

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ЦЕЗИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОРДЕНИТО-РИОЛИТОВЫХ ТУФОВ. I

ТОТ Б., ПАТЦАИ Д. и ЗЁЛЬД Э.

Кафедра Химической Технологии Будапештского Технического  
Университета. Поступило: 15 июня 1979 г.

Представлено: Проф. Себени И.

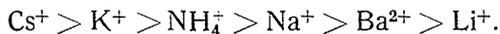
Цеолиты, находящиеся в Венгрии в значительном количестве (1), широко применяются как катализаторы, носители катализаторов, а также для сорпции газов, удержания влаги, ионного обмена и как молекулярные сита (2—6).

Известно также, что кислотостойкие мордениты с успехом применяются как ионообменники для удаления радиоактивного цезия из активных отходов [7, 11].

Сам морденит относится к цеолитам богатых кремнием и состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$ , [8], в которых соотношение Si : Al в среднем равно 5. Так как алюминий здесь находится в трёхвалентном состоянии, по тетраэдровым связям остаётся один отрицательный свободный заряд, который может быть нейтрализован атомами либо щелочных, либо щелочно-земельных металлов. В природных морденитах такую нейтрализующую роль могут играть катионы калия, натрия и кальция, придавая мордениту ионообменных свойств.

Из отечественных морденитов по данным Й. Папп и сотрудников [9], морденитовые туфы месторождением Бодрогкерестур имеют ионообменную ёмкость 1,635 мэкв/г. Исследованные пробы содержали 70% морденитов. Структура их не изменялась при нагреве до 800°C. При кипячении в соляной кислоте установили, что структура морденитов изменяется только при концентрации кислоты 5 М и выше.

Р. М. Баррэр, исследуя ионообменные свойства синтетического морденита, получил следующий ряд щелочных и щелочно-земельных металлов [10]:



Ионы магния, стронция и кальция — согласно его данным — обменялись только частично на натриевых морденитах.

Цель нашей работы — установить, настолько и в каких условиях можно применять некоторые отечественные цеолиты для селективного удаления цезия и стронция, так как радиоактивные изотопы этих элементов находятся

в значительном количестве во всех крупных объектах, связанных с атомной энергетикой.

Здесь мы публикуем те серии наших исследований, которые связаны с селективным выделением радиоактивного цезия из активных отходов. В качестве цеолита применяли морденитовые туфы с месторождения Мад-Харчатэтэ (Венгрия). Исследовали влияние химической обработки таких морденитов перед их применением для ионного обмена цезия.

### Изучение равновесия и кинетики процесса

Так как из предварительных опытов стало известным, что исследуемый нами морденит содержит ионы натрия в значительном количестве, нам показывалось целесообразным впервые определить равновесие ионного обмена натрия-цезия и снять изотерм равновесия. Для этой цели мы изготовили растворы с постоянным объёмом (50 мл), содержащие хлористого натрия и хлористого цезия в различных соотношениях, а в качестве метки, радиоизотопа цезия-131. Эти растворы взбалтывали с морденитом, в количестве 0,1 г (фракция 0,32—0,63 мм) на водяной бане при 25°C в течении 72 часа. После фильтрования растворов измеряли активность 1 мл. По активности измеренной таким образом и первоначальной активности всего раствора определяли количества цезия, выделенного на мордените.

Для определения полной ионообменной ёмкости морденита применяли раствор, содержащий только цезий. При изображении изотерм на абсциссе наносили значения относительных концентраций ионов в растворе, а на ординате — значения относительных концентраций ионов в твёрдой фазе. Как это видно на рис. 1, равновесная изотермическая кривая ионного обмена натрия-цезия благополучна с точки зрения обмена цезия, т. е. морденит является селективным по отношению цезия. При этом концентрация ионов натрия и цезия в исходном растворе составляла 0,0015 моль.

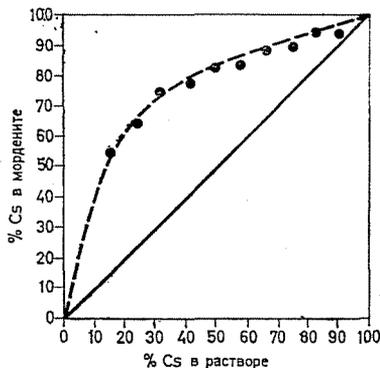


Рис. 1

Для определения времени установления равновесия ионного обмена цезия 30 мл раствора хлористого цезия с концентрацией 0,0015 моль, меченого с изотопом цезия-131, перемешивали с 0,1 г. морденитом фракции 0,32—0,63 мм при температуре 25°C. Переход цезия в твёрдую фазу определяли через

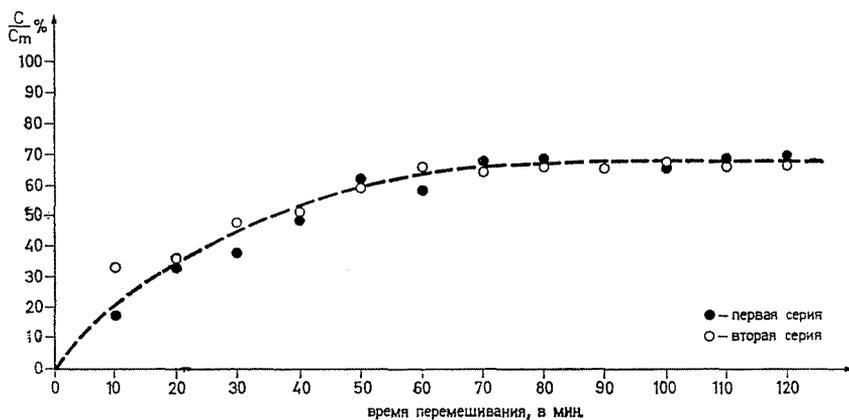


Рис. 2

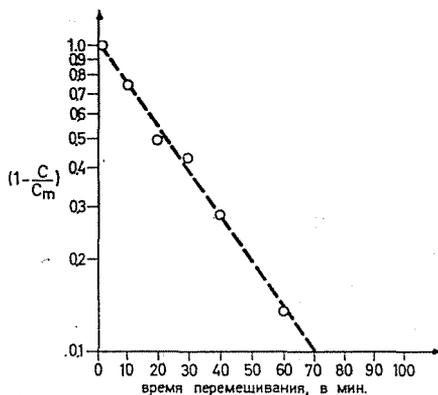


Рис. 3

каждые 10 минут. Полученные данные изображены на рис. 2, где  $C/C_m$  — количество цезия (в %), перешедшего в твёрдую фазу по отношению к максимальному насыщению. Из этого рисунка видно, что при указанных выше условиях равновесие устанавливается после 70 мин. При этом в твёрдую фазу переходит 65,2% всего цезия.

На основе кинетической кривой показанной на рис. 2; изображая  $\ln(1 - C/C_m)$ , как функцию от времени, получили прямую (рис. 3), что показывает на реакцию первого порядка [12].

### Влияние посторонних ионов

Известно, что морденит является кислотостойким цеолитом. С изменением его катионов изменяются — в некоторых пределах — и его ионообменные свойства. Такими катионами являются щелочные (Na, K) и щелочно-земельные (Ca) металлы, поэтому для предварительного химического изменения в наших опытах применяли ионный обмен с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, а также аммониевых солей.

Отдельные ситовые фракции морденита предварительно промыли дистиллированной водой для удаления пыли с их поверхности и высушивали. Для ионного обмена применяли растворы хлористых солей соответствующих катионов с концентрацией 1 моль. Ионный обмен осуществлялся в статических условиях: кипячением на водяной бане с обратным холодильником и в закрытом сосуде под давлением 1,6 ат и при температуре 112°C. В первом случае время кипячения было 4,7 и 14 часов, а во втором 7 часов. Применяемые катионы для ионного обмена были Na, K, NH<sub>4</sub>, Ca и Mg. Употребляли 25 г морденита и 150 мл раствора. По истечении половины времени кипячения, растворы солей меняли на свежие. После такой предварительной обработки морденит промывали дистиллированной водой для удаления хлоридов и сушили. Для определения изменений, происходящих во время ионного обмена применяли контрольные измерения. Из каждой фракции цеолита брали 2 г и обрабатывали 50 мл 0,1 мольярным раствором хлористого цезия в течение 24 часа при 25°C. Обменяемые цезием катионы определяли в растворе. Данные определений приведены в таблице 1.

По данным этих опытов видно, что введение в морденит двухвалентных ионов гораздо труднее, чем одновалентных. Часть перешедшего в твёрдую фазу натрия является следствием адсорпции. Поэтому здесь объёмная мощность кажется большей объёмной мощности предварительно необработанного морденита. (Количество адсорбированного натрия около 0,2 мэкв/г.)

Получение калшевого морденита ещё легче, чем натриевого. Калий способен вытеснять из цеолита почти весь кальций и большую часть натрия. Количество адсорбированного калия при этом составляет около 0,1 мэкв/г. Ионы лития трудно вводятся в структуру морденита. Соответственно обменному ряду, литий вытесняет ионы по порядку Ca, Na, K.

Легче всего можно получить аммониевого морденита. Ионы аммония быстрее вытесняют ионы кальция и калия, чем ионы натрия.

Обмен ионов магния затруднён по-видимому вследствие стабильной гидратной оболочки. Магний вытесняет ионы кальция и калия, а с ионами натрия не может обменяться.

При пердварительной обработки морденита в закрытом сосуде, переход ионов калия не улучшается, а ионы аммония могут вытеснять некоторое количество кальция и калия.

Таблица 1

Влияние изменения модификации морденита на его ионообменные свойства

Модификация	Время обработки, час	Содержание мэкв/г, Са	%	Содержание мэкв/г, К	%	Содержание мэкв/г, Na	%	Содержание NH <sub>4</sub> ; Mg; Li, мэкв/г	X % Полная ёмкость, мэкв/г
Натуральный морденит	—	0,1960	100	0,1531	100	0,5431	100	—	0,8921
Морденит – Са	4	0,2730	139	0,1250	81,6	0,3804	70	—	0,7784
Морденит – Са	7	0,2890	147	0,1125	73,5	0,3804	70	—	0,7819
Морденит – Na	4	0,0660	33,5	0,0844	55,1	0,9780	180,1	—	1,1282
Морденит – Na	7	0,0530	27,0	0,0751	49,0	0,9780	180,1	—	1,1060
Морденит – К	4	0,0100	5,1	0,9094	593,0	0,1087	20,2	—	1,0281
Морденит – К	7	0,0100	5,1	0,8522	556,6	0,1359	25,0	—	0,9981
Морденит – Li	7	0,1370	70,0	0,1251	81,6	0,4301	79,2	0,199 Li	0,692 + Li
Морденит – NH <sub>4</sub>	4	0,0170	8,6	0,0219	14,3	0,1087	20,0	0,744 NH <sub>4</sub>	0,147 + NH <sub>4</sub>
Морденит – NH <sub>4</sub>	7	0,0210	10,7	0,0500	32,6	0,1359	25,0	0,685 NH <sub>4</sub>	0,206 + NH <sub>4</sub>
Морденит – NH <sub>4</sub>	14	—	—	0,0125	8,2	0,0871	16,0	0,792 NH <sub>4</sub>	0,099 + NH <sub>4</sub>
Морденит – Mg	7	0,1400	71,6	0,1125	73,5	0,5430	100	0,097 Mg	0,798 + Mg
Морденит* – К	7	0,0130	6,7	0,9094	593,9	0,1359	25,0	—	1,050
Морденит* – NH <sub>4</sub>	7	0,0130	6,8	0,0219	14,3	0,1087	20,2	0,748 NH <sub>4</sub>	0,1441 + NH <sub>4</sub>

Примечание: \* под давлением 1,6 ат и при температуре 112 °С

Используя такой, предварительно обработанный морденит, исследовали ионный обмен цезия в динамических условиях. Для этого применяли раствор хлористого цезия с концентрацией  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль, меченный изотопом цезия-131.

Для проведения ионного обмена применяли стеклянную колонну с относительным размером длина: диаметр = 10, которую окружили стеклянной сосудом для термостатирования (рис. 4). В качестве загрузки использовали 7 г морденита. Схема проведения опытов показана на рис. 5.

Для мёртвого времени работы системы определенного цветным раствором, получили 4 мин. при скорости раствора 4,5 мл/мин.

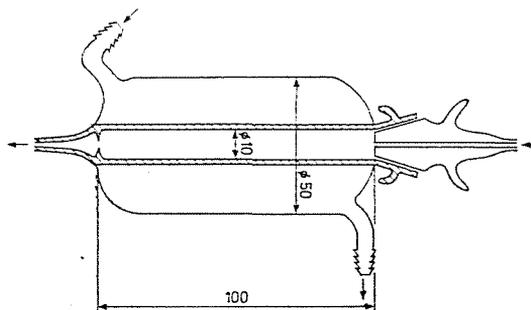


Рис. 4

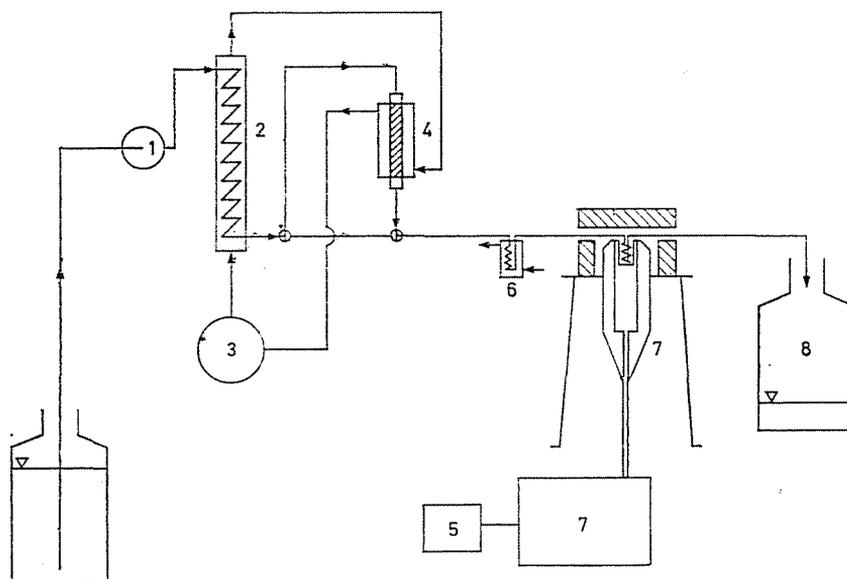


Рис. 5 1. Лабораторный насос; 2. Предварительное термостатирование; 3. Термостат; 4. Ионный обмен; 5. Печатающие результаты; 6. Холодильник; 7. Сцинтиляционная установка; 8. Резервуар

Для определения оптимального размера частиц рассмотрели влияние размеров трёх фракций: 0,2—0,32 мм, 0,32—0,63 мм и 1,0—1,4 мм. Наиболее благоприятной из них оказалась фракция 0,32—0,63 м

Для проведения опытов выбрали скорость раствора 4,5 мл/мин. и температуру 25°C. В таких условиях время контактирования на колонке составляло 1,745 мин. Так как на основе указанных ранее кинетических исследований для достижения равновесия необходимо около 70 мин., эти измерения были неравновесные.

### Исследование механизма ионного обмена

Исследовали насыщение цезием предварительно химически обработанного морденита. Раствор, содержащий  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль цезия и радиоизотопа цезия-131, проходил через колонку, заполненную морденитом и по изменению активности определяли задержание цезия на колонке. После насыщения колонки появляются ионы цезия в растворе-фильтрате, что называется «пробоем». После такого «пробоя» содержание цезия в растворе возрастает до исходного. Полученная на основе этих данных «кривая пробоя» даёт важные информации о механизме процесса. Так можно определять полезную ёмкость ионообменника, а также число теоретических тарелок, определяющее к. п. д. процесса [13].

В ходе наших экспериментов определяли полезную ёмкость применяемого морденита по отношению к цезию, зная объём раствора при 0,1% — ном «пробое» его концентрации и навеску морденита. Польную ёмкость определяли при «пробое» 50%. Изображение данных видно на рис. 6, для натурального морденита. Из этого рисунка следует, что полученная кривая несимметрична, что означает нелинейную изотерму процесса. Здесь необходимо отметить, что в этом случае — при ассиметрическом «пробое» — определение полной ёмкости не даёт количественного результата.

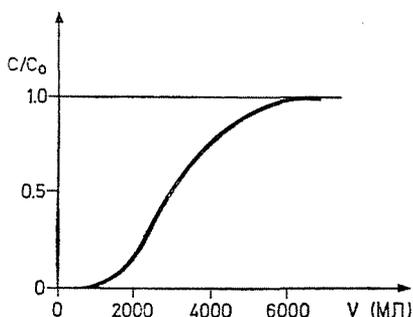


Рис. 6

При определении числа теоретических тарелок применяли метод Глюкауфа [14]:

$$N = \frac{V' V_{1/2}}{(V_{1/2} - V')^2}$$

где  $N$  — число теоретических тарелок,  
 $V_{1/2}$  — объём раствора при «пробое» 50%,  
 $V'$  — объём раствора при «пробое» 15,87%.

Асимметрические кривые «пробоя», характерные для процесса, изображены в гауссовско-логарифмической системе координат [14—16], на рисунках 7—11. На абциссах изображен объём раствора, прошедшего через колон-

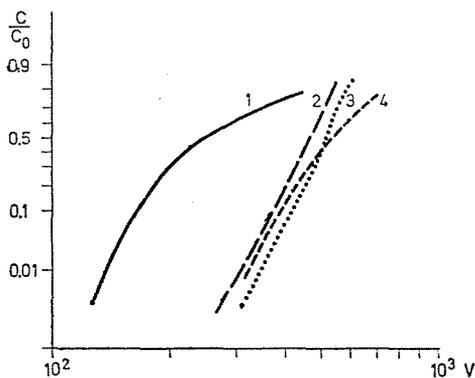


Рис. 7. 1. Натуральный морденит; 2. Морденит предварительно обработанный хлористым калием в течение 4 часа; 3. Морденит предварительно обработанный хлористым калием в течение 7 часов; 4. Морденит предварительно обработанный хлористым калием в течение 7 часов под давлением 1,6 ат. и при температуре 112°C

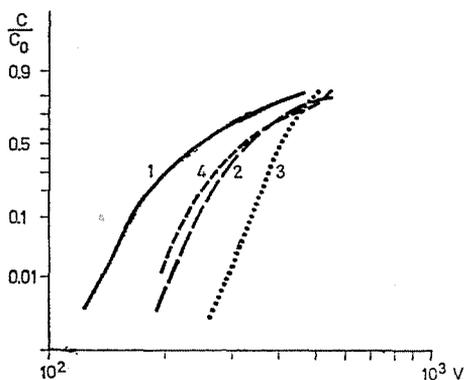


Рис. 8. 1. Натуральный морденит; 2. Морденит предварительно обработанный хлористым натрием в течение 4 часа; 3. Морденит предварительно обработанный хлористым натрием в течение 7 часов; 4. Морденит предварительно обработанный хлористым литием в течение 6 часов

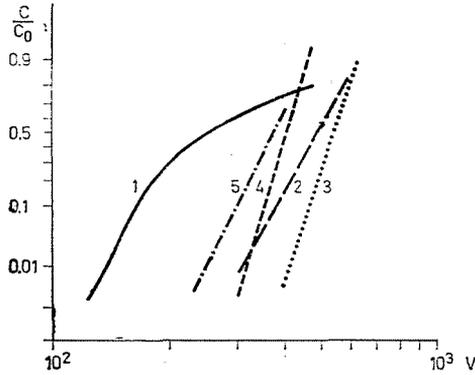


Рис. 9. 1. Натуральный морденит; 2. Морденит предварительно обработанный хлористым аммонием в течение 4 часа; 3. Морденит предварительно обработанный хлористым аммонием в течение 7 часов; 4. Морденит предварительно обработанный хлористым аммонием в течение 14 часов; 5. Морденит предварительно обработанный хлористым аммонием в течение 7 часов под давлением 1,6 ат. и при температуре 112°C

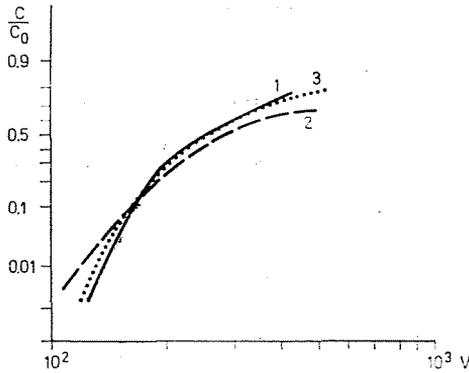


Рис. 10. 1. Натуральный морденит; 2. Морденит предварительно обработанный хлористым калием в течении 4 часа; 3. Морденит предварительно обработанный хлористым калием в течение 7 часов

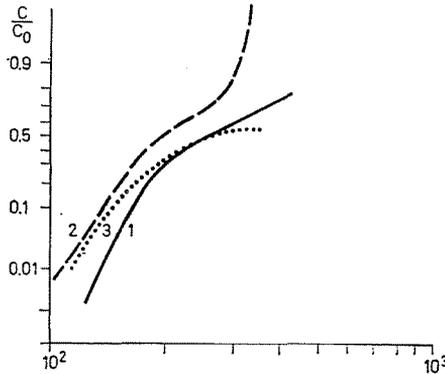


Рис. 11. 1. Натуральный морденит; 2. Морденит предварительно обработанный хлористым магнием в течение 4 часа; 3. Морденит предварительно обработанный хлористым магнием в течение 7 часов

ку, в логарифмической системе. При этом объём приведён в единицах полного объёма насадки, т. е. объём, занимаемый навеской морденита, плюс сумма всех зазоров между твёрдыми частицами. В нашем случае навеска составляла 7 г, а полный объём — 11,5 см<sup>3</sup>.

На ординатах кривых приведены соотношения концентрации  $C/C_0$ , где  $C_0$  — концентрация цезия в исходном растворе,  $C$  — концентрация цезия в растворе после колонки. Для изображения применены единицы вероятности по Гауссу.

Температура раствора во всех случаях составляла 25°C, а скорость прохождения его через колонку 4,5 мл/мин.

На основе полученных данных определили ёмкость «пробоя», полную ёмкость ионообменника и числа теоретических тарелок. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость ёмкостей ионного обмена и числа теоретических тарелок от предварительной химической обработки морденита  
(Фракция морденита: 0,32—0,63 мм)

Модификация	Время обработки, час	Ёмкость «пробоя»		Полная ёмкость		Число теоретических тарелок
		мл	мэкв/г	мл	мэкв/г	
Натуральный морденит	—	1312	0,2811	2788	0,5976	6
Морденит—Na	4	2187	0,4680	3608	0,7730	14
Морденит—Na	7	3116	0,6677	4428	0,9489	53
Морденит—K	4	3000	0,6430	5290	1,1330	28
Морденит—K	7	3444	0,7380	5740	1,2310	37
Морденит*—K	7	3351	0,7181	6000	1,2850	15
Морденит—NH <sub>4</sub>	4	3267	0,7000	5400	1,1570	23
Морденит—NH <sub>4</sub>	7	4000	0,8571	6100	1,3020	54
Морденит—NH <sub>4</sub>	14	3469	0,7434	4700	1,0000	103
Морденит*—NH <sub>4</sub>	7	2637	0,5651	4617	0,9891	18
Морденит—Ca	4	1150	0,2462	3450	0,7402	3
Морденит—Ca	7	1370	0,2936	3450	0,7341	1
Морденит—Mg	4	1150	0,2464	2080	0,4457	10
Морденит—Mg	7	1084	0,2462	2997	0,6422	4
Морденит—Li	7	1955	0,4275	3565	0,7640	10

Примечание: \* под давлением 1,6 ат и при температуре 112°C.

Как видно из рисунков 7—11 и таблицы 2, в нашем случае, когда процесс ионного обмена характеризуется нелинейной изотермической кривой, вышеуказанный метод изображения данных не приведёт к прямым только при числе теоретических тарелок не менее 18. Однако достичь такого числа тарелок целесообразно, т. к. в таких случаях можно изобразить кривую «пробоя» уже при минимальных экспериментальных точек, а также можно экстраполировать его в область низких и высоких значений  $C/C_0$ . Результаты этих экспериментов показывают также, что достичь такого числа тарелок возможно путём предварительной химической обработки морденита.

Из таблицы 2 видно также, что изменения значений чисел теоретических тарелок в основном совпадают с изменением значений ёмкостей «пробоя». (Одной из причин некоторых аномалий является тот факт, что число теоретических тарелок зависит не только от ёмкости «пробоя», а также от характера кривых.) Наибольшее значение числа тарелок получается при обработке морденита хлористым аммонием. Такая же картина наблюдается по отношению к значениям ёмкости. Морденит, предварительно насыщенный ионами аммония, является самым благоприятным для захвата цезия: при предварительной обработке морденита с хлористым аммонием в течение 7 часов и в прочих равных условиях его ёмкость «пробоя» по отношению к цезию равна 0,8571 мэкв/г. Отсюда можно сделать вывод, что при данных условиях полная ёмкость морденита 0,8921 мэкв/г (см. табл. 1), то для ионов цезия можно достичь 96% полной ёмкости натурального морденита.

Характерно, что при дальнейшем увеличении времени переход ионов аммония в морденит уменьшается. Это по видимому происходит вследствие перехода ионов алюминия из морденита в раствор, что в свою очередь приведёт к уменьшению активных мест с точки зрения ионного обмена.

Все остальные посторонние ионы, примененные нами, действуют менее благоприятно на процесс захвата цезия.

Предварительная химическая обработка морденита в условиях увеличенного давления (1,6 ат) и температуры (112°C) ухудшает ионный обмен цезия (ёмкость уменьшается).

### Резюме

1. Исследовалось ионообменное свойство отечественного естественного морденита. Изучение кинетики процесса ионного обмена показало, что равновесие устанавливается после 70 мин.

2. Изучение влияния посторонних ионов на процесс показало, что ионы аммония оказывают наибольшее влияние: при их предварительном введении ёмкость морденита по отношению к цезию достигает 96% его полной ёмкости.

3. Предварительная химическая обработка морденита в условиях увеличенного давления и температуры ухудшила ионный обмен цезия.

4. Изучен механизм процесса. Определены полезная и полная ёмкости морденита, а также число теоретических тарелок.

5. Показано, что процесс характеризуется нелинейной изотермической кривой, поэтому для количественного графического анализа необходимое минимальное число теоретических тарелок приблизительно 18.

6. Определена полная ёмкость натурального морденита по отношению к цезию и показано, что ионы натурального морденита, которые обмениваются с цезием в 60,8%-ых натрий, в 21,9%-ых кальций и в 17,3%-ых калий.

### Литература

1. NEMECZ, E.—VARJÚ, Gy.: Földtani Közl. Agyagászv. Füz. **93**, 77 (1964).
2. GÖRÖG, É.—KLOPP, G.—SÜTŐ, J.: Magyar Kémikusok Lapja **23**, 199 (1968).
3. SZEÉNYI, I.—GÖRÖG, É.—KLOPP, G.—SÜTŐ, J.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **13**, 9 (1969)
4. SÜTŐ, J.—GAGYI-PÁLFY, E.—SZEÉNYI, I.: Proceedings of the III. Analytical Chemical Conference Vol. 2. 107 (1970).
5. SÜTŐ, J.—SOMOGYI-HEGEDÜS, Zs.—KLOPP, G.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **15**, 297 (1971)
6. SÜTŐ, J.—GAGYI-PÁLFY, E.—SZEÉNYI, I., ZAJKI, Á.: Periodica Polytechnica, Chem. Eng. **15**, 311 (1971)
7. HORIAKA, N.—MASAKAZU, M.: Nucl. Sc. Abstr. **13**, 30 904 (1972).
8. Брек, Д. В.: Цеолиты молекулярные сита. МИР 1976 Москва.
9. RAPP, J.—VALYON, J.—CZÁRÁN, LNÉ.: MKF **81**, 10 442 (1975).
10. BARRER, R. M.: Farad. Trans. I. 2362 (1974).
11. BRAY, L. A.—FULLAN, H. T.: Advan. in Chem. Ser. **101**, 450 (1971).
12. HELFFERICH, F.: "Ionaustauscher" Verlag Chemie Weinheim, 1959.
13. HESTER, N. K.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **55** (24), 61 (1959).
14. GLUECKAUF, E.: Trans. Farad. **51**, 34 (1955).
15. HESTER, N. K.: Chem. Eng. Progr. **48**, 505 (1952).
16. AMES, L. L. JR.: Amer. Mineral. **45**, 689 (1960).

Béla Tóth György PÁTZAY dr. Ernő ZÖLD	}	H-1521 Budapest
---	---	-----------------