

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ЦЕЗИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОРДЕНИТО-РИОЛИТНЫХ ТУФОВ. II

Д. ПАТЦАИ, Б. ТОТ, и Э. ЗЁЛЬД

Кафедра Химической Технологии Будапештского Технического Университета

Поступило: 15 октября 1979 г.

Представлено: Доц. Д-р. И. Себени

На основе проведенных ранее исследований [1] установили, что аммониевые и калиевые формы морденито-риолитовых туфов, месторождением Мад-Харчатэтэ, являются наиболее приемлемыми для ионного обмена цезия.

В настоящем сообщении излагаем результаты опытов, проведенных с целью установления влияния скорости прохождения реагента через ионообменник, а также влияния температуры и состава раствора на процесс ионного обмена.

На основе результатов проведенных экспериментов определены кривые «пробоя», изображенные в гаусовско-логарифмической системе координат. В такой системе точки «пробоя», в зависимости от числа теоретических тарелок, характерных для эффективности разделения, лежат в одной прямой [2].

Так называемую ёмкость «пробоя» и полную ёмкость здесь также определили из объемов раствора при «пробоях» 0,1% и 50%. Метод определения числа теоретических тарелок, характерный для эффективности разделения, приведен в первом сообщении.

Влияние скорости протекания реагента на ионный обмен цезия на морденитах

В ходе экспериментов применяли химически предварительно обработанный морденит в количестве 7 гр. и с размером частиц 0,32—0,63 мм. Насыщение насадок цезием проводили при температуре 25°C и при скоростях: 1,0 мл/мин, 2,25 мл/мин и 4,5 мл/мин. Данные опытов приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

На основе этих данных можно сделать вывод, что при увеличении скорости потока через аммониевый морденит ёмкость «пробоя» становится значительно больше, чем через калиевый морденит (здесь наблюдается даже уменьшение). Поэтому в дальнейших экспериментах мы применяли аммониевую форму морденита, т. к. при больших скоростях его ёмкость «пробоя» практически такая же, как для калиевой формы при малых скоростях.

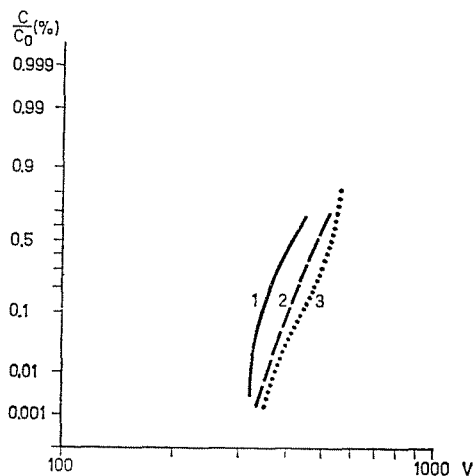


Рис. 1. Влияние скорости протекания реагента на ионный обмен цезия на аммиачном мордените; 1. 1,0 мл/мин; 2. 2,25 мл/мин; 3. 4,5 мл/мин

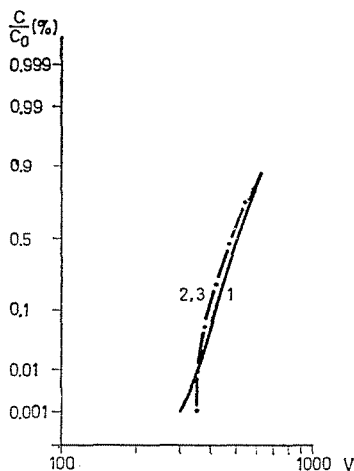


Рис. 2. Влияние скорости протекания реагента на ионный обмен цезия на калиевом мордените; 1. 4,5 мл/мин; 2. 2,25 мл/мин; 3. 1,0 мл/мин

Влияние изменения температуры на ионный обмен цезия на аммиачном мордените

Как известно, равновесие ионного обмена мало зависит от температуры. Однако скорость ионного обмена в среднем на 4% возрастает при увеличении температуры на 1°C [3]. Исходя из этого, мы исследовали влияние изменения температуры на ионный обмен цезия на аммиачном мордените. При этом ионный обмен проводили при температурах 25°C, 50°C и 75°C и при скорости

Таблица 1

Влияние скорости протекания реагента через мордениты на ионный обмен цезия

	Скорость мл/мин	Ёмкость «пробоя»		Полная ёмкость		Число теорет. тарелок
		мл	мэкв/г	мл	мэкв/г	
калневый морденит	1,0	4100	0,8803	5500	0,178	50
	2,25	4108	0,8803	5500	1,178	50
	4,5	3444	0,7380	5740	1,230	37
аммониевый морденит	1,0	3642	0,7824	4600	0,9875	77
	2,25	3797	0,8071	4700	1,007	74
	4,5	4000	0,8571	6100	1,300	54

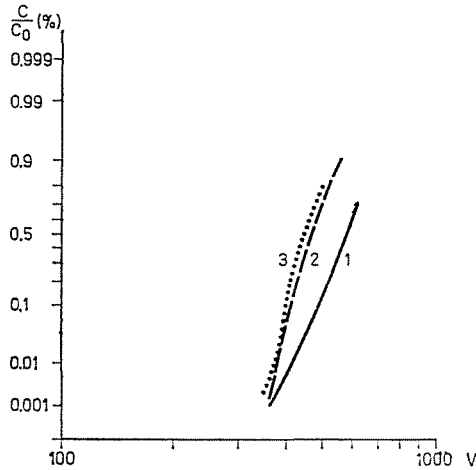


Рис. 3. Влияние изменения температуры на ионный обмен цезия на аммиачном мордените
1. 25 С°; 2. 50 С°; 3. 75 С°

потока 4,5 мл/мин. Навеска и размер частиц морденита были такие же, как и в предыдущих опытах. Результаты экспериментов приведены в таблице 2 и на рисунке 3.

Таблица 2

Влияние изменения температуры на ионный обмен цезия на аммониевом мордените

Время обработки, час	Темпера- тура, °С	Ёмкость «пробоя»		Полная ёмкость		Число теорет. тарелок
		мл	мэкв/г	мл	мэкв/г	
7	25	4000	0,8571	6100	1,30	54
7	50	4000	0,8571	5319	1,14	87
7	75	4000	0,8571	5089	1,09	212

Как видно на данных этих опытов, увеличение температуры не влияет на ёмкость «пробоя»; некоторое уменьшение значений полной ёмкости и увеличение чисел теоретических тарелок показывают только на изменение угла наклона кривой «пробоя».

Таким образом можно сделать вывод, что изменение температуры между 25°C и 75°C не влияет в значительной степени на процесс ионного обмена.

Влияние изменения состава раствора на ионный обмен цезия на аммиачном мордените

Исследовали влияние азотнокислой среды, а также присутствия азотнокислого кальция (которая остается после нейтрализации азотной кислоты карбонатом кальция), присутствия следов стронция и натрия в большой концентрации.

Для проведения опытов применяли растворы хлористого цезия, содержащие хлористый стронций, азотную кислоту; хлористый стронций; азотнокислый натрий и хлористый стронций, а также азотнокислый кальций и хлористый стронций. Температура экспериментов была 25°C. Результаты экспериментов приведены в таблице 3 и на рис. 4.

Результаты этих экспериментов показывают, что при скорости раствора 4,5 мл/мин присутствие стронция снижает значение ёмкости «пробоя» на одну треть, а дополнительное присутствие азотной кислоты — в 15 раз. При скорости 1,0 мл/мин влияние их не так сильно: половина и одна треть соответ-

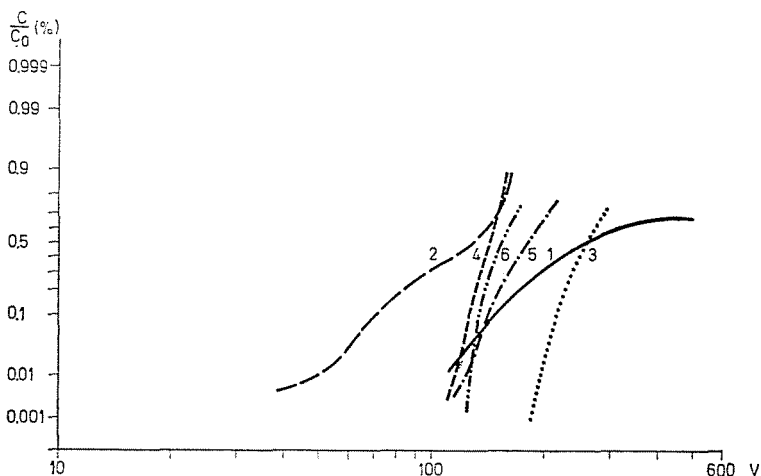


Рис. 4. Влияние изменения состава раствора на ионный обмен цезия на аммиачном мордените: 1. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ H Cs}^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ HSr}^{2+}$, 4,5 мл/мин; 2. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ H Cs}^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ HSr}^{2+} + 0,1 \text{ HNO}_3$, 4,5 мл/мин; 3. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ H Cs}^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ HSr}^{2+}$, 1,0 мл/мин; 4. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ H Cs}^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ HSr}^{2+} + 0,1 \text{ HNO}_3$, 1,0 мл/мин; 5. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ HCs}^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ HSr}^{2+} + 1,0 \text{ HNaNO}_3$, 1,0 мл/мин; 6. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ HCs}^+ + 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ HSr}^{2+} + 0,1 \text{ HCa(NO}_3)_2$, 1,0 мл/мин.

Таблица 3

Влияние изменения состава раствора на ионный обмен цезия на аммиачном мордените

Скорость мл/мин.	Состав раствора	Емкость «пробоя»			Полная емкость		Число теорет. тарелок
		мл	мэкв/г	%	мл	мэкв/г	
4,5	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl}$	4000	0,86	100	6100	1,30	54
4,5	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl} +$ $+ 6,9 \cdot 10^{-3} \text{H SrCl}_2$	1219	0,26	30,2	2800	0,60	4
4,5	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl} +$ $+ 6,9 \cdot 10^{-3} \text{H SrCl}_2 +$ $+ 0,1 \text{H HNO}_3$	270	0,06	6,8	1580	0,34	4
1,0	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl} +$ $+ 6,9 \cdot 10^{-3} \text{H SrCl}_2$	2152	0,46	54	3072	0,66	24
1,0	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl} +$ $+ 6,9 \cdot 10^{-3} \text{H SrCl}_2 +$ $+ 0,1 \text{H HNO}_3$	1252	0,26	30,3	1637	0,35	123
1,0	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl} +$ $+ 6,9 \cdot 10^{-3} \text{H SrCl}_2 +$ $+ 1,0 \text{H NaNO}_3$	1252	0,26	30,3	2102	0,45	27
1,0	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{H CsCl} +$ $+ 6,9 \cdot 10^{-3} \text{H SrCl}_2 +$ $+ 0,1 \text{H Ca(NO}_3)_2$	1392	0,30	35	1752	0,41	80

ственно. Влияние присутствия азотновислого натрия и кальция примерно равноценно влиянию азотной кислоты.

На основе проведенной работы можно утверждать, что процесс перехода ионов цезия в морденит является селективным, т. к. при увеличении

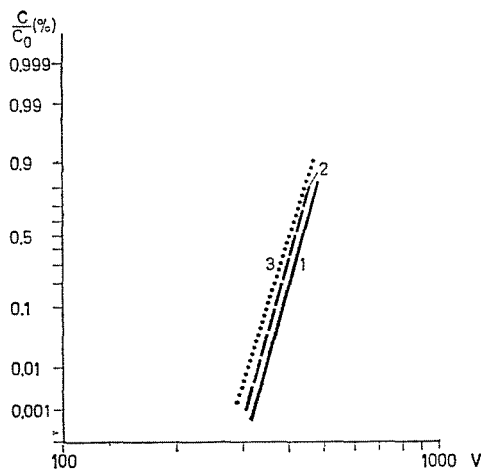


Рис. 5. Исследование воспроизводимости опытов

концентрации таких посторонних ионов, как натрий или кальций на два порядка выше цезия, значение емкости по цезию все еще остается значительным.

Исследовали также воспроизводимость опытов. Для этой цели использовали кривую «пробоя» на аммиачной форме морденита (рис. 5), полученного путем предварительной обработки в течение 14 часов. Данные трех параллельных измерений приведены в таблице 4. В этой таблице сравнены результаты средних значений емкостей тангенсов направлений прямых и их осей пересечений.

Таблица 4
Воспроизводимость опытов

Число измер.	Ёмкость «пробоя» мг	Среднее значен. мг	Отклонение от среднего %	Тангенс направлений	Среднее значение	Отклонение от среднего %	Ось пересеч.	Средн-знач. оси пересеч.	Отклонение от среднего %
1	3469		-1,7	3,241		- 7,9	-1066		-4,2
2	3449	3529	+3,4	4,228	3,521	+20,0	-1172	-1112	+5,4
3	3469		-1,7	3,093		-12,1	-1098		-1,2

На основе этих результатов можно принять воспроизводимость опытов.

Выводы

Установлено, что отечественные морденито-риолитовые туфы можно с успехом применять в качестве ионообменника для извлечения радиоактивного цезия из растворов, содержащих продукты деления урана. Ионообменные качества этих туфов можно улучшить путем предварительной химической обработки.

Наилучшие результаты можно достичь при переводе этих туфов в аммиачную форму.

Ёмкость аммиачной формы морденита мало зависит от скорости потока раствора и от температуры в интервале 25—75°C.

Полная ёмкость аммиачной формы — 1,3 мэкв Cs⁺/г. Ёмкость «пробоя» при 0,1%-ном «пробое» — 0,8571 мэкв Cs⁺/г. (при температуре 25°C и скорости 4,5 мл/мин).

Ионы водорода и натрия в большой концентрации снижают ёмкость «пробоя», однако при уменьшении скорости потока раствора эта ёмкость все же остается значительной. Это показывает на селективность процесса выделения цезия на мордените.

Резюме

1. Исследовалось ионообменное свойство аммиачной формы отечественного естественного морденита. Показано, что ёмкость аммиачной формы морденита мало зависит от скорости потока раствора и от температуры в интервале 25—75°C, при ионообмене цезия из разбавленных растворов (0,0015 моль). Полная ёмкость аммиачной формы 1,3 мэкв Cs⁺/г. Ёмкость «пробоя» при 0,1%-ном «пробое» 0,8571 мэкв Cs⁺/г., при 25°C и 4,5 мл/мин. скорости потока.

2. Ионы водорода и натрия в большой концентрации (1 моль) снижают ёмкость «пробоя», однако при уменьшении скорости потока раствора эта ёмкость всё же остаётся значительной (0,26 мэкв Cs⁺/г.)

Литература

1. Б. Тот—Д. Патцаи—Э. Зёльд, Исследование ионного обмена цезия с применением морденито-риолитовых туфов. 1. *Rev. Polytechn. Chem. Eng.*
2. HESTER, N. K., VERMEULEN, T.: *Chem. Eng. Progr.* 48, 505 (1952).
3. HELFFERICH, F.: *Ion exchange*, MacGraw-Hill Co. Inc. New York (1962), 1660.

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