

# ПРИБЛИЖЁННОЕ ТОЛКОВАНИЕ КРИВЫХ ПРОСКОКА ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ИОННОГО ОБМЕНА НА ЦЕОЛИТАХ I.

Д. Патцаи, В. Тот

Кафедра Химической Технологии  
Будапештского Технического Университета

Поступило: 13. июн. 1987 г.

Представлено: проф. д-р. И. Себени

## Abstract

Physico-chemical characteristics and  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  ion exchange properties of Hungarian mordenite and clinoptilolite tuffs have been determined. Both ion exchanger exhibited the following selectivity order:  $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ . The ion exchange rate controlling mechanism for both zeolites was micropore diffusion.

## Введение

Об ионном обмене цезия и стронция на цеолитах Северной Венгрии мы уже сообщили ранее [1, 2, 3]. В этой серии, в данной первой части мы публикуем результаты дальнейшего изучения процесса ионного обмена цеолитов морденита и клиноптилолита в аммониевых формах в заполненных колонках, а во второй части — результаты приближённого толкования кривых проскока двухкомпонентного ионного обмена.

На основе такого толкования кривых проскока удаётся планировать ионообменные колонки различных размеров, работающих в разных условиях. На практике ионного обмена кривые проскока характеризуются безразмерными параметрами, составленными из параметров, влияющих на вид и наклон кривой проскока [4]. Ход кривой проскока — в изотермических условиях — определяют три основных характеристик:

- кинетика ионного обмена;
- равновесие ионного обмена;
- материальный баланс колонки.

Общее решение связей между этими характеристиками даёт описание кривой проскока.

*Скорость ионного обмена* характеризуется уравнением скорости самого медленного процесса обмена. В зависимости от того, где возникает такой процесс — в жидкостной плёнке, окружающей частицу

ионообменника, в порах частицы или внутри частицы — мы говорим о контроле скорости пленочной диффузии, поровой диффузии или внутричастичной диффузии. У цеолитов поровую диффузию называют макропоровой, а внутривчастичную-микропоровую диффузией. Скорость ионного обмена общераст-пространено характеризовать дифференциальным уравнением [5]:

$$\rho_B \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} = k \cdot a \cdot G(X, Y), \quad (1)$$

где

$X, Y$  — доли концентрации иона в растворе и в ионообменнике;

$k$  — коэффициент массопередачи диффузионным путём (м/с);

$a$  — удельная поверхность между фазами (м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>);

$\rho_B$  — плотность насадки (кг/м<sup>3</sup>);

$G(X, Y)$  — движущая сила ионного обмена.

Подставляя движущую силу отдельных диффузионных процессов получим выражение для скорости ионного обмена.

*Равновесие ионного обмена* характеризуется формулами, описывающими изотерму равновесия. Известная формула равновесия на основе действующих масс хорошо опишет равновесие ионного обмена. Так, например при обмене одновалентных катионов  $A$  и  $B$ :

$$K_{AB} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A}, \quad (2)$$

где

$K_{AB}$  — констант селективности ионного обмена;

$Y_A, Y_B$  — доли концентрации ионов  $A$  и  $B$  в фазе ионита;

$X_A, X_B$  — доли концентрации ионов  $A$  и  $B$  в растворе.

Обратное значение константа селективности Фермайлен [4] назвал фактором сепарации ( $r$ ) и считал его постоянным при определении кривой проскока двухкомпонентного ионного обмена. (Если значение  $r$  сильно изменилось в данном диапазоне концентрации, взял среднее значение  $\bar{r}$ .)

*Материальный баланс* загрузочной ионообменной колонки чаще всего используют в упрощенном виде, т.е. без турбулентной диффузии. Дифференциальное уравнение для материального баланса колонки на основе рисунка 1 можно написать:

$$F \frac{\partial \bar{X}}{\partial v} = -\varepsilon \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} - \rho_B \frac{\partial \bar{Y}}{\partial t}, \quad (3)$$

где  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$  — среднее значение  $X$  и  $Y$ ,  $v$  — объём насадки [м<sup>3</sup>]. По материальному балансу потерь раствора равна увеличению иона в твёрдой фазе и в порах частицы.

Итак общее решение связей между вышеуказанными характеристиками определяет кривую проскока, т. е. общее решение формул (1), (2) и (3):

$$\bar{X} = f(r, N, T), \quad (4)$$

где

$r$  — безразмерный фактор сепарации;

$N$  — безразмерное число массопередачи или число реакции;

$T$  — безразмерный параметр проскока.

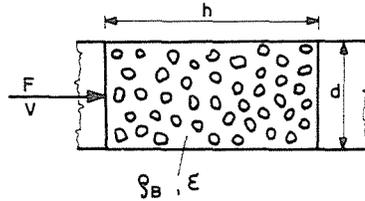


Рис. 1. Схема загрузочной колонки

Обозначения:

$F$  — скорость потока раствора [ $\text{м}^3/\text{с}$ ];

$V$  — объем проточного раствора [ $\text{м}^3$ ];

$\epsilon$  — удельный объем каналов между зернами ионита;

$\rho_B$  — плотность насадки [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ];

$h$  — длина насадки [ $\text{м}$ ];

$d$  — диаметр колонки [ $\text{м}$ ]

Безразмерное число массопередачи ( $N$ ) или реакции ( $N_R$ ) пропорционально коэффициенту массопередачи ( $k$ ), объему насадки ( $v$ ), удельной межфазовой поверхности ( $a$ ) и обратно пропорционально скорости потока раствора ( $F$ ):

$$N = k \cdot a \frac{v}{F}. \quad (5)$$

В зависимости от того, что скорость ионного обмена обуславливается ли диффузией на макропорах, пленках, микропорах или реакцией обмена, применяем чисел макропоровой диффузии ( $N_p$ ), пленочной диффузии ( $N_f$ ), микропоровой диффузии ( $N_m$ ) или реакции ( $N_R$ ).

Безразмерный параметр проскока ( $T$ ) отражает долю объема раствора, необходимого для насыщения загрузки:

$$T = \frac{V - v\epsilon}{K_d v}, \quad (6)$$

где

$K_d$  — безразмерный коэффициент распределения:

$$K_d = \frac{Q}{C_0 \rho_B}, \text{ откуда}$$

$C_0$  — суммарная концентрация ионов в растворе (моль/л);

$Q$  — полная весовая ёмкость ионообменника (моль/кг).

Таким образом безразмерный параметр проскока не что иное, как отношение скорректированного объёма раствора, протекаемого через насадку к объёму, необходимому для насыщения загрузки. Итак насыщение колонки достигается при  $T=1$ .

Вид кривой проскока в основном зависит от трёх видов равновесия:

а) При «выгодном» равновесии ( $r < 1$ ), при соответствующей длине колонки, получим фронт с постоянной крутизной, то есть крутизна не зависит от длины колонки. В таких условиях материальный баланс колонки (уравнение 3) упрощается:

$$\bar{X} = \bar{Y}. \quad (7)$$

Решить уравнения (1), (2) и (7) явным методом удаётся только при контроле скорости диффузии в жидкостной плёнке. При контроле макро- и микропоровой диффузии и смешанной диффузии, эти уравнения могут решены только приближённым численным методом. Часто, чтобы избежать длительных вычислений, применяют приближённые уравнения скорости ионного обмена.

б) При линейном равновесии ( $r = 1$ ) кривая проскока характеризуется функцией  $J$  [4] и приближёнными уравнениями этой функции с помощью функции ошибок. (Функция  $J$  играет важную роль и хорошо известна в теплопередаче.)

в) При «невыгодном» равновесии ( $r > 1$ ) кривая проскока описывается совместным численным решением уравнений (1), (2) и (3) и приближённо с помощью уравнений Вальтера [4] и Розена [6].

### Изучение кинетики и равновесия ионного обмена на цеолитах

Исследовали ионный обмен цезия из разбавленного раствора хлористого цезия с концентрацией 0.0015 моль/л на мордените и клиноптилолите. Обе цеолиты находились в аммиачной форме. Ионный обмен происходил в загрузочных колонках. Схемы опытов описаны в работах, опубликованных ранее [1, 2, 3]. В первых сериях опытов определили все нужные характеристики для толкования кривой проскока.

а) Среди таких характеристик определили коэффициенты диффузии ( $D$ ) иона цезия. Коэффициент пленочной диффузии ( $D_f$ ) иона цезия получили из литературы [4], а коэффициент макропоровой диффузии ( $D_p$ ) вычислили на основе  $D_f$  и внутренней порозности ( $\kappa$ ) с помощью формулы Велера [4]. Коэффициент микропоровой диффузии ( $D_m$ ) определили на основе кривой скорости обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ , измеренной нами.

Известно, что у цеолитов коэффициент микропоровой диффузии сильно зависит от концентрации раствора. Исключения составляют лишь разбавленные растворы. Так как в наших опытах применялись разбавленные растворы, коэффициент  $D_m$  мы считали независимым от концентрации. Коэффициент микропоровой диффузии вычисляли на основе кривой скорости обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  с использованием формул, сообщенных в работах Рао и других авторов [8, 9]. Для определения кривой скорости обмена использовали аппаратуру, изображенную на рисунке 2. Измерение проводили следующим образом: Раствор хлористого цезия, меченного радиоизотопом цезий-131, с объёмом 100 мл перемешивали в термостатированной водяной бане и с помощью циркуляционного насоса, со скоростью 50 мл/мин подали в измерительную трубку, окружающую сцинтиляционный счётчик. После достижения постоянной температуры, измеряли активность раствора. Результаты напечатались на бумажную ленту.

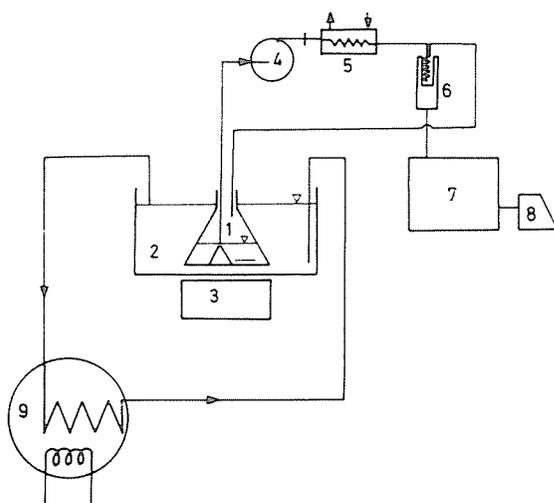


Рис. 2. Аппаратура для определения кривой скорости

1. Кольба из полиэтилена; 2. Водяная баня; 3. Магнитная мешалка; 4. Лабораторный насос; 5. Холодильник; 6. Сцинтиляционный детектор; 7. Счётчик; 8. Печатающее устройство; 9. Термостат

После достижения постоянства измеренный начали собственно снятия кривой скорости. Для этого в раствор подавали 0.2 г аммониевый морденит или клиноптилолит с размером частиц 0.63—0.32 мм. Во избежание всасывания частиц цеолита в систему использовали потрубок большого диаметра, наполненный стеклянным волокном. Длительность опытов составляла 6 часов. Измерения во всех случаях проводили при температурах 25, 50 и 75 °С. Для определения коэффициента микропоровой диффузии ( $D_m$ ) применяли следующие выражения:

— Для начальной части кривой:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{R_m} \sqrt{\frac{\bar{D}_m t}{\pi}}, \quad (8)$$

— Для конечной части кривой:

$$\log\left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \log\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 \bar{D}_m \cdot t}{R_m^2} \log e, \quad (9)$$

где

$Q_t, Q_\infty$  — объёмная ёмкость ионообменника во времени  $t$  и  $\infty$  [моль/кг];

$\bar{D}_m$  — средний коэффициент микропоровой диффузии [м<sup>2</sup>/с];

$R_m$  — радиус цеолитовых кристаллов [м].

На основе угла наклона начальной (рис. 3—4) и конечной (рис. 5—6) полученных кривых вычисляли собственно коэффициенты микропоро-

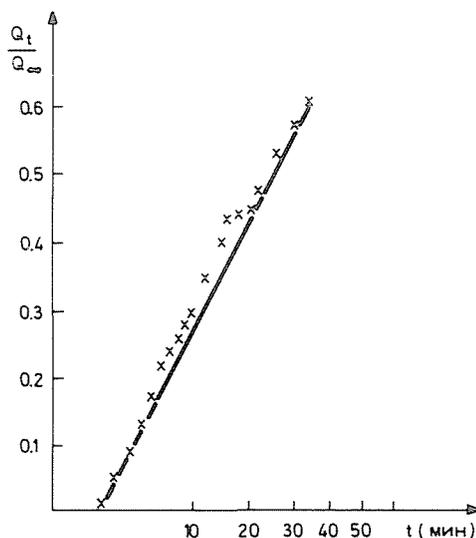


Рис. 3. Начальная часть кривой скорости ионного обмена на мордените, при 25 °С

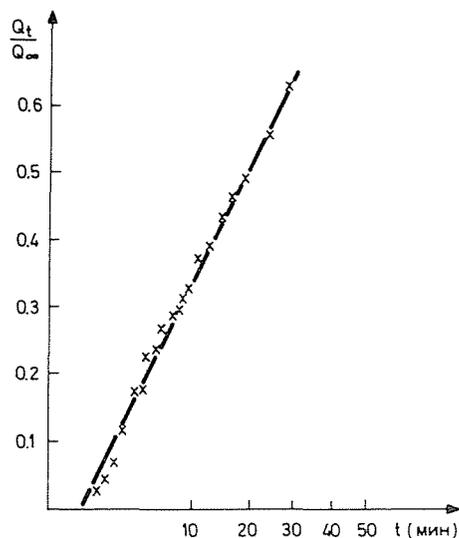


Рис. 4. Начальная часть кривой скорости ионного обмена на клиноптилолите, при 25 °С

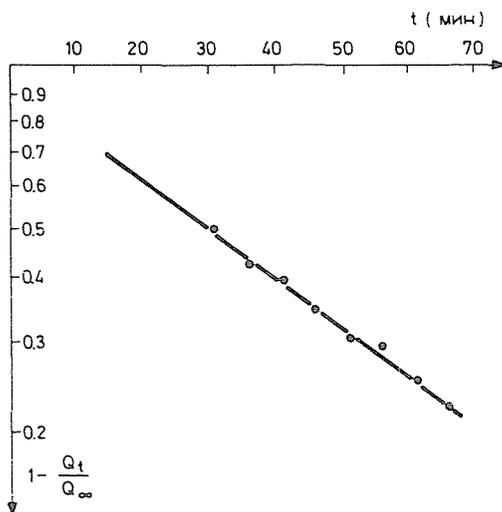


Рис. 5. Конечная часть кривой скорости ионного обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  на мордените, при 25 °С

вой диффузии. Из-за разных размеров кристаллов цеолита вместо  $\bar{D}_m$  определяли значения  $\bar{D}_m/R_m^2$ . Результаты приведены в таблице 1. Из этих данных видно, что скорость ионного обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  в данной области концентрации в случае морденита не зависит от температуры, однако для клиноптилолита такая зависимость наблюдается. Значения

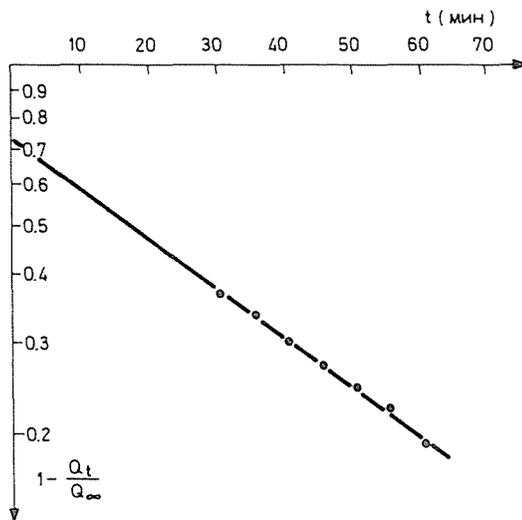


Рис. 6. Конечная часть кривой скорости ионного обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  на клиноптилолите, при 25 °С

Таблица 1

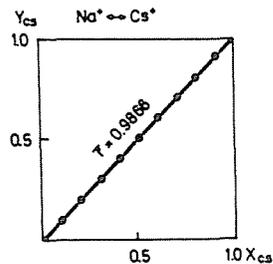
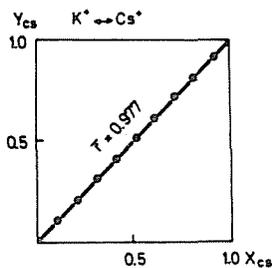
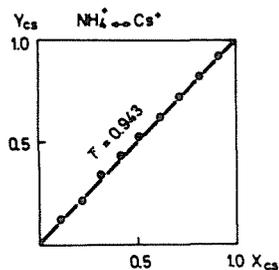
Значения  $\bar{D}_m/R_m^2$ , определённых на основе кривых скорости ионного обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  на мордените и клиноптилолите

Температура, [°С]	$\bar{D}_m/R_m^2$ на основе начальной части кривой [с <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}_m/R_m^2$ на основе конечной части кривой [с <sup>-1</sup> ]
Морденит		
25	$2.59 \cdot 10^{-5}$	$3.692 \cdot 10^{-5}$
50	$2.93 \cdot 10^{-5}$	$3.590 \cdot 10^{-5}$
75	$2.20 \cdot 10^{-5}$	$3.300 \cdot 10^{-5}$
Клиноптилолит		
25	$3.163 \cdot 10^{-5}$	$3.658 \cdot 10^{-5}$
50	$3.891 \cdot 10^{-5}$	$4.127 \cdot 10^{-5}$
75	$5.785 \cdot 10^{-5}$	$6.290 \cdot 10^{-5}$

$\bar{D}_m/R_m^2$  применялись нами на основе конечной части кривой, так как при этом ошибка определения меньше [9].

б) Определили также константы селективности ( $K$ ) и сепарации ( $r$ ). Статическим методом определяли кривых изотермического равновесия ионного обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  и  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  для обеих ионообменников при температуре 25 °С и общей концентрации 0.0015 моль/л.

а) В случае морденита



б) В случае клиноптилолита

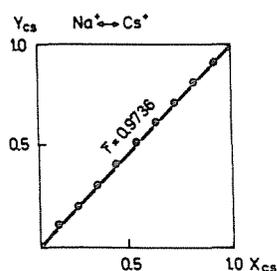
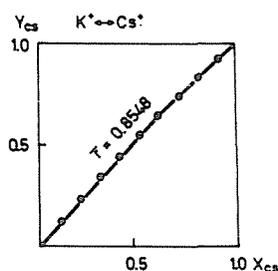
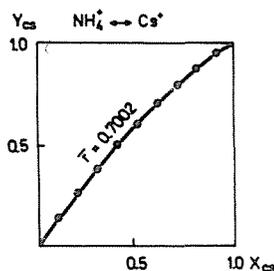


Рис. 7. Изотермические кривые равновесия

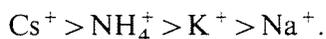
Измерения производили в стеклянных кюветках в термостате путём встряхивания в течение 72 часов. Содержание цезия в растворе, меченного радиоизотопом цезий-131, определяли путём измерения интенсивности образца с объёмом 1 мл. Кривые изображены на рисунке 7. На основе

Таблица 2

Значения константа сепарации ( $r$ ) для обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  на мордените и клиноптилолите

$X_{\text{Cs}}$	$r$ для морденита	$r$ для клиноптилолита
0.1	0.9063	0.7510
0.2	0.9600	0.7412
0.3	0.9160	0.7236
0.4	0.9310	0.7044
0.5	0.9610	0.6970
0.6	0.9687	0.6850
0.7	0.9760	0.6800
0.8	0.9794	0.6700
0.9	0.9162	0.6410
	$\bar{r} = 0.9430$	$\bar{r} = 0.7002$

изотермических кривых равновесия вычисляли константы селективности и сепарации. Для обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ , константы сепарации приведены в таблице 2. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что в данной области концентрации для обеих цеолитов значения  $r$  приблизительно являются постоянными, и что изотермическая кривая равновесия обмена ионов  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  для морденита почти линейная, а для клиноптилолита «выгодная». На основе полученных данных можно также установить, что ряд селективности у обеих цеолитов следующий:



в) Характеристики частиц и насадки определили либо измерением, либо на основе литературы. Полученные таким путём данные приведены в таблицах 3 и 4.

Для определения доминирующей скорости ионного обмена вычисляли параметры механизма процесса по Гаргу и Рутвену [10]. Так

Таблица 3

## Характеристика цеолитов

Характеристика	$\text{NH}_4$ -морденит	$\text{NH}_4$ -клиноптилолит
Доля цеолита в туфе на основе ионообменной ёмкости, [%]	56,9	52,7
Средний диаметр частиц [см]	0,0475	0,0475
Удельная поверхность по методу БЭТ [м <sup>2</sup> /г]	69,0	50,0
Размер микропор* [нм]	0,4	0,4
Средний размер кристалла* [мкм]	1–5	1–5
Удельный объём пор в кристалле* [см <sup>3</sup> /г]	0,15	0,18
Внутренняя порозность* [%]	40,0	40,0
Ионообменная ёмкость [моль/кг]	1,31	1,05

\* На основе литературных данных [7]

Таблица 4

## Характеристика насадок

Характеристика	Насадка: 7 г		Насадка: 20 г	
	$\text{NH}_4$ -морд.	$\text{NH}_4$ -клинопт.	$\text{NH}_4$ -морд.	$\text{NH}_4$ -клинопт.
Относительный объём каналов между зёрнами ноннта, [см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> ]	0,523	0,555	0,523	0,555
Объём насадки, [см <sup>3</sup> ]	8,4	9,0	24,0	25,7
Плотность насадки [г/см <sup>3</sup> ]	0,833	0,777	0,833	0,777
сечение насадки [см <sup>3</sup> ]	0,785	0,785	1,767	1,767
Высота насадки [см]	10,70	11,4	30,57	32,74

соотношение сопротивления процессов макро- и микропоровой диффузии определялось по формуле:

$$\Omega = \frac{3w(1-\varepsilon)\bar{D}_m R_p^2}{\varepsilon \cdot R_m^2 \cdot D_p} \frac{dq^*}{dc} \quad (10)$$

где  $\frac{dq^*}{dc}$  — наклон кривой изотермы равновесия;  
 $w$  — объемная доля кристаллов цеолита относительно к объёму частицы.

Если  $\Omega < 1$ , скорость обмена определяется диффузией в микропорах, в противном случае в макропорах. Соотношение сопротивлений пленочной и микропоровой диффузий определялось:

$$\eta = \frac{k_f \cdot a_p R_m}{w 15 D_m} \quad (11)$$

Если  $\eta > 1$ , скорость обмена определяется диффузией в микропорах, в противном случае в плёнке. Вычисленные параметры механизма приведены в таблице 5. На основе полученных данных можно утверждать, что хотя ионный обмен происходит из разбавленного раствора, всё таки у обоих типов цеолита скорость обмена определяется диффузией в микропорах.

Таблица 5

Параметры ионного обмена на цеолитах

Механизм	Соотношение микро- и макропорового сопротивления, $\Omega$	Соотношение пленочного и микропорового сопротивления, $\eta$
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ ионный обмен на мордените	0,0542	915
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ ионный обмен на клиноптилолите	0,0768	906

### Резюме

Определяли характеристики кинетики, равновесия и режима работы колонки ионного обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  на мордените и клиноитиллолите. Установили, что для обоих цеолитов ряд селективности:  $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ . Установили, также, что скорость обмена  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$  в разбавленном растворе, в случае мордениита не зависит от температуры и у обоих цеолитов скорость обмена контролируется диффузией в микропорах.

**Литература**

1. ТОТ, Б., ПАТЦАИ, Д., ЗЕЛБД, Э.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 24 (3), 234 (1981)
2. ПАТЦАИ, Д., ТОТ, Б., ЗЕЛБД, Э.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 24 (2—3), 245 (1981)
3. ПАТЦАИ, Д., ТОТ, Б., ЗЕЛБД, Э.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 25 (3), 191 (1981)
4. NIESTER, N. K., VERMEULEN, T., KLEIN, G.: *Chem. Eng. Handbook 16*, 18 (1973)
5. SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L., WILKE, C. R.: *Mass Transfer 548* (1975) McGraw-Hill Co., New York
6. RUTHVEN, D. M.: *A. I. Ch. E. J.* 24 (3), 540 (1978)
7. PÁTZAY, GY.: Radioaktív cézium és stroncium izotópok megkötésének vizsgálata zeolitos tufákkal töltött ioncserélő oszlopokon, Egyetemi doktori értekezés, Budapesti Műszaki Egyetem, 1981 (университетская диссертация Техн. Унив. Будапешт, по-венгерски)
8. RAO, A., REES, L. V. C.: *Trans. Farad. Soc.* 62, 2103 (1966)
9. DETREKÖY, E., KALLÓ, D.: *Acta Chimica Hung.* 97 (4), 375 (1978)
10. GARG, D. R., RUTHVEN, D. M.: *Chem. Eng. Sci.* 28, 791 (1973), 28, 799 (1973)

Doc. Dr. Béla TÓTH }  
Dr. György PÁTZAY } H-1521 Budapest