

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ЦЕЗИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КЛИНОПТИЛОЛИТО-РИОЛИТОВЫХ ТУФОВ

ДЬ. ПАТЗАИ, Б. ТОТ, Э. ЗЁЛЬД

Кафедра Химической Технологии БТУ

Поступило: 25 августа 1980 г.

Представлено: проф. Имре Себени

В нижеприведенных исследованиях нами применялись клиноптилолито-риолитовые туфы с целью установления их применимости, как ионо-обменников, для выделения радиоактивного цезия из его разбавленных растворов. Месторождение этих туфов являются районы Токай, также как и в прежних наших исследованиях связанных с морденито-риолитовыми туфами [1, 2].

Свойства этих клиноптилолито-риолитовых туфов уже исследовались ранее Л. Адам и его сотрудниками [3]. Они установили, что туфы с месторождения Ратка содержат около 55% клиноптилолита, а туфы с места Шуба — около 10%. Последние кроме того содержат также кристобалита и монтмориллонита в большом количестве. Эти же клиноптилолиты исследовались Й. Папп и сотрудниками [4], которые установили, что их ионообменная ёмкость равна 1,19 мэкв/г., а содержание клиноптилолита — 55%. Они установили, что клиноптилолит и морденит имеют подобные ионообменные ёмкости и удельные объёмы пор, однако поры клиноптилолита имеют меньший диаметр.

Из примененных нами туфов, туфы с месторождения Шуба имеют белый цвет, легко распыляются и их удельная поверхность большая. Методом азотной адсорпции для этой поверхности мы получили значение 150 м²/г. Туфы с места Ратка имеют зелено-серую окраску, они более твердые и их удельная поверхность по нашим данным — 54 м²/г.

Для выяснения вопроса, имеют ли они достаточную механическую прочность, чтобы применять их в качестве насадки в ионообменниках, мы проводили с ними некоторые предварительные опыты. В этих опытах ситовые фракции 0,32—0,63 мм туфов в количестве 7 г. наполняли в колонку с внутренним диаметром 1 см. Через них пропускали раствор хлористого цезия с концентрацией 0,0015 моль и с объёмной скоростью 4,5 мл/мин., при температуре 25 °С. Через некоторое время туфы с места Шуба набухли и их сопротивление увеличилось. А туфы с места Ратка не показали никакого структурного изменения. Таким образом для дальнейших исследований выбрали туфы с месторождения Ратка.

Изучение структуры туфов путём предварительной химической обработки

Изменение структуры клиноптилолитовых туфов с места Ратка методом ионного обмена исследовалось Клоппом [5]. Он установил, что из общего числа катионов, способных к обмену, около 70% обмениваются с кальцием. Обмениваются ещё около 50% содержания калия, а натрия и магния практически не обмениваются. Он нашёл также, что ёмкость ионного обмена равна 1,3 мэкв/г.

В наших опытах предварительную обработку мы проводили следующим образом: туфы, в количестве 25 г. и с ситовым составом 0,32—0,63 мм кипятили с растворами NaCl, KCl, NH₄Cl, LiCl и CaCl₂ с концентрацией 1 моль в течение 7 часов. После промывания туфы сушились. Процессы изменения, происходящие в течение полного ионного обмена определялись путём контрольных измерений. Из каждой такой предварительно обработанной фракции брали 2 г. и проводили с ними ионный обмен путём контактирования с 50 мл раствором хлористого цезия, концентрацией 0,1 моль, в течение 24 часа при температуре 25 °С.

Катионы, вытесненные цезием, определяли в растворе. Результаты этих определений приведены в таблице 1. Как видно из этих данных, обменная ёмкость этих туфов с месторождением Ратка в данных условиях составляет 0,827 мэкв/г. для цезия. Обменяемые катионы: Ca 48,3%, K 46,6%, Na 5,1%.

Таблица 1

Влияние химической обработки на состав катионов в клиноптилолите

2 г. обр. клиноптилолит + 50 мл 0,1 н CsCl, 24 ч. при 25 °С контакт. из раствора определение Ca, Na, K

Форма клиноптилолита	Содержание кальция		Содержание калия		Содержание натрия		Прочие ионы NH ₄ , Li мэкв/г	Полная ёмкость мэкв/г
	мэкв/г	%	мэкв/г	%	мэкв/г	%		
Натуральный клиноптилолит	0,399	100	0,386	100	0,044	100	—	0,827
NH ₄ -клиноптилолит	0,0373	9,35	0,0513	13,3	0,0119	27	0,7233	0,827 +0,11+
K-клиноптилолит	0,05	12,6	0,869	225	—	—	—	0,827 +0,092+
Na-клиноптилолит	0,0748	18,7	0,131	34	0,6212	1410	—	0,827 +0,115+
Ca-клиноптилолит	0,6184	152,0	0,195	50,5	0,0136	31	—	0,827 +0,141+
Li-клиноптилолит	0,255	64	0,195	50,5	0,015	34	0,362	0,827

+ доля адсорбированных катионов

При предварительной обработке туфов с ионами аммония обмениваются с цезием: Са 90%, К 87%, На 73%. При предварительной обработке ионами калия, обмениваются: Са 87%, На 100%; а при обработке натрием, обмениваются: Са 81%, К 66%; при обработке кальцием, как эти и ожидалось, обмениваются около 50% калия и большинство ионов натрия; при обработке литием, обмениваются: Са 36%, К 50%, На 55%. Отсюда видно, что больше всего эффект даёт аммониевая обработка.

При расчётах количеств обменивающихся ионов полным объёмом считали количества всех ионов, обменивающихся с цезием при температуре 25 °С на предварительно необработанных туфах. Это сделали потому, что при предварительной обработке с концентрированными растворами помимо ионного обмена происходит также адсорбция этих ионов. А эти последние нельзя полностью удалить при последующих промываниях. Они, в свою очередь, как бы увеличивают обменную ёмкость. Таким образом, количество предварительно обменивающихся ионов рассчитали из количества остальных ионов в туфах и из полной обменной ёмкости, а дополнительное количество этих предварительно обменивающихся ионов считали адсорбированными ионами. (Они указаны в таблице 1 со звёздами.)

Ионный обмен цезия на предварительно обработанном клиноптилолите

Из проведённых нами опытов (см. таблицу 1) видно, что путём соответствующей химической обработки можно получить аммониевые, калиевые и натриевые формы клиноптилолита. В последующих опытах мы исследовали переход ионов цезия в эти последние формы клиноптилолитов из растворов

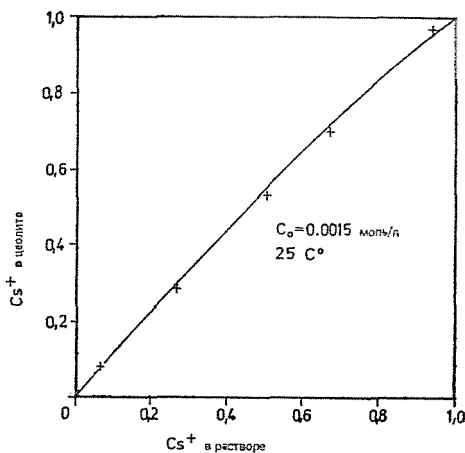


Рис. 1. Изотерм равновесия цезия на клиноптилолите

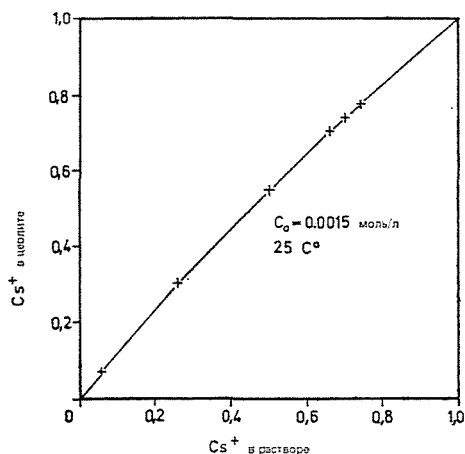


Рис. 2. Изотерм равновесия цезия на клиноптилолите

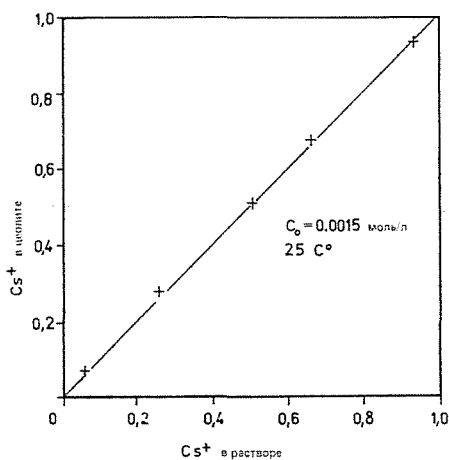


Рис. 3. Изотерм равновесия цезия на клиноптилолите

хлористого цезия. Для этой цели мы определяли изотермы равновесия для систем $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$, $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$ и $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$.

При опытах применяли 0,1 г. предварительно обработанный клиноптилолит с размером частиц 0,32—0,63 мм, 30 мл раствор хлористого цезия с концентрацией 0,0015 моль/л, меченной изотопом цезия-131 и содержащей ионов натрия, калия и аммония в виде хлорида с концентрацией, равной концентрации раствора. Опыты проводились при температуре 25 °С в течение 72 часов. Полученные таким путём изотермы равновесия изображены на рисунках 1, 2 и 3. Как видно из этих рисунков, линии, изотерм лежат на диагонально, что означает селективность клиноптилолита для ионов цезия.

Коэффициенты разделения, рассчитанные на основе изотерм, в пределах данной концентрации являются постоянными. Как известно, в случае об-

мена одновалентных ионов коэффициент разделения равен коэффициенту селективности [6]. Таким образом, на основе этих коэффициентов можно оценить относительное сходство ионов к ионообменникам и определить т. наз. обменный ряд. Эти коэффициенты в нашем случае:

$$K_{Cs}^{NH_4} = 1,4282 \quad K_{Cs}^K = 1,1698 \quad K_{Cs}^{Na} = 1,0271$$

и

$$Cs^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+$$

Исследование перехода цезия в клиноптилолито-риолитовые туфы

Ионный обмен цезия на предварительно обработанном клиноптилолите проводили в динамических условиях. Более подробно об условиях этих опытов написано нами раньше [1]. На основе полученных данных определяли ёмкость «пробоя», полную ёмкость ионообменника и числа теоретических тарелок. Кривые «пробоя» изображали в гауссовско-логарифмической системе координат, где в зависимости от числа тарелок, получили прямые.

Влияние предварительной химической обработки на процесс ионного обмена

Определяли зависимость ионного обмена цезия на клиноптилолите от предварительной химической обработки. Опыты проводились при объемной скорости 4,5 мл/мин. и температуре 25 °С. Диаметр колонки был 1 см, а

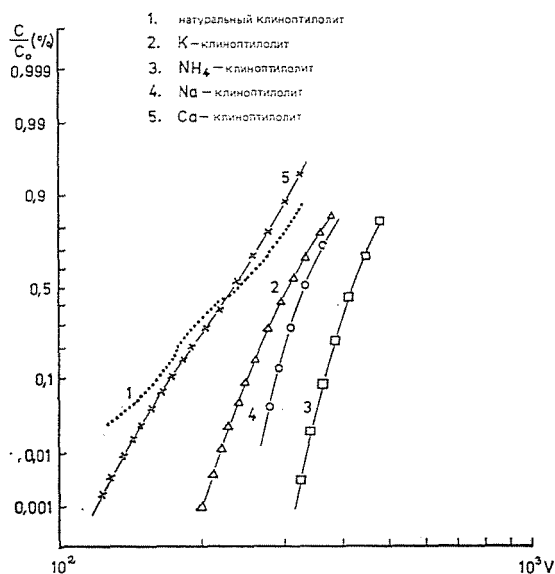


Рис. 4. Влияние предварительной химической обработки на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите

Таблица 2

Влияние химической обработки на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите
7 г обр. клиноптилолит 0,63—0,32 мм, 4,5 мл/мин. 25°C Cs-131

Форма клиноптилолита	Емкость «пробоя»		Полная ёмкость		Число теоретических тарелок, N
	мл	мэкв/г	мл	мэкв/г	
Натуральный клиноптилолит	1377	0,2958	2637	0,566	2,3
NH ₄ -клиноптилолит	3627	0,7792	4909	1,05	62
K-клиноптилолит	2299	0,494	3649	0,784	32,6
Na-клиноптилолит	2907	0,6245	3717	0,7985	54
Ca-клиноптилолит	1000	0,2148	2637	0,566	1

загрузка всегда 7 г. клиноптилолита. Объем раствора, проходящий через колонку взяли в единицах объёма насадки (= 11,5 мл). На рис. 4 и таблице 2 видны результаты этих опытов, которые указывают, что переход цезия в клиноптилолиты увеличивается при предварительной химической обработки последнего, причём аммиачные формы дают наилучшие результаты. В натриевые и калиевые формы переходит меньше цезий. Кальцевые формы — как это и можно было ожидать — дают результатов хуже формы первоначальной, т. е. без химической обработки.

Влияние температуры на переход цезия в предварительно обработанный клиноптилолит

Исследовали обмен цезия на аммиачных формах клиноптилолита при трёх температурах: 25 °С, 50 °С и 75 °С. Результаты приведены на рис. 5 и таблице 3.

На основе результатов этих опытов можно сделать вывод, что при увеличении температуры переход цезия в клиноптилолиты значительно возрастает:

Таблица 3

Влияние температуры на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите
7 г. 0,63—0,32 мм NH₄-клиноптилолит 4,5 мл/мин.

Температура, °С	Емкость «пробоя»		Полная ёмкость		Число теоретических тарелок, N
	мл	мэкв/г	мл	мэкв/г	
25	3627	0,772	4909	1,04	62
50	4122	0,88	5419	1,16	156
75	4333	0,931	5093	1,09	432

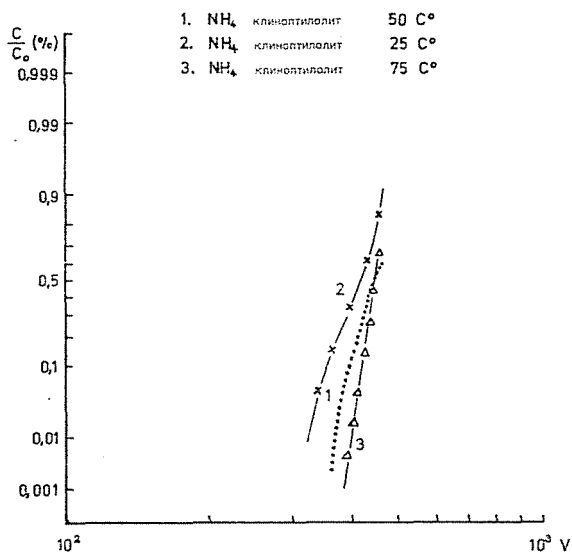


Рис. 5. Влияние температуры на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите

при 75 °C этот переход уже равен 0,931 мэкв/г. Причиной этого увеличения по всей вероятности является увеличение скорости ионного обмена $Cs^+ \leftrightarrow NH_4^+$ при повышении температуры. Кривая «пробоя» при этом почти вертикальна, на что указывает также большое число теоретических тарелок. Отсюда следует, что аммиачная форма клиноптилолита месторождением Мад-Ратка по своим свойствам извлечь цезию превосходит даже аммиачной формы морденита, месторождением Мад-Харчатэтэ.

Влияние объёмной скорости на процесс ионного обмена

Мы проводили также опыты, цель которых было выяснять, что по уменьшению объёмной скорости можно ли увеличить ёмкость ионного обмена цезия. Измерения проводили при температуре 75 °C и при объёмных скоростях

Таблица 4

Влияние объёмной скорости на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите

7 г. 0,32—0,63 мм NH₄-клиноптилолит 75°C Cs-131

Объёмная скорость мл/мин.	Ёмкость «пробоя»		Полная ёмкость		Число теоретических тарелок, N
	мл	мэкв/г	мл	мэкв/г	
4,5	4333	0,931	5093	1,09	432
2,25	4601	0,998	5100	1,109	2156

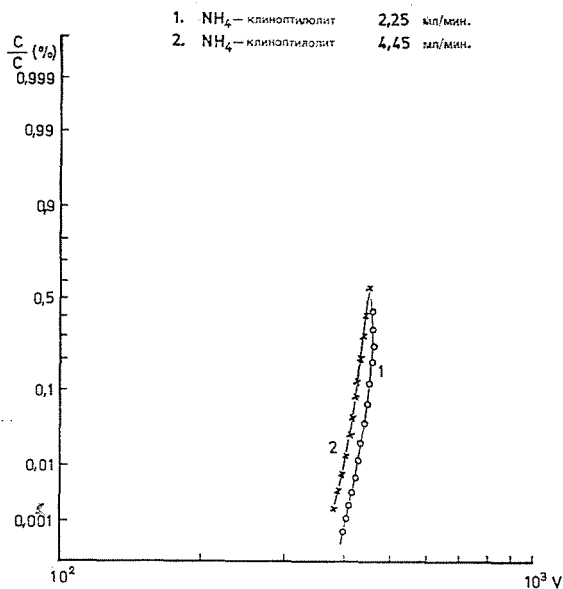


Рис. 6. Влияние объемной скорости на ионный обмен цезия на клиноптилолите

4,5 мл/мин. и 2,25 мл/мин. Кривые «пробоя» и рассчитанные данные приведены на рис. 6 и в таблице 4.

Из этих данных видно, что при уменьшении скорости переход цезия в клиноптилолит растёт дальше, т. е. увеличивается ёмкость ионного обмена. Одновременно с этим, полная его ёмкость остаётся постоянной. Число теоретических тарелок, характеризующее эффективность разделения, также растёт с уменьшением объемной скорости. Отсюда видно, что аммиачную форму клиноптилолита можно с успехом применять для извлечения цезия. Увеличение температуры и уменьшение объемной скорости улучшают процесс. При температуре 75 °С и объемной скорости 2,25 мл/мин., ёмкость «пробоя» цезия достигает 1 мэкв/г.

Влияние состава раствора на процесс ионного обмена

При вышеопределенных условиях (75 °С и 2,25 мл/мин.) исследовали влияние присутствующих в растворе посторонних ионов на процесс ионного обмена цезия на аммиачном клиноптилолите. Определяли кривые «пробоя» в присутствии кроме цезия (0,0015 моль/л) и стронция (0,00345 моль/л) ещё азотной кислоты (0,1 моль/л), либо азотнокислого натрия (1 моль/л) или азотнокислого кальция (0,05 моль/л). Данные опытов приведены на рис. 7 и в таблице 5.

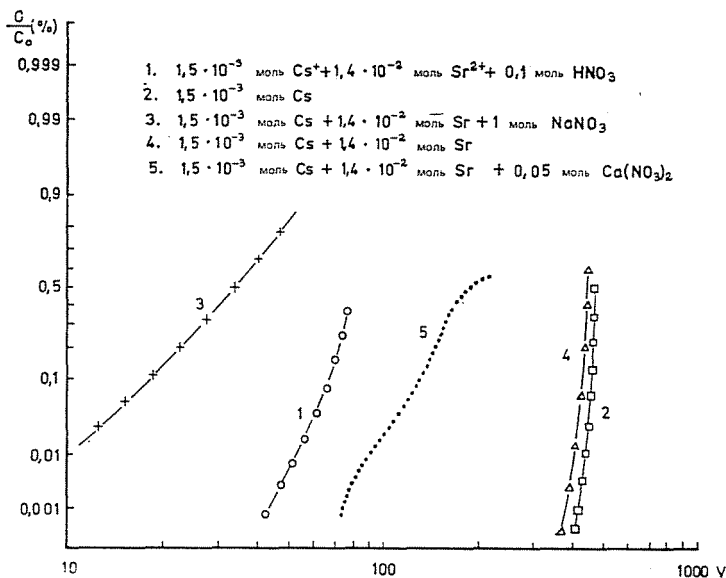


Рис. 7. Влияние состава раствора на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите

Из данных этих опытов видно, что присутствие посторонних ионов стронция с данной концентрацией не влияет в значительной степени на ионный обмен цезия. Присутствие, однако, азотной кислоты и кальция с большой концентрацией значительно снижает эффективность ионного обмена, а азотнокислый натрий практически прекращает его.

Таблица 5

Влияние состава раствора на ионный обмен цезия на аммиачном клиноптилолите

7 г. 0,32—0,63 мм — клиноптилолит 2,25 мл/мин. 75 °С, Cs-131

Состав раствора	Емкость «пробоя»		Полная емкость		Число теоретических тарелок N	
	мл	мэкв/г	мл	мэкв/г		
$1,5 \cdot 10^{-3} Cs$	4601	0,998	100	5100	1,109	2156
$1,5 \cdot 10^{-3} H Cs^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} H Sr$	4300	0,95	95	5100	1,109	1240
$1,5 \cdot 10^{-3} HCs + 6,9 \cdot 10^{-3} Sr + 0,1 HNO_3$	536	0,115	11,6	956	0,2056	37,5
$1,5 \cdot 10^{-3} H Cs + 6,9 \cdot 10^{-3} H Sr + 1 H NaNO_3$	104	0,022	2,26	374	0,0803	3,7
$1,5 \cdot 10^{-3} HCs + 6,9 \cdot 10^{-3} H Sr + 0,1 H Ca(NO_3)_2$	873	0,187	19	2074	0,4456	14,6

Выводы

Показано, что клиноптилолитово-риолитовые туфы, месторождением Мад-Ратка, способны обменять свои катионы на ионы цезия кальция: — 48,3%, калия — 46,6% и натрия — 5,1%.

На основе равновесных и динамических измерений можно сделать вывод, что аммиачная форма этих туфов является наиболее благоприятной для извлечения ионов цезия из разбавленного раствора.

С увеличением температуры скорость ионного обмена возрастает, что приведёт к увеличению ёмкости ионного обмена. Этот ёмкость при уменьшении объёмной скорости дальше возрастает и достигает около 1 мэкв/г.

Показано также, что присутствие ионов водорода, кальция и натрия в растворе сказывают отрицательное влияние на процесс перехода цезия в клиноптилолит.

Литература

1. TÓTH, B.—PÁTZAY, Gy.—ZÖLD, E.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 24, 233. (1980).
2. PÁTZAY, Gy.—TÓTH, B.—ZÖLD, E.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 24, 245. (1980).
3. ADÁM, L. és tsai.: *Bányászati Kutató Intézet Közlöny XV. 2. sz.* 89 (1971).
4. KLOPP, G.: *Molekulaszűrő adszorbensek előállítása Tokaj-vidéki klinoptilolit tartalmú nyersanyagból. Műszaki doktori értekezés. Budapest 1975.*
5. HELFFERICH, F.: *Ion exchange*, McGraw-Hill, New York 1962.

György PÁTZAY	} H-1521 Budapest
Doz. Dr.	
Béla TÓTH	
Dr. Ernő ZÖLD	