .

$a_{M\pm}$: Gemiddelde molaire aktiviteit van een elektrolyt in oplossing .

$a_{X\pm}$: Gemiddelde aktiviteit van de molfractie x van een bepaald elektrolyt in
oplossing .

(a) : Standaardtoestand van een ionenwisselaar, welke volledig verzadigd is aan
het komponent A ; zie vergelijkingen (50) en (52) .

a_F : Oppervlak van de vloeistoffen rond de ionenwisselaar waarin de filmdif-
fusie plaatsgrijpt ; zie vergelijking (79) (84) en (84 bis) .

a_p : Kontaktoppervlak tussen de ionenwisselaar en de vloeistof, dat bepalend
is voor de partikeldiffusie ; zie vergelijkingen (82) (83) en (85) .

b.

(b) : Standaardtoestand van een ionenwisselaar, welke volledig verzadigd is aan
het komponent B ; zie vergelijkingen (51) en (52) .

c.

c : Koncentratie van een elektrolyt in meq/g .

$c_{Cl}^R, c_H^R, c_{Na}^R$: Molaire concentratie van Cl^- , H^+ of Na^+ in de resinaatfaze .

$c_{Cl}^S, c_H^S, c_{Na}^S$: Molaire concentratie van Cl^- , H^+ of Na^+ in de oplossing .

d.

d_w : Werkelijke dichtheid van een hars ; zie vergelijking (88) .

f.

f_e : Poriënfractie van een ionenwisselaarsbed (dimensieloze faktor) ;
zie vergelijking (88) .

g.

g : Gewicht ionenwisselaar in gram .

k.

k_{kin} : "Overall"-reaktiesnelheidskonstante van een reaktie tussen een component
in oplossing en op de ionenwisselaar gedefinieerd door de vergelijking
(86) .

$(k_F)_A, (k_F)_B$: Reaktiesnelheidscoëfficiënten voor filmdiffusie van de component
A en B ; zie vergelijkingen (79) (81) (84) en (84 bis) .

k_p : Reaktiesnelheidscoëfficiënt voor partikeldiffusie ; zie vergelijkingen
(82) (83) en (85) .

n.

$n_{A^+}, n_{B^+}, n_{X^-}$: Aantal mols van de componenten A, B en X in een ekwivalent
gewicht van de resinaatfaze .

n_s : Aantal mols solvent in één ekwivalent gewicht van de resinaatfaze .

q.

q : Aantal milli-ekwivalent, per gram hars van een bepaald komponent aangeduid in subscript b.v. $q_{A^{a+}}$, $q_{B^{b+}}$, q_{Ca} , q_{Na} .

q_{Sr^*} q_{Cs^*} : Hoeveelheid Sr^* en Cs^* vastgelegd per gram hars, uitgedrukt in μ c/g of in arbitraire eenheden.

r.

r : Evenwichtsparameter, een dimensieloze eenheid welke algemeen gedefinieerd wordt door het reciproke van de evenwichtskonstante ofwel gegeven door de uitdrukking (112).

r_0 : Straal van een sferisch harspartikel in cm.

x.

x_+ , x_- : Aantal kat- of anionen, welke bij dissociatie een elektrolyt, C_{x+} A_{x-} kunnen tot stand komen.

x : Totaal aantal ionen ($= x_+ + x_-$), waarin een elektrolyt kan dissociëren.

Y.

Y_{HCl}^R Y_H^R Y_{Cl}^R Y_{Na}^R : Aktiviteitskoëfficiënt van de, in subscript, aangeduide elektrolyten of dissociatieprodukten in de resinaatfaze ; zie vergelijkingen (1) tot (6).

Y_{HCl}^S Y_H^S Y_{Cl}^S Y_{Na}^S : Aktiviteitskoëfficiënt van de, in subscript, aangeduide elektrolyten of dissociatieprodukten in de vloeistoffaze ; zie vergelijkingen (1) tot (6).

Y_{\pm} : Algemene aanduiding van de gemiddelde aktiviteitskoëfficiënt, gedefinieerd door vergelijking (22).

$\gamma_+^{x-} \gamma_-^{x-}$: Virtuele aktiviteitsfactoren van de dissociatieprodukten C_{x+} en A_{x-} in oplossing ; zie vergelijkingen (16) (20) en (22) .

$\gamma_{AR} \gamma_{BR}$: Empirische aktiviteitskoefficienten van de resinaatverbindingen AR en BR .

$\gamma_{\pm AX} \gamma_{\pm BX}$: Gemiddelde aktiviteitskoefficienten van de elektrolyten AX en BX in oplossing .

$\gamma_{A^{a+}} \gamma_{B^{b+}} \gamma_{X^{x-}}$: Virtuele aktiviteitskoefficienten van de ionen A^{a+} B^{b+} en X^{x-} in oplossing ; zie vergelijkingen (44) (29 bis) (49) .

$\gamma_{\pm m}$: Gemiddelde aktiviteitskoefficient van een elektrolyt in een oplossing, welke andere elektrolyten bevat ; zie vergelijking (26) .

λ .

λ : Koncentratieverhouding tussen influent en effluent van een kolom voor een bepaald komponent .

μ .

μ_i : Chemische potentiaal van een elektrolyt i in oplossing .

μ_i^0 : Chemische potentiaal van een elektrolyt i in oplossing voor een bepaalde standaardtoestand .

π .

π : Functie, welke de aktiviteitskoefficient van een komponent in de resinaat-faze voorstelt ; zie vergelijkingen (34) en (35) .

φ .

$\varphi (AV, BV_x)$: Bepaalde integraal welke kan berekend worden met de asymptotische expansieformule van Onsager .

ω .

ω : Koncentratieverhouding in het resinaat tussen de aktuele en de maximale konzentratie .

RIJKSLANDBOUWHOGESCHOOL
BIBLIOTHEEK
Compure, 235
— GENT —

