

Н.Ф.ЧЕЛИЩЕВ В.Ф.ВОЛОДИН В.Л.КРЮКОВ

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВЫСОКО- КРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ



•НАУКА•

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.Ф. ЧЕЛИЩЕВ
В.Ф. ВОЛОДИН
В.Л. КРЮКОВ

5022

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВЫСОКО- КРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ

Ответственный редактор
чл.-корр. АН СССР Л.Н. ОВЧИННИКОВ



МОСКВА "НАУКА"

1988



Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. Н.Ф. Челищев, В.Ф. Володин, В.Л. Крюков — М.: Наука, 1988. — 128. — ISBN 5-02-002637-9.

Монография посвящена ионообменным и физико-химическим свойствам природных высококремнистых цеолитов; основное внимание уделено равновесным и кинетическим параметрам ионного обмена на этих минералах, выявлению общих закономерностей и индивидуальных особенностей ионообменного взаимодействия их с водно-солевыми растворами, а также связи ионообменных свойств с кристаллической структурой цеолитов. Рассмотрены перспективы использования природных цеолитов в ионообменной технологии и при решении природоохранных задач.

Книга рассчитана на геохимиков, химиков-технологов и специалистов по охране окружающей среды.

Ил. 51. Табл. 64. Библиогр. 54 назв.

Рецензенты

Н.И. Хитаров, Э.Э. Сендеров, Е.И. Семенов

Научное издание

**ЧЕЛИЩЕВ Николай Федорович, ВОЛОДИН Валерий Федорович,
КРЮКОВ Виталий Лукич**

**ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА
ПРИРОДНЫХ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ**

Утверждено к печати Институтом минералогии,
геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редактор *Н.И. Тарасова*. Редактор издательства *Т.Б. Гришина*
Художник *Л.А. Рабенану*. Художественный редактор *В.В. Алексеев*
Технический редактор *Г.И. Астахова*. Корректор *Т.И. Шеполова*

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35222

Подписано к печати 06.06.88. Т — 01907. Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл.печ.л. 8,0 + 0,5 вкл. Усл.кр.-отт. 8,9
Уч.-изд.л. 10,5. Тираж 700 экз. Тип зак. 333. Цена 2р. 10к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

Ч $\frac{190420000-225}{042(02)-88}$ 232-88—II

© Издательство "Наука", 1988

ВВЕДЕНИЕ

В результате исследований последних двух десятилетий установлено, что цеолиты являются распространенными породообразующими минералами. Цеолитовые породы широко развиты в туфогенно-осадочных образованиях США, Японии, ВНР, НРБ, ЧССР, Кубы, СФРЮ, КНР, Италии, Франции, Турции, ряда стран Восточной Африки. В Советском Союзе цеолитовые породы широко распространены в туфогенно-осадочных толщах Закавказья, Закарпатья, Туркмении, Крыма, Приморья, Сахалина и Камчатки. Цеолитизация в туфогенно-осадочных породах носит региональный характер, что определяет практически неисчерпаемые запасы цеолитового сырья, высокие содержания цеолитов в породах и благоприятные для разработки условия залегания.

Огромные запасы, возможность использования без предварительного обогащения, низкая себестоимость и уникальные ионообменные и адсорбционные свойства определяют многообразие областей применения природных цеолитов [15, 16, 49]. При этом необходимо подчеркнуть, что основными минералами цеолитовых пород являются высококремнистые цеолиты — клиноптилолит и морденит, синтез которых в промышленных масштабах не производится. Природные цеолиты находят применение в сельском хозяйстве, промышленности и природоохранных мероприятиях таких развитых капиталистических стран, как Япония и США. Ряд товарных продуктов на основе природных цеолитов выпускается в ВНР. Большое внимание вопросам использования природных цеолитов уделяется в НРБ.

В Советском Союзе в широких масштабах проводятся исследования свойств природных цеолитов, а также опытные работы по внедрению их в промышленность и сельское хозяйство. Отмечается возможность использования природных цеолитов в сельском хозяйстве для повышения урожайности зерновых культур и увеличения продуктивности животноводства. Проведены укрупненные испытания по использованию природных цеолитов для очистки отходящих газов от окислов серы, осушки природного газа и доочистки бытовых сточных вод от аммонийного азота, а также в процессах водоподготовки. Кроме того, показана эффективность применения природных цеолитов в качестве наполнителя для резины и бумаги, для извлечения ионов тяжелых металлов и радиоактивных изотопов из сбросных вод, осушки брома, уменьшения слеживаемости солей, получения жидкого стекла, очистки и осветления соков, вин и этилового спирта. Проводятся работы по использованию природных цеолитов

в атомной энергетике, холодильной технике, технологии редких элементов, медицине, цементном производстве и других областях хозяйства [8, 11, 15, 16, 23].

В последние годы наряду с установлением широкого распространения цеолитовых пород и изучением физико-химических свойств природных цеолитов проведен большой объем работ по оценке качества и изучению технологических свойств цеолитного сырья разведываемых месторождений. Установлены высокие содержания клиноптилолита в цеолитовых породах, показана катионная специфика клиноптилолита различных месторождений, оценены механическая, термическая и химическая устойчивость цеолитовых пород, а также адсорбционные и ионообменные свойства клиноптилолита [23]. Разработана технология подготовки природных цеолитов для практического использования.

Области применения природных цеолитов обусловлены их адсорбционными и ионообменными свойствами, а также термической, химической и радиационной устойчивостью. Исходя из адсорбционных свойств природных цеолиты эффузивно-осадочного происхождения можно разделить на две группы (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что в качестве промышленных можно рассматривать только клиноптилолит, морденит и эрионит, так как филлипсит и гейландит обладают малым кинетическим диаметром входных окон и низкой термоустойчивостью, исключающей дегидратацию и регенерацию в производственных условиях. Промышленные цеолиты наряду с высокой термостабильностью обладают также большой кислотостойкостью, что позволяет использовать их для адсорбции кислых газов. Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) промышленных цеолитов оказывает катионная форма. Это, с одной стороны, позволяет путем ионообменного модифицирования получать на основе природных цеолитов адсорбенты с новыми свойствами, а с другой — придает особое значение катионной специфике цеолитов отдельных месторождений.

Адсорбционные свойства природных цеолитов могут использоваться для осушки, очистки и обессеривания сырья и отдельных продуктов нефти, для получения водорода, аммиака, ненасыщенных и ароматических углеводородов, для удаления сернистого газа из промышленных выбросов в газовой, химической и нефтехимической отраслях промышленности, при получении кислорода, азота и аргона из воздуха. Наибольшее практическое значение приобретают природные цеолиты в качестве адсорбентов для осушки газов и неводных жидкостей, извлечения сернистого газа из отходящих газов в цветной металлургии и производстве серной кислоты, а также при извлечении кислорода из воздуха. Модифицированные природные цеолиты могут служить катализаторами при крекинге нефти, антискалантами при транспортировке солей и т.д. [23, 32].

Обменная емкость промышленных цеолитов определяется содержанием алюминия в алюмокремнекислородном каркасе. Наряду с обменной емкостью значительное влияние на химическую устойчивость цеолитов оказывает также отношение кремния к алюминию: чем больше относительное содержание кремния в цеолите, тем он устойчивее к воздействию кислот. В каркасе клиноптилолита и морденита не наблюдается существ-

Классификация природных цеолитов
на основе их адсорбционных свойств

Цеолит	Эффективный кинетический диаметр, Å	Наибольшие сорбируемые молекулы	Термостабильность, °С	Тип месторождений
Филлипсит	2,6	H ₂ O	< 200	Непромышленные
Гейландит	2,6	H ₂ O	< 200	Промышленные
Клиноптилолит	3,5	O ₂	> 700	
Морденит	3,9	CH ₄	> 700	
Эрионит	4,3	C ₃ H ₈	> 700	

венных изменений даже при взаимодействии с весьма кислыми растворами ($\text{pH} < 1$). Высокую кислотостойкость проявляет и эрионит. Указанные цеолиты путем кислотного декатионирования могут быть переведены в водородную форму, в то время как шабазит в кислых растворах разрушается. Поэтому, несмотря на меньшую обменную емкость, высококремнистые цеолиты — клиноптилолит и морденит — могут найти более широкое применение в ионообменной технологии благодаря большей химической и радиационной устойчивости. Способность высококремнистых цеолитов к декатионированию и деалюминированию учитывается также при получении алюмосиликатных катализаторов. По селективности ионного обмена промышленные цеолиты довольно близки и, как правило, характеризуются резкой селективностью к крупным катионам и достаточно высокими скоростями обмена.

Природные цеолиты пригодны для сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr из радиоактивных сбросных вод АЭС и NH_4^+ из бытовых стоков, а также в перспективе для сорбции из промышленных сбросных вод аминов и тяжелых металлов, концентрирования и разделения редких щелочных металлов в природных водах. Широкое применение цеолиты найдут в сельском хозяйстве как минеральные добавки к кормам, для дезодорации животноводческих помещений, улучшения свойств почв. Внесение цеолитовых туфов в почву вместе с удобрениями может значительно повысить урожайность зерновых культур. Опыты по введению клиноптилолита в почву, зараженную радиоактивными изотопами, показывают, что содержание радиоактивных цезия и стронция в зеленой массе растений при этом значительно снижается. Использование природных цеолитов в качестве кормовых добавок позволяет существенно повысить продуктивность скота в животноводстве [48]. Опыты по добавке молотых клиноптилолитовых туфов в корм для животных также дали положительные результаты. При этом максимальный привес животные дали при подкормке цеолитизированными туфами с повышенным содержанием кальция. Исследования показали, что обработка кислых дерново-подзолистых почв Нечерноземья молотыми клиноптилолитовыми туфами позволяет увеличить в 1,5 раза урожайность ячменя. Наибольший эффект был получен при использовании клиноптилолита в аммонийной и калиевой форме.

Природные цеолиты могут служить наполнителями в бумажной и резиновой промышленности, для облицовки труб, при изготовлении специальных бетонов, в качестве сырья для синтеза алюмосиликатных материалов.

Анализ структуры потребления цеолитов в США и Японии показывает, что более половины добычи его идет на нужды сельского хозяйства. Другой значительной отраслью потребления природных цеолитов является бумажная промышленность, а в последние годы — адсорбционная и ионообменная техника. В зависимости от области применения природных цеолитов цены колеблются от 10 до 200 долл./т.

Перспективы использования природных цеолитов в промышленности и сельском хозяйстве в значительной мере определяются возможностями получения товарной продукции из горной массы. Особое значение приобретает технология обогащения: как увеличить выход материала нужного класса, уменьшить выход лежачих зерен, придать зернам цеолитов сферическую форму. Сопоставление различных методов дробления показывает, что уменьшения выхода зерен лежачей формы можно добиться с применением роторного дробления. Нами предложена схема рудоподготовки клиноптилолитовых туфов, по которой щековые дробилки полностью следует заменить роторными типа ДРС.

Дробление цеолитизированных туфов происходит избирательно из-за различной прочности цеолита и главных примесей, представленных кварцем и полевым шпатом. Это приводит к обогащению мелких фракций клиноптилолитом. Показатель избирательности при роторном дроблении может иметь значение от 2 до 4. Для получения особо чистого материала, необходимого для специальных целей, можно практиковать некоторые методы гравитационного обогащения — отмывку на столах с переходом примесей кварца, полевого шпата и кальцита в тяжелую фракцию, центрифугирование в тяжелых жидкостях, магнито-гидростатическую сепарацию и флотацию. По термо- и кислотостойкости, механической прочности и кинетическим параметрам специально подготовленные природные цеолиты значительно лучше, чем гранулированные синтетические цеолиты. Большие запасы и низкая себестоимость цеолитовых туфов с содержанием клиноптилолита или морденита до 90% позволяют говорить о гораздо более широком использовании природных цеолитов по сравнению с синтетическими. Как отмечалось, катионная специфика важна для определения наиболее предпочтительных областей применения цеолитов отдельных месторождений.

На основе современных данных может быть предложена классификация месторождений цеолитов, основанная на различиях в относительных концентрациях обменных катионов (табл. 2).

Приведенная классификация позволяет уже на стадии разведки определить области применения цеолитизированных туфов конкретных месторождений, что важно при подготовке месторождений к промышленному освоению. Катионная специфика цеолитов отдельных месторождений должна быть учтена при разработке технических условий на природные цеолиты.

Природные цеолиты являются новым видом минерального сырья многоцелевого использования. Области применения определяются минералогическими типами цеолитового сырья (табл. 3). При этом не-

Классификация месторождений природных цеолитов по составу обменных катионов

Тип месторождений	Относительные содержания обменных катионов	Предпочтительная область применения	Примеры месторождений
Кальциево-натриевый	Na > Ca > K	Ионный обмен	Дзетви
Натриево-кальциевый	Ca > Na > K	Адсорбция	Ай-Даг
Кальциево-калиевый	K > Ca > Na	Растениеводство	Сокирница
Калиево-кальциевый	Ca > K > Na	Животноводство	Ноемберян

Таблица 3

Минералого-технологические типы цеолитового сырья

Тип сырья	Подтип сырья	Содержание цеолита в породе, мас.%	Применение
Клиноптилолитовый	Клиноптилолитовый	> 50	A, ИО, СХ, СМ
	Клиноптилолит-монтмориллонитовый	> 40	СХ, СМ
	Клиноптилолит-морденитовый	> 10	
Морденитовый	Морденитовый	> 40	A, ИО, СХ, СМ
	Морденит-клиноптилолитовый	> 50	A, ИО, СХ, СМ
		> 10	
Гейландитовый		> 50	СХ, СМ
Филлипситовый		> 50	ИО, СХ, СМ
Шабазитовый		> 50	A

Примечание. А — адсорбция; СХ — сельское хозяйство; ИО — ионный обмен; СМ — строительные материалы.

обходимо подчеркнуть, что для определения предпочтительных областей применения важное значение приобретает катионный состав цеолитов.

Цеолитизированные туфы, как правило, характеризуются весьма высокими содержаниями цеолита, достигающими 90–95%. Однако для большинства месторождений наблюдаются существенные колебания содержания цеолита как в вертикальном разрезе, так и по латерали. Технологические исследования показывают, что цеолитизированные туфы с содержанием цеолитов более 50% могут рассматриваться как промышленные. В конкретных случаях, вероятно, возможно использование пород с более низкими содержаниями цеолитов (до 30%). Это относится, например, к цеолитсодержащим породам карбонатно-кремнистой формации Восточно-Европейской платформы.

Предложенная промышленно-генетическая и минералого-технологическая типизация цеолитового сырья может служить для прогнозной оценки месторождений и определения предпочтительных областей использования цеолитов конкретных месторождений.

Широкие перспективы использования природных высококремнистых цеолитов в качестве селективных ионитов определяют актуальность систематического изучения ионообменных свойств клиноптилолита, морденита и эрионита. Имеющиеся в литературе разрозненные данные различных зарубежных исследователей трудно сопоставимы из-за неполноты сведений о методах проведения эксперимента и качества используемого материала. Поэтому наряду с ранее неизучавшимися ионообменными системами по единой методике было проведено изучение и систем, описанных в литературе. Это позволило провести сравнительный анализ ионообменных свойств природных высококремнистых цеолитов и оценить влияние состава и структуры цеолитов на ионообменную селективность и кинетику ионообменных реакций. На основе систематического изучения ионообменных свойств были определены наиболее перспективные области использования природных цеолитов в промышленности и сельском хозяйстве.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Современные представления о силикатных структурах основаны на развитых Полингом принципах (1947 г.), определяющих структуры сложных ионных кристаллов. Первичной единицей в таких кристаллах является тетраэдрический комплекс, состоящий из небольшого катиона, такого, как Si^{4+} , тетраэдрически координированного с четырьмя ионами кислорода (первое правило Полинга). Замещение кремния на алюминий приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который должен быть нейтрализован дополнительным ионом, расположенным во внутрикристаллических полостях структуры. Если тетраэдры SiO_4 или AlO_4 соединяются общими ионами кислорода в трехмерную решетку, образуются каркасные структуры.

Морденит — наиболее высококремнистый природный цеолит, отношение Si/Al в нем всегда очень близко к 5. Такое постоянство отношения указывает на упорядоченное расположение Si и Al в каркасе.

Структура морденита была установлена Мейером (1973 г.), показавшим, что она состоит из цепей, соединенных между собой через атомы кислорода. Каждый тетраэдр входит по крайней мере в одно из 5-членных колец каркаса. Различные образцы морденита могут иметь в целом сходные каркасы, но отличающиеся в деталях, которые трудно выявить по данным порошковых рентгенограмм. Полученные структурные данные свидетельствуют о некотором различии в строении каркаса и местах локализации катионов в гидратированном натриевом и дегидратированном кальциевом мордените.

В гидратированном каркасе Na -морденита из 8 ионов Na^+ , имеющих в элементарной ячейке $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})$, определена локализация 4 ионов. Эти ионы расположены в малых каналах-нишах. Локализация остальных 4 катионов и молекул воды неизвестна. Такие большие катионы, как цезий, не могут занимать места в узких 8-членных каналах, где локализованы ионы натрия [51]. Молекулы воды при комнатной температуре, очевидно, находятся в нелокализованном состоянии. В дегидратированном каркасе Ca -морденита $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})$ существуют 4 позиции катионов — 3 расположены в малых каналах и 1 в окнах больших каналов. Особенности структуры позволяют объяснить волокнистую морфологию и совершенную спайность в двух направлениях, характерных для кристаллов морденита. Для диффузии мелких молекул в дегидратированном цеолите имеется двухмерная система каналов — боль-

шие каналы параллельно оси c с размером окон $6,7 \times 7,0 \text{ \AA}$ в 12-членных кольцах, перпендикулярных оси c , и узкие каналы параллельно оси b с размером окон $2,9 \times 5,7 \text{ \AA}$ в 8-членных кольцах перпендикулярно оси b . Однако диффузия более крупных молекул может происходить только по системе параллельных одномерных каналов, которые, кроме того, могут блокироваться из-за нарушения кристаллической решетки или присутствия в них аморфного вещества или катионов.

Осуществлен синтез так называемого широкопористого морденита, адсорбционные характеристики которого свидетельствуют о свободной диффузии молекул в больших каналах с диаметром $6,7 \text{ \AA}$. По-видимому, в указанной синтетической модификации цеолита отсутствуют те примеси, которые блокируют каналы в природном мордените. Узкопористую модификацию синтетического морденита можно частично превратить в широкопористую путем кислотной обработки или ионным обменом на NH_4^+ с последующим прокаливанием.

Идеальная химическая формула морденита — $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \times \text{X} \times 28\text{H}_2\text{O}$. Колебания в составе этого цеолита незначительны. В обзорной работе Пасаглия (1975 г.), посвященной кристаллохимии морденита, произведен пересчет наиболее достоверных химических анализов 21 образца морденита из различных месторождений. Атомные коэффициенты Si (при расчете на 72 атома кислорода) меняются от 38,63 до 40,99, Al — от 6,88 до 9,27. Это означает, что атомы Si занимают 80–85% алюмокремнекислородных тетраэдров. Обменными ионами в мордените являются Na^+ и Ca^+ , причем Na^+ обычно больше, чем Ca^{2+} . Образцы в преимущественно К-форме встречаются очень редко. Количество молекул воды в элементарной ячейке морденита колеблется от 25,96 до 30,19.

Клиноптилолит впервые был описан Пирсоном в 1890 г. и ошибочно отнесен к мордениту с большим углом погасания [1]. Дальнейшие исследования позволили установить рентгеновскую идентичность каркаса клиноптилолита и гейландита. Однако существующее мнение о структурной их идентичности не позволяет объяснить значительное различие их ионообменных свойств. Построение проекции каркаса клиноптилолита, по данным проведенного недавно его структурного исследования [31], показывает, что клиноптилолит и гейландит несколько отличаются по топологии каркаса. В структуре гейландита алюмокремнекислородные тетраэдры группируются в 4-, 5- и 6-членные кольца, а в структуре клиноптилолита — в 3-, 4- и 5-членные. Размеры каналов, образованных 10- и 8-членными тетраэдрическими кольцами, у клиноптилолита несколько больше, чем у гейландита. В структуре клиноптилолита имеется новая структурная позиция C_3 , отсутствующая в гейландите.

Вероятно, различия в распределении локальных электростатических зарядов в структурах рассматриваемых минералов, как и геометрические факторы, оказывают существенное влияние на способность компенсирующих катионов к ионному обмену.

Для диффузии ионов и молекул имеется двумерная система каналов трех типов — параллельно оси a с размером окон $4,0 \times 5,6 \text{ \AA}$ в 8-членных кольцах перпендикулярно оси a , параллельно оси c с размером окон $4,4 \times 7,2 \text{ \AA}$ в 10-членных кольцах перпендикулярно оси c и 50° к оси a с размером окон $4,1 \times 4,7 \text{ \AA}$ в 8-членных кольцах перпендикулярно оси c . Для ло-

кализации катионов имеется три типа мест — два на стенках каналов и один в пересечении 8-членных колец. Молекулы воды в каналах координируются с катионами [23].

Параметры элементарной ячейки, рассчитанные Бойлсом (1972 г.) для 16 образцов гейландита и клиноптилолита, колеблются в следующих пределах: $a = 17,623 - 17,725 \text{ \AA}$; $b = 17,864 - 18,054$; $c = 7,392 - 7,431$; $\beta = 116,153 - 116,259 \text{ \AA}$. Клиноптилолит имеет большие параметры a , c и β , чем гейландит.

Изучение различных катионных форм клиноптилолита месторождения Дзегви (ГССР) [31] показало значительную зависимость интенсивности линий от размера и заряда обменных катионов, межплоскостные же расстояния практически не изменяются. При замещении натрия на цезий и некоторые тяжелые металлы (Ag, Pb) наблюдается значительное уменьшение интенсивности всех линий и особенно самых сильных.

Клиноптилолит, как и морденит, характеризуется высоким отношением Si/Al. Состав клиноптилолита может быть охарактеризован следующей идеализированной формулой — $(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. С тех пор как этот цеолит выделен в самостоятельный вид, дискуссионным является вопрос о пределах возможного изменения его химического состава и соотношениях между клиноптилолитом и гейландитом. На основании обобщения химических анализов 48 образцов гейландита и 7 образцов клиноптилолита Мамптон (1960 г.) установил следующие пределы изменения Si/Al отношений: для гейландита — 2,75–3,25; для клиноптилолита — 4,25–5,25. Мэсон и Сэнд (1960 г.) показали, что эти минералы различаются по содержанию катионов. В клиноптилолите молекулярные количества $\text{Na} + \text{K} > \text{Ca} + \text{Mg}$, в гейландите наоборот. Алиети (1967 г.) в тройной диаграмме $\text{Si}_9\text{O}_{18}\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{O}_{18} - (\text{Na}, \text{K})_9\text{Al}_9\text{O}_{18}$ выделил поле гейландита между значениями суммы $\text{Ca} + \text{Mg}$ 1,05 и 0,75. Область, где сумма $\text{Ca} + \text{Mg}$ менее 0,75, принадлежит клиноптилолиту.

Опубликованные в последние годы химические анализы Са-клиноптилолитов и образцов с отношением Si/Al между 3,25 и 4,30 свидетельствуют о том, что между клиноптилолитом и гейландитом нет такой четкой обособленности, которая отмечалась в работах Мамптона (1960 г.). Бойлс (1960 г.) с учетом появления новых данных предложил следующую номенклатуру: конечный член серии гейландита имеет отношение Si/Al 2,9–3,0, а клиноптилолита — 5,0–5,1. Отношение 4,0 может служить для разделения серий: 4,0 и более — клиноптилолит; 4,0 и менее — гейландит. Цеолит с отношением Si/Al = 4 может иметь при идеальной формуле $(\text{Si} + \text{Al} = 36)$ следующую формулу безводной элементарной ячейки — $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_{3,6} \cdot \text{Al}_{7,2}\text{Si}_{28,8}\text{O}_{72}$.

Сравнительное изучение клиноптилолитов из месторождений Закавказья и Закарпатья показало, что по относительным содержаниям кремния и алюминия, а также по содержанию воды образцы клиноптилолита Закавказья близки между собой, то же отмечалось и для образцов из различных районов Закарпатья [23]. Однако клиноптилолит из Закарпатья характеризуется более высоким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Эрионит впервые был описан как продукт заполнения трещин в туфах риолитов в округе Бейкер (Орегон, США). Его структура расшифрована Стеллсом и Гардом (1959 г.). Каркас эрионита образован параллельными

6-членными кольцами, соединенными с помощью 4- и 8-членных колец. Для структуры эрионита характерны вытянутые вдоль оси /001/ колонны, состоящие из последовательно чередующихся гексагональных призм и "канкринитовых" ячеек. Сбоку от колонн расположены большие полости. Для диффузии ионов и молекул имеются: трехмерная система каналов— перпендикулярно оси c с размером окон $3,6 \times 5,2 \text{ \AA}$ в 8-членных кольцах — и одномерная система каналов, которая проходит через 6-членные кольца параллельно оси c со свободным диаметром $2,5 \text{ \AA}$. Связи между колоннами из "канкринитовых" ячеек и (Al, Si)-O гексагональных призм в структуре эрионита жесткие, о чем свидетельствует устойчивость его (Al, Si)-O каркаса в процессе термической дегидратации.

Канкринитовые ячейки в эрионите, представляющие собой изолированные полости, заняты ионами K^+ . Остальные обменные катионы и молекулы воды расположены в больших полостях. Однако особенности их локализации, так же как распределение Al и Si в каркасе, практически не изучены. Замещение K^+ на Ag^+ в небольших изолированных полостях приводит к некоторой деформации (Al, Si)-O каркаса. Однако небольшое количество ионов K^+ в эрионите (1,7% от общего числа ионов), лишь частично ($Y_{K \rightarrow Ag} = 0,6$) замещенных на Ag^+ , незначительно отражается на свойствах цеолита.

Параметры элементарной ячейки различных природных эрионитов близки: $a = 13,21 - 13,27 \text{ \AA}$; $c = 15,05 - 15,12$. Изучение ИК-спектров и рентгенограмм природного и катионзамещенных форм эрионита показало, что замещение обменных катионов практически не отражается на собственных колебаниях (Al, Si)-O каркаса и на параметрах элементарной ячейки.

Эрионит также является одним из наиболее высококремнистых природных цеолитов с отношением $Si/Al = 3,0 - 3,5$. Идеализированный состав элементарной ячейки выражается формулой $(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4,5} Al_9 Si_{12} O_{72} \times 27H_2O$.

Кристаллохимическая возможность широкого взаимозамещения обменных катионов в больших полостях эрионита обуславливает разнообразие составов природных образцов. Обычно в них одновременно присутствуют калий, натрий, кальций и магний, при этом, как правило, щелочных ионов больше, чем щелочноземельных.

Обменные катионы в структуре эрионита могут располагаться как в мелких "канкринитовых" ячейках, так и в больших полостях. Рентгенографическое исследование эрионита показало, что "канкринитовые" ячейки заняты щелочными катионами, причем наиболее вероятно расположение в них ионов K^+ . Последнее подтверждается невозможностью замещения ионным обменом калия в эрионите другими щелочными катионами. Обменные катионы, расположенные в больших полостях эрионита, как правило это Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , легко замещаются в водных растворах и расплавах солей на различные одно- и двухвалентные катионы [37, 38].

Количество ионов K^+ в большинстве природных эрионитов превышает число "канкринитовых" ячеек в цеолите, что соответствует, по-видимому, расположению в каждой из них одного иона K^+ , остальные ионы K^+ располагаются в больших полостях. Однако в некоторых образцах содержание K^+ оказывается недостаточным для заполнения всех "канкринитовых"

Полный химический анализ высококремнистых природных цеолитов

Компоненты	Морденит		Клиноптилолит		Эрионит	
	Мас. %	Содержание ионов в з.я.	Мас. %	Содержание ионов в з.я.	Мас. %	Содержание ионов в з.я.
SiO ₂	64,98	Si 38,94	62,36	Si 28,18	57,83	Si 27,85
TiO ₂	0,28	Ti 0,11	0,39	Ti 0,13	—	Al 7,88
Al ₂ O ₃	10,50	Al 7,42	13,14	Al 7,01	13,95	Fe 0,11
Fe ₂ O ₃	3,25	Fe 1,44	1,63	Fe 0,55	0,40	Mg 0,37
FeO	—	Mg 0,40	—	Mg 0,62	—	Ca 3,10
MgO	0,44	Ca 2,95	0,92	Ca 1,32	0,52	Na 0,46
MnO	—	Na 2,16	0,02	Na 3,50	—	K 2,01
CaO	4,60	K 0,36	2,72	K 0,69	6,06	H ₂ O 27,79
Na ₂ O	1,86	H ₂ O 26,98	3,99	H ₂ O 20,57	0,53	O 72
K ₂ O	0,52	O 96	1,20	O 72	3,26	
H ₂ O ⁺	9,98		8,32		12,27	
H ₂ O ⁻	3,51		5,33		5,15	
	99,92		100,02		99,97	

Состав элементарной ячейки:

Морденит: Na_{2,16}K_{0,36}Mg_{0,40}Ca_{2,95}[(Al_{7,42}Fe_{1,44})(Si_{38,94}Ti_{0,11})·O₉₆]·26,98H₂OКлиноптилолит: Na_{3,50}K_{0,69}Mg_{0,62}Ca_{1,32}[(Al_{7,01}Fe_{0,55})(Si_{28,18}Ti_{0,13})·O₇₂]×20,57H₂OЭрионит: Na_{0,46}K_{2,01}Mg_{0,37}[(Al_{7,88}Fe_{0,11})Si_{27,65}O₇₂]·27,79H₂O.

Примечание. Здесь и далее в таблицах прочерк означает отсутствие компонента.

ячеек. В этом случае в некоторых из них находятся, по-видимому, ионы Na⁺. Так как катионы, расположенные в "канкринитовых" ячейках, в процессах ионного обмена не участвуют, содержание их соответствует составу "канкринитовых" ячеек цеолита в момент его кристаллизации.

Наши исследования ионообменных свойств высококремнистых цеолитов проводились в основном на образцах цеолитов из месторождений СССР — морденит из туфогенно-осадочного месторождения Кемерли (АзССР), клиноптилолит из туфогенно-осадочного месторождения Дзегви и эрионит из изверженных пород месторождения в районе г. Ахалцихе (ГССР). Исходные образцы содержали 80–85% цеолита и 15–20% примесей — в основном кварц, полевые шпаты, кальцит, хлориты, а также оксиды металлов.

Представительные пробы цеолитов были подроблены, расситованы по фракциям и обогащены методами электромагнитной сепарации и центрифугирования в тяжелых жидкостях. В экспериментальных исследованиях использовались как исходные цеолиты, так и обогащенные породы с содержанием 90–95% цеолита. В некоторых случаях для получения проб с более высоким содержанием цеолита проводилась их отборка под бинокуляром.

С целью идентификации данных цеолитов был сделан их полный химический анализ и проведен пересчет результатов с приведением к элементарной ячейке, содержащей 72 атома кислорода для клиноптилолита и эрионита и 96 атомов кислорода для морденита (табл. 4). Так как образцы цеолита

Рентгеноструктурные данные высококремнистых природных цеолитов

Морденит			Клиноптилолит			Эрионит		
<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>
9,89	020	14	8,97	020	82	11,29	100	80
8,97	200	74	7,95	002	14	9,03	101	45
6,78	220	21	6,75	101	11	6,80	110	100
6,58	111	44	5,23	031	12	6,55	102	50
6,37	130	20	5,12	112	24	5,70	200	26
5,76	310	14	4,654	130	22	5,32	201	16
4,656	131	11	4,362	103	9	4,565	202	12
4,504	330	35	3,961	132	100	4,313	210	78
4,242	041	30	3,928	042	74	4,149	211	25
3,982	150	82	3,715	141	8	3,805	300	43
3,825	241	21	3,556	211	12	3,743	212	42
3,740	002	16	3,418	051	38	3,560	104	17
3,470	202	100	3,305	202	9	3,298	220	28
3,382	350	72	3,162	222	44	3,221	213	24
3,214	511	70	3,134	222	11	3,164	114	11
3,200	260	65	3,079	231	10	3,135	311	10
2,981	261	20	2,982	044	61	2,861	400	70
2,890	332	23	2,791	035	28	2,832	214	36
2,807	152	10	2,744	161	22	2,809	401	42
2,511	442	18	2,674		9	2,622	304	15
2,454		20	2,436		11	2,497	410	24
2,277		10	2,415		8	2,479	224	13

Таблица 6

Данные по поведению высококремнистых природных цеолитов при дегидратации

Цеолит	ТГА*		ДТА**		Структура не изменяется
	Потеря веса, %	<i>T</i> ^o , C	Тип реакции	<i>T</i> ^o , C	
Морденит	Непер. 12,4	200–230	Эндо	35–320	До 850° C
Клиноптилолит	Непер. 15,6	210	Эндо	50–450	До 800° C
Эрионит	Непер. 19,6	200–220	Эндо	40–380	До 750° C

*ТГА — данные термогравиметрического анализа; потеря веса дана в расчете на первоначальный вес образца; непер. — непрерывная потеря воды с повышением температуры.

**Данные дифференциального термического анализа; эндо — эндотермическая реакция.

тов были высокой чистоты, то расчет содержания ионов в элементарной ячейке сделан без учета примесей. Кроме того, проведены исследования методами рентгеновской дифрактометрии и термического анализа (табл. 5, 6). Полученные результаты физико-химического исследования морденита, клиноптилолита и эрионита хорошо согласуются с литературными данными [1, 18].

ВТОРИЧНАЯ ПОРИСТОСТЬ

Технологические свойства цеолитизированных туфов определяются не только содержанием главного цеолитного минерала, но и общим минеральным составом, особенностями структуры кристаллического агрегата. Основными параметрами, определяющими технологические свойства цеолитизированных туфов, являются содержание, вид и катионный состав цеолита, морфология и размер его микрокристаллитов, присутствие активных примесных минералов (другие цеолиты, монтмориллонит и др.), присутствие абразивных минералов (кварц, полевые шпаты), вторичная пористость породы.

В адсорбционную емкость цеолитизированных туфов заметный вклад вносит вторичная пористость [6]. Со вторичной пористостью может быть связан целый ряд технологических свойств цеолитизированных туфов, не находящих объяснения из данных по адсорбции на микропорах цеолитов. Кроме того, пористая структура туфов может оказывать существенное влияние на кинетику ионообменных реакций [22]..

Исследования капиллярно-пористой структуры цеолитизированных туфов из месторождений Ай-Даг (АзССР), Дзегви (ГССР), Ноемберян (АрмССР) и Сокирница (УССР) проводились по стандартной методике [13], которая позволяет определять интегральные и дифференциальные объемы пор твердых тел в диапазоне эквивалентных радиусов от 30 до 35 000 Å (табл. 7).

Приведенные в табл. 7 данные показывают, что для изученных месторождений по суммарному объему пор намечается следующий ряд убывания пористости:

Ай-Даг \gg Дзегви $>$ Ноемберян $>$ Сокирница.

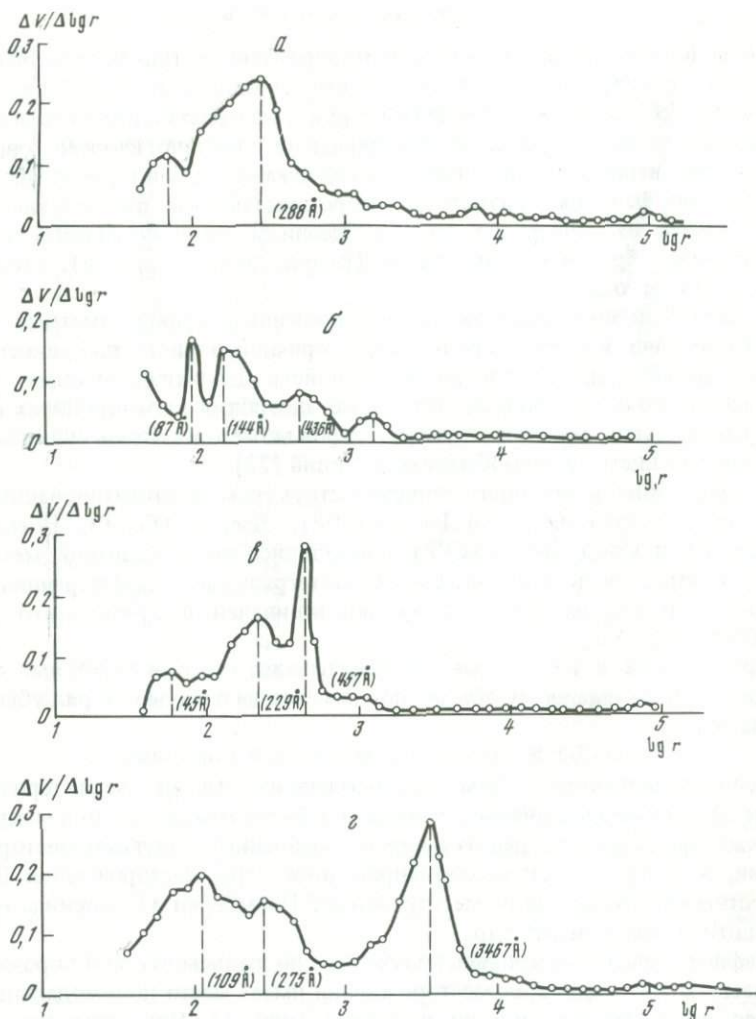
Цеолитизированные туфы месторождения Ай-Даг характеризуются более высокими значениями суммарного объема микро-, мезо- и макропор, а также эффективного радиуса пор по сравнению с другими месторождениями, в то время как цеолитизированные туфы месторождения Дзегви существенно отличаются от месторождений Ноемберян и Сокирница только большим объемом макропор.

Дифференциальные кривые, полученные по данным ртутной порометрии, показывают, что для всех месторождений имеет место полимодальный характер распределения пор по размерам (рис. 1). При этом для туфов

Таблица 7

Характеристика капиллярно-пористой структуры
цеолитизированных туфов основных месторождений СССР

Месторождение	Суммарный объем пор по H_2O , $см^3/г$	Объем микропор по CH_3OH , $см^3/г$	Объем микропор по C_6H_6 , $см^3/г$	Объем мезопор по C_6H_6 , $см^3/г$	Объем макропор по Hg , $см^3/г$	Эквивалентный радиус пор, Å
Ай-Даг	0,260	< 0,01	0,012	0,052	0,196	1837
Дзегви	0,150	< 0,01	0,005	0,029	0,116	221
Ноемберян	0,113	0,023	0,006	0,019	0,065	140
Сокирница	0,100	< 0,01	0,007	0,037	0,066	312



Р и с . 1. Характер пористой структуры цеолитизированных туфов различных месторождений

a – Ай-Даг; *б* – Дзевзи; *в* – Ноемберян; *г* – Сокирница; *r* – радиус пор, *V* – суммарный объем пор

месторождения Ай-Даг максимумы эффективных радиусов смещены в сторону больших величин по сравнению с месторождениями Сокирница, Дзевзи и особенно Ноемберян, в которых полностью отсутствует максимум, приходящийся на крупные поры с радиусом более 1000 \AA .

Полиmodalность пористой структуры цеолитизированных туфов, полученная по данным ртутной порометрии, хорошо согласуется с многоуровневостью строения цеолитизированных туфов, выявленной методом сканирующей электронной микроскопии при различных увеличениях [27]. Для всех исследованных месторождений установлено три структурных

Многоуровневая структура вторичной пористости
цеолитизированных туфов

Увеличение	Уровень структурной иерархии	Структурные единицы	Взаимоотношение структурных единиц	Средние размеры, нм	
				поры	микрорекристаллиты
10^2	1	Микрожеоды и микротрещины	Однородное распределение в массе туфа	$n \cdot 10^5$	
10^3	2	Таблитчатые, хорошо образованные кристаллы	Беспорядочное, реже ориентированное заполнение микрожеод и трещин		$n \cdot 10^4$
	3 ₁	Объемные агрегаты уплощенных сростаний микрокристаллитов	Беспорядочная неплотная упаковка в межжеодовом пространстве	$n \cdot 10^3$	
$10^4 - 10^5$	3 ₂	Уплощенные сростания микрокристаллитов	Субпараллельная и неплотная упаковка в объемных агрегатах	$n \cdot 10^2$	
	3 ₃	Таблитчатые округлые микрокристаллиты	Плотная упаковка с неявными границами в уплощенных сростаниях		$n \cdot 10^3$

уровня, отличающихся не только метрическими параметрами, но и морфологическими особенностями (табл. 8).

Первый уровень структурной иерархии представлен микрожеодами и микротрещинами, достаточно равномерно распределенными в массе туфа. Второй структурный уровень представлен хорошо образованными кристаллами клиноптилолита, слагающими стенки микрожеод и микротрещин (табл. I–VI)¹. Степень заполненности микрожеод возрастает в ряду Ай-Даг > Дзевги > Сокирница.

Третий уровень составляет межжеодовое пространство, сложенное субпараллельно и неплотно упакованными объемными агрегатами уплощенных сростаний микрокристаллитов. Уплощенные сростания состоят из таблитчатых округлых микрокристаллитов с неявными границами (табл. VII–VIII).

Таким образом, наблюдаемая картина многоуровневого строения цеолитизированных туфов в виде ажурной постройки, состоящей из соприкасающихся кристаллов микрожеод и последовательно агрегированных микрокристаллитов из межжеодового пространства, в целом существенно неплотно упакованных на каждом структурном уровне, позволяет объяснить полимодальный характер распределения размеров вторичных пор в этой постройке. Выявленные общие закономерности пористой структуры цеолитизированных туфов могут служить основой для понимания

¹ Табл. I–VIII см. в конце книги.

целого ряда нецеолитных эффектов, таких, как повышенная влагоемкость, адсорбция крупных органических молекул и др. Существенные различия в метрике структурных элементов (пор, микрокристаллитов) для цеолитизированных туфов разных месторождений позволяют объяснить специфику их адсорбционных и ионообменных свойств при близком валовом содержании клиноптилолита. Эти данные показывают, что наряду с оценкой типа и количества цеолита в туфе необходимо проводить комплексное исследование его текстурно-структурных особенностей.

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Одной из важных эксплуатационных характеристик ионообменных материалов является устойчивость частиц сорбента в растворах электролитов. Известно, что природные высококремнистые цеолиты по механической прочности близки к песчаникам и известнякам и обладают значительной химической устойчивостью каркаса в растворах кислот и гидроксидов [1, 7, 21]. Однако влияние химической обработки на диспергирование частиц цеолитов изучено недостаточно.

В работе рассмотрены клиноптилолитовые туфы месторождения Дзегви и морденитовые туфы месторождения Кемерли (АзССР) с высокими содержаниями цеолита.

Основными сопутствующими цеолитам минералами являются кварц и полевой шпат, не участвующие в ионообменных реакциях и обладающие весьма высокой химической устойчивостью. Различные катионные формы цеолита были получены обработкой растворами соответствующих хлористых солей. Для оценки устойчивости частиц цеолита навеску туфа 10 г фракции $- 2,7 + 2,0$ мм контактировали с 40 мл раствора электролита во вращающейся со скоростью 16 об/мин пробирке в течение 6 ч, затем промывали цеолит водой и в мокром виде рассеивали на классы. Предварительно определили, что в выбранных условиях перемешивания самоистирания цеолитового туфа в воде не происходит. Следовательно, изменения гранулометрического состава цеолитового туфа происходят в результате его химического взаимодействия с раствором электролита, т.е. отражают устойчивость частиц образца.

Из результатов, представленных на рис. 2 и 3, видно, что частицы цеолитизированных туфов устойчивы в широком интервале изменения концентраций солей, кислот и гидроксидов, за исключением концентрированных растворов сернокислых солей железа и алюминия, в которых наблюдается явление самодиспергирования частиц цеолитов. Наиболее вероятной причиной разрушения частиц цеолитов, содержащих крупные обменные катионы щелочных металлов и аммония, является образование в процессе ионного обмена новой фазы (малорастворимого кристаллического осадка квасцов) и развитие кристаллизационного давления внутри частиц цеолита.

Полученный ряд устойчивости катионных форм клиноптилолита $\text{Na}^+ \sim \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ совпадает с направлением уменьшения растворимости квасцов от калия к цезию, что способствует более полному разрушению частиц цеолита. Для морденита этот ряд имеет более сложный характер $-\text{Na}^+ \sim \text{Ca}^{2+} \sim \text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ \sim \text{K}^+ > \text{Rb}^+$. Частицы цезиевой формы

Рис. 2. Устойчивость частиц различных катионных форм клиноптилолита в туфах по отношению к растворам электролитов (N — здесь и далее на рисунках суммарный выход класса крупности)

1-4 — Na-форма: 1 — 2, 2 М HCl, 2 — 5,6 М HCl, 3 — 2,0 М NaOH, 4 — 5,0 М NaOH; 5-9 — Cs-форма: 5 — 1,1 М HCl, 6 — 0,4 М $KMnO_4$, 7 — 3,5 М $AlCl_3$, 8 — 0,7 М $Fe_2(SO_4)_3$, 9 — 0,85 М $Al_2(SO_4)_3$; 10, 11 — Ca-форма: 10 — 2,0 М Na_2CO_3 , 11 — 3,0 М $(NH_4)_2CO_3$

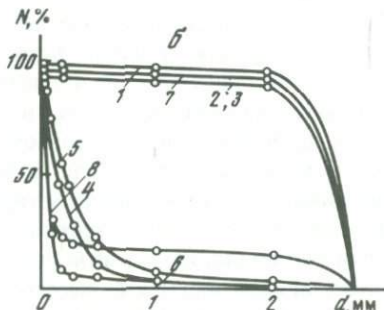
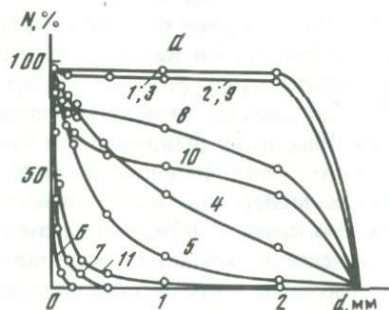
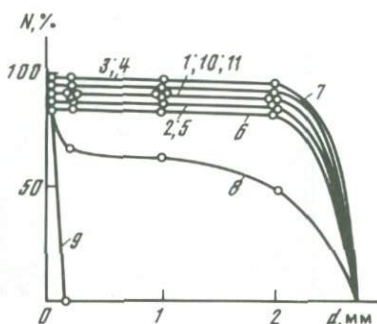


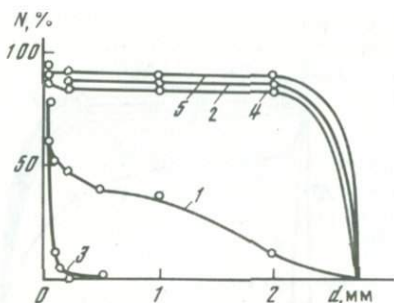
Рис. 3. Влияние катионной формы цеолита на устойчивость его частиц в 0,85 М растворе сернокислого алюминия

a, b — туф: a — клиноптилолитовый, b — морденитовый; 1 — природная форма; 2 — Ca^{2+} ; 3 — Na^+ ; 4 — K^+ ; 5 — NH_4^+ ; 6 — Rb^+ ; 7 — Cs^+ ; 8 — Cs^+ (8 мин); 9 — Cs^+ (90° С, 120 мин); 10 — Cs^+ (0,17 М $Al_2(SO_4)_3$); 11 — Cs^+ [0,34 М $Al_2(SO_4)_3$]

морденита устойчивы при 6-часовой обработке, однако за 48 ч они разрушаются, выход исходного класса 2,0 мм составляет 16,6% (см. рис. 3, б). Замедление процесса связано с особенностями строения кристаллической решетки морденита, в силу которых крупные катионы цезия не могут диффундировать между соседними большими каналами. Рубидий проникает через узкие окна диаметром 2,8 Å, поэтому уже за 6 ч обработки частицы рубидиевой формы морденита сильно разрушаются.

Изучение условий обработки цезиевой формы клиноптилолитового туфа показало, что в 0,85 М растворе сернокислого алюминия разрушение частиц цеолита происходит довольно быстро: после 8 мин контакта (см. рис. 3, а) выход исходного класса уменьшается вдвое. Значительное влияние на устойчивость частиц цеолита оказывает концентрация раствора сернокислого алюминия. Устойчивость частиц цеолита резко падает с увеличением концентрации раствора, поскольку в присутствии избытка сернокислого алюминия растворимость алюмоцезиевых квасцов снижается [14]. При повышении температуры раствора до 90° С частицы клиноптилолитового туфа не разрушаются, что можно объяснить большей растворимостью алюмоцезиевых квасцов при повышенной температуре.

Представления о важной роли квасцов в процессе разрушения частиц цеолитизированных туфов были подтверждены физико-химическими исследованиями цезиевой формы клиноптилолита, претерпевшего разру-



Р и с . 4. Устойчивость частиц клиноптилолитового туфа при последовательной обработке растворами соляной кислоты и гидроксида натрия

1 - 2,2 М НСl → 2,0 М NaOH;
 2 - 2,0 М NaOH → 2,2 М НСl;
 3 - 5,6 М НСl → 5,0 М NaOH;
 4 - 5,0 М NaOH → 5,6 М НСl;
 5 - 0,2 М НСl → 0,2 М NaOH
 (трехкратная обработка)

шение в растворе сернокислого алюминия. Рентгенограммы и ИК-спектры колебаний каркаса цезиевой формы клиноптилолита показали, что изменений структуры цеолита не происходит, значит, разрушение частиц цеолита имеет механический характер, но является следствием ионообменного взаимодействия цеолита с раствором. Частицы цеолитизированного туфа состоят из мелких монокристаллов цеолита, беспорядочно сросшихся в различных направлениях, и примесных минералов. При взаимодействии цеолитизированного туфа, содержащего крупные обменные катионы щелочных металлов, с раствором сернокислого алюминия растущие на стыках микрокристаллов цеолита квасцы силой кристаллизационного давления разрушают частицы туфа на отдельные блоки по слабым местам межкристалльных связей. Опыт с параллелепипедом из клиноптилолитового туфа размера $5 \times 10 \times 15$ мм показывает, что разрушение частиц цеолита происходит не только с поверхности. При контакте с раствором сернокислого алюминия начинается скругление граней, а затем образец разваливается на несколько осколков. Наличие хорошо сформированных октаэдрических кристаллов алюмоцезиевых квасцов в клиноптилолитовом туфе после 10 мин обработки раствором сернокислого алюминия было установлено методом электронной микроскопии.

При кислотной обработке высококремнистых цеолитов наряду с деалюминированием происходит также деалюминирование каркаса. Поэтому представляло интерес изучить, как это влияет на устойчивость частиц цеолита в щелочных растворах. Полученные данные представлены на рис. 4.

Видно, что предварительная обработка клиноптилолитового туфа раствором соляной кислоты с концентрацией более 2 моль/л резко снижает устойчивость частиц цеолита в щелочи. При этом наблюдаются значительные потери цеолита по массе (до 40%) за счет растворения образца в щелочной среде. В разбавленных растворах кислот и гидроксидов частицы цеолита устойчивы; так, даже трехкратная обработка туфа 0,2 М растворами НСl и NaOH не приводит к значительному изменению гранулометрического состава образца. Предварительная обработка цеолита концентрированными растворами едкой щелочи не влияет на устойчивость его гранул в кислых растворах.

Проведенные исследования позволяют наметить некоторые общие закономерности диспергирования частиц цеолитизированных туфов в растворах электролитов.

При кислотнo-щелoчной oбpaботке paзpyшение чaстиц цеолитoв пpoисxoдит в peзyльтaтe снижeния мeхaничeской пpoчнoсти чaстиц пpи дeaлюминoвaнии кaркaсa и paствoрeнии кpeмнeзeмa в щeлoчи.

Пpи oбpaботкe цеолитa сoлeвым paствoрoм, спoсoбным oбpaзoвывaть c oбмeнными кaтиoнaми мaлopaствoримoe сoeдинeниe, paзpyшeниe чaстиц цеолитoв пpoисxoдит в peзyльтaтe вoзникнoвeния кpистaллизaциoннoгo дaвлeния внyтpи чaстиц цеолитa.

Извeстнo, чтo для пoлyчeния вoдopoднoй фoрм синтeтичeских цеолитoв из сeбeрнянoй фoрмy иcпoльзyeтcя пpoцeсс c oбpaзoвaниeм втoрoй твeрдoй фaзы — мaлopaствoримoгo хлoридa сeбeрa, нo дeстpyкция гpaнyл пpи этoм нe нaблюдaeтcя. В нaших oпытax пpи oбpaботкe кaльциeвoй фoрмy клинoптилoлитoвoгo тyфa в кoнцeнтpиpoвaннoм paствoрe углeкислoгo нaтpия и aммoния (см. pис. 2) тaкжe oбpaзyeтcя втoрaя твeрдaя фaзa, нo измeнeниe гpaнyлoмeтpичeскoгo сoстaвa цеолитa пpи этoм нe пpoисxoдит. Вepoятнo, чтo спoсoбнoсть oсaдкa, oбpaзyющeгoся в пpoцeссe вoзмoдeйствия oбмeннoгo кaтиoнa c paствoрoм, paзpyшaть чaстицы цеолитa oпpeдeлeтcя oсoбeннoстями гaбитyсa кpистaллoв и cкoрoстью их poстa.

Тaк кaк квaсцы oбычнo кpистaллизyютcя в видe кpyпнoх, хoрoшo oгpaнeчeннoх кpистaллoв, их oбpaзoвaниe внyтpи чaстиц цеолитa пpивoдит к вoзникнoвeнию знaчeтeльнoгo кpистaллизaциoннoгo дaвлeния, oбyслoвливaющeгo oбнapyжeннoe нaми явлeниe сaмoдиспepгиpoвaния чaстиц вoыкoкpeмнистых цеолитoв в paствoрax элeктpoлитoв. Этo явлeниe имeeт яркo выpaжeнный спeцифичeский хaрaктep и сyщeствeннoм oбpaзoм зaвисит кaк oт yслoвий oбpaботки, тaк и oт пpиpoды oбмeннoгo кaтиoнa и стpyкчyры цеолитa.

Тaким oбpaзoм, yстaнoвлeннe нaми oсoбeннoсти диспepгиpoвaния чaстиц пpиpoднoх вoыкoкpeмнистых цеолитoв в paствoрax элeктpoлитoв слeдyeт yчитывaть пpи paзpaбoткe пpoцeссoв их пpoмышлeннoгo иcпoльзoвaния.

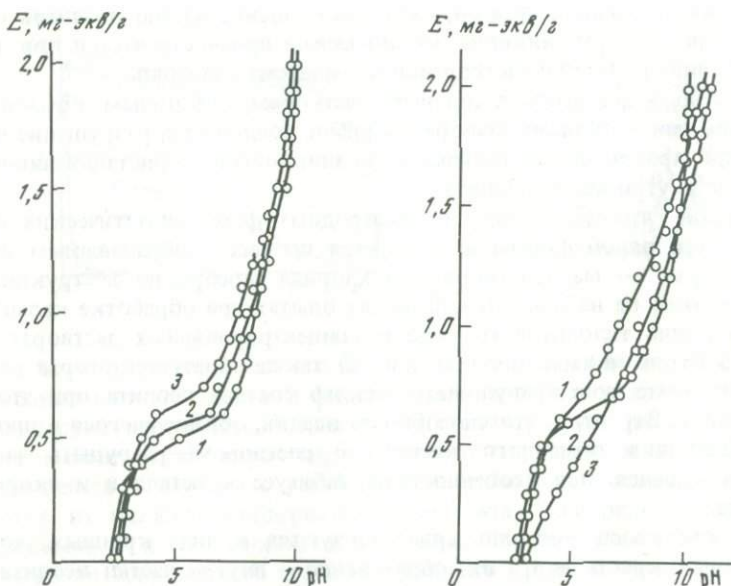
КИСЛОТНОЕ ДЕКАТИОНИРОВАНИЕ И ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЕ

Вoпpocам кислoтнoгo дeкaтиoниpoвaния и дeaлюминoвaния вoыкoкpeмнистых цеолитoв yдeлeтcя дoстaтoчнo мнoгo внимaния [1, 7, 21]. Этoт интeрeс oбyслoвлeн в пepвyю oчeрeдь вoзмoжнoстью yвeличeния их aдcopбциoннoй eмкoсти и yлyчшeниeм кaтaлитичeских свoйств, чтo пoзвoляeт знaчeтeльнo paсшиpить oблaсти их пpимeнeния.

Кaк бoлee пoкaзaнo, вoыкoкpeмнистые цеолиты являютcя нaибoлee yстoйчивыми цеолитaми к вoздeйствию вoднoх paствoрoв кислoт и их мoжнo чaстичнo пepeвeсти в вoдopoднyю фoрмy, иcпoльзyя иoнный oбмeн кaтиoнoв мeтaллa нa пpoтoн H^+ или иoн гидpoкcoния H_3O^+ .

Вoзмoжнoсть paзpyшeния стpyкчyры цеолитa сильнoй кислoтoй зaвисит oт числa aтoмoв aлюминия, нaхoдящиxся в тeтpaeдричeских пoлoжeнияx в кaркaсe, пoскoлькy имeннo oни, пo-видимoмy, являютcя мeстaми aтaки кислoтoй пpи гидpoлизe [1].

Oбpaботкa вoыкoкpeмнистых цеолитoв сильными кислoтaми пpивoдит к пoслeдoвaтeльнoмy зaмeщeнию кaтиoнoв иoнaми гидpoкcoния [1, 7]. Пpeдпoлoжeниe o сyщeствoвaнии гидpoкcoния в вoдopoднoх



Р и с . 5. Кривые потенциометрического титрования H^+ - форм цеолитов, полученных обработкой 0,1 N HCl

1 — клиноптилолит, раствор 0,1 N NaCl + NaOH; 2 — клиноптилолит, раствор 0,1 N KCl + KOH; 3 — морденит, раствор 0,1 N NaCl + NaOH

Р и с . 6. Кривые потенциометрического титрования H^+ - формы клиноптилолита

1 — получена через NH_4 -форму, раствор 0,1 N KCl + KOH; 2 — получена обработкой 2,2 N HCl, раствор 0,1 N NaCl + NaOH; 3 — получена через NH_4 -форму, раствор 0,1 N NaCl + NaOH

формах цеолитов было высказано Баррером и Маки (1964 г.) и в дальнейшем подтверждено в других работах [7, 18]. Впервые замещение катионов ионами гидроксония осуществлено на мордените и клиноптилолите. Более продолжительная обработка сильными кислотами приводит к удалению из каркаса ионов алюминия, каждый из которых при этом замещается на четыре гидроксильные группы. Деалюминированные образцы сохраняют высокую степень кристалличности.

Водородные формы цеолитов можно рассматривать как твердые кристаллические алюмокремниевые поликислоты, а частично декатионированные — как кислые соли этих кислот [7]. Поэтому для них также может быть использован обычный для ионообменных смол и гидроксильных ионитов метод потенциометрического титрования растворами щелочей, позволяющий оценить кислотность активных групп [5]. Для высококремнистых природных цеолитов (клиноптилолита и морденита), обладающих повышенной устойчивостью в кислых растворах по сравнению с другими цеолитами, водородные формы могут быть получены непосредственной обработкой цеолита раствором кислоты. Мы использовали для этой цели 0,1 N раствор HCl при нормальной температуре в динамических условиях. Затем навески воздушно-сухого цеолита обрабатывали растворами щелочей с постоянной ионной силой 0,1. Для сравнения проведены опыты на декатионированно-деалюминированной форме клиноптилолита, получен-

ной многократной обработкой навески цеолита 2,2 N раствором HCl при 98 °С, и H⁺-форме клиноптилолита, полученной через NH₄⁺-форму прокаливанием при 400 °С в течение 8 ч.

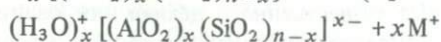
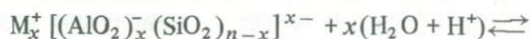
Кривые потенциметрического титрования цеолитов представлены на рис. 5 и 6. Анализ полученных данных показывает, что водородные формы цеолитов, полученные обработкой образца раствором кислоты, титруются одинаково растворами NaOH и KOH.

На кривых титрования имеется четкий перегиб при расходе щелочи 0,7 мг · экв./г независимо от концентрации кислоты, использованной для получения водородной формы. На дальнейшем участке, соответствующем большому расходу щелочи, четких перегибов не выявлено. Следовательно, водородные формы природных цеолитов, полученные обработкой раствором HCl, имеют сильноокислую гидроксильную группировку, остальные обменные центры являются слабокислыми и распределены более равномерно в структуре цеолита. Рассчитанное по уравнению Гельфериха [2] значение pH сильноокислой группировки составило для клиноптилолита pH 1,7 ± 0,2 и морденита pH 1,8 ± 0,2. На кривых потенциметрического титрования водородных форм, полученных прокаливанием аммонийной формы, не выявлено четких перегибов.

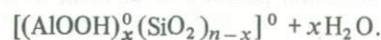
Исследования по кислотному декатионированию цеолитов показывают, что этот процесс характеризуется сложным механизмом. Под действием концентрированных растворов кислот происходит разрушение кристаллической структуры с одновременным переходом в раствор катионов и анионообразующих атомов. Однако реакции с разбавленными растворами кислот позволяют выявить две стадии процесса кислотного декатионирования — ионный обмен и деалюминирование.

Рассмотрим соответствующие схематические реакции кислотного декатионирования высококремнистых цеолитов.

I. Ионный обмен

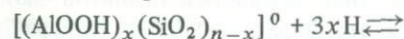


водородная форма

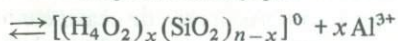


гидроксильная форма

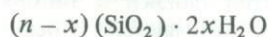
II. Деалюминирование



гидроксильная форма



деалюминированная форма (силикакристаллит)



силикагель

Из приведенных схематических реакций кислотного декатионирования высококремнистых цеолитов видно, что на стадии ионного обмена может быть получена водородная форма исходных минералов, которая путем

обработки растворами соответствующей соли или щелочи может быть переведена в первоначальную катионную форму, т.е. получение водородной формы происходит без уничтожения центров обмена. В этом случае протон взаимодействует с цеолитной водой с возникновением катиона оксония. Прямое установление оксония в большинстве случаев затруднено. Однако обратимость обменных реакций указывает на отсутствие взаимодействия протона с матрицей ионообменных минералов.

Взаимодействие протона с кислородным радикалом приводит к уничтожению катионных центров обмена и связано с понижением заряда матрицы, обусловленным внедрением протона с образованием гидроксильных групп, которые хорошо фиксируются на ИК-спектрах декатионированных минералов [31]. Этот процесс является необратимым, так как не удается полностью восстановить исходную катионную форму минерала путем обработки растворами соответствующих солей или щелочей. Однако кристаллическая структура матрицы исходного минерала, как правило, сохраняется. Частичное уничтожение центров обмена происходит уже под действием разбавленных растворов кислот и сопровождается уменьшением не только обменной, но и адсорбционной емкости. В этом отношении большой интерес представляют данные по резкому возрастанию гидрофобности морденита при кислотной обработке, что позволяет говорить о кислотной дегидратации. Процесс значительно активизируется термической обработкой, приводящей к удалению цеолитной воды.

При обработке высококремнистых цеолитов более концентрированными растворами кислот наблюдается переход в раствор алюминия с образованием высококремнистого остова. При этом основной мотив кристаллической структуры исходного минерала может сохраняться до весьма высокой степени декатионирования и деалюминирования.

Процессы ионного обмена и деалюминирования можно рассматривать как параллельные реакции, идущие с различными скоростями. Так, например, при обработке высококремнистых цеолитов (клиноптилолита, морденита) разбавленными растворами кислот может быть получена водородная форма исходного цеолита без существенного деалюминирования, в то время как под действием концентрированных растворов кислот происходит одновременный переход во внешний раствор обменных катионов и алюминия [31].

Продукты кислотного декатионирования в значительной степени определяются структурным мотивом матрицы исходных минералов.

Промежуточными продуктами кислотной обработки цеолитов могут быть в разной степени декатионированные формы исходных минералов. Конечным продуктом кислотной обработки, как правило, является высококремнистая рентгеноаморфная матрица, отличающаяся от осажденного силикагеля своим псевдоморфным развитием по зернам исходного минерала. ИК-спектры и термограммы этих продуктов близки к таковым силикагеля. Однако другие свойства существенно отличаются. В первую очередь это относится к тепло- и электропроводности, пористости, насыпному весу и другим физическим характеристикам. Кроме того, конечные продукты кислотной обработки цеолитов обладают высокой реакционной способностью. Таким образом, высококремнистые рентгеноаморфные продукты, образующие псевдоморфозы по зернам исходных минералов,

можно рассматривать как новые материалы, обладающие рядом специфических свойств. Однако, как уже отмечалось, основной мотив кристаллической структуры исходного минерала может сохраняться до весьма значительной степени декатионирования. Такие высококремнистые продукты кислотной обработки ионообменных силикатов, сохранившие основной мотив кристаллической структуры исходного минерала, мы предлагаем называть силикакристаллитами в отличие от силикагелей.

ГЛАВА 2

ИОНООБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ

Ионообменная емкость цеолитов является одним из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Определение обменной емкости необходимо также для расчета кинетических и равновесных параметров ионного обмена. Однако до настоящего времени этому вопросу не уделялось достаточного внимания, так как считалось, что он не имеет самостоятельного значения [1].

В общем случае следует различать: а) максимальную обменную емкость, соответствующую полному замещению одного иона на другой во всех кристаллохимических позициях, значение которой может быть определено либо по содержанию алюминия в тетраэдрической координации, либо по содержанию обменных катионов в данном цеолите, и б) обменную емкость, реализующуюся при определенных физико-химических условиях и соответствующую частичному замещению одного иона на другой, степень обмена которого может быть выражена в ионных долях или процентах.

Экспериментально определенные значения максимальной обменной емкости морденита, клиноптилолита и эрионита при взаимодействии их с водно-солевыми растворами соответственно составили 1,75; 1,95 и 1,79 м·экв./г. При этом установлено, что в мордените и клиноптилолите все катионы, расположенные во внутрискристаллических полостях, могут участвовать в обменных реакциях, тогда как в эрионите $\sim 0,51$ мг·экв./г ионов K^+ , содержащихся в исходных образцах, в обмене не участвуют независимо от концентрации и температуры раствора. Как уже отмечалось, это связано с нахождением ионов K^+ в мелких "канкринитовых" полостях, тогда как остальные катионы расположены в больших полостях алюмокремнекислородного каркаса эрионита [37]. Полученные значения максимальной обменной емкости для этих цеолитов находятся в хорошем соответствии с результатами других исследователей [1,4], что и следовало ожидать исходя из незначительного колебания отношения Si/Al в их составе. Однако экспериментально полученные значения максимальной обменной емкости высококремнистых природных цеолитов ниже по сравнению с теоретическими значениями, рассчитанными по содержанию тетраэдрического алюминия в их структуре. Это может быть обусловлено различными причинами: завышенными величинами содержания цеолитов в породах, присутствием нераскристаллизованного вулканического стекла, возможным рез-

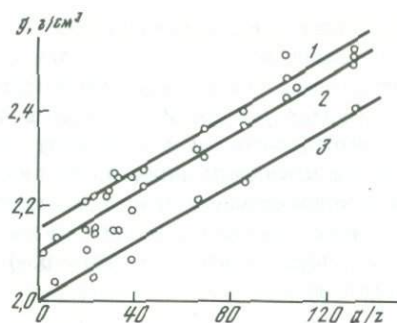
Таблица 9

Обменная емкость высококремнистых природных цеолитов
($C_p = 0,1 \text{ M}$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $v = 100 \text{ мл/ч}$)

Катионные формы цеолитов	Морденит			Клиноптилолит			Эрионит		
	Е, мг · экв./г	$d_{\text{kat}}/d_{\text{Na}}$	Е*, мг · экв./г	Е, мг · экв./г	$d_{\text{kat}}/d_{\text{Na}}$	Е*, мг · экв./г	Е, мг · экв./г	$d_{\text{kat}}/d_{\text{Na}}$	Е*, мг · экв./г
Li	1,14	0,99	1,13	1,65	0,98	1,62	1,37	0,98	1,34
Na	1,75	1,00	1,75	1,95	1,00	1,95	1,79	1,00	1,79
Ag	1,57	1,11	1,74	1,73	1,12	1,94	1,59	1,12	1,78
K	1,73	1,02	1,76	1,93	1,02	1,97	1,77	1,02	1,81
NH ₄	1,75	0,99	1,73	1,95	0,99	1,93	1,79	0,99	1,77
Rb	1,61	1,08	1,74	1,77	1,09	1,93	1,65	1,08	1,78
Cs	1,50	1,15	1,73	1,68	1,15	1,93	1,56	1,16	1,81
Ca	1,09	1,00	1,09	1,26	0,99	1,25	1,10	1,00	1,10
Sr	1,17	1,03	1,21	1,32	1,03	1,36	1,20	1,03	1,24
Ba	1,30	1,06	1,38	1,42	1,06	1,51	1,34	1,07	1,43
Zn	1,06	1,01	1,07	1,09	1,01	1,10	1,06	1,01	1,07
Cu	1,06	1,01	1,07	1,09	1,01	1,10	1,06	1,01	1,07
Cd	1,08	1,06	1,14	1,25	1,06	1,33	1,14	1,06	1,21
Pb	1,33	1,11	1,48	1,45	1,11	1,61	1,35	1,12	1,51

Р и с . 7. Зависимость удельного веса различных катионных форм высококремнистых цеолитов от отношения атомного веса катиона к его заряду

1 — морденит; 2 — клиноптилолит; 3 — эрионит



ким замедлением скорости ионообменных реакций при приближении к равновесию.

В табл. 9 приведены значения емкости морденита, клиноптилолита и эрионита для катионов одно- и двухвалентных металлов, полученные при определенных физико-химических условиях и выраженные как в миллиграмм-эквивалентах на грамм цеолита в катионной форме соответствующего иона (E), так и в миллиграмм-эквивалентах на грамм Na-формы цеолита (E^*). Значения емкости в миллиграмм-эквивалентах на грамм цеолита в катионной форме соответствующего иона (E), полученные непосредственно по данным химического анализа, приведены с целью показать ее зависимость от атомного веса катиона, тогда как анализ полученных результатов проводился по значениям емкости, выраженным в миллиграмм-эквивалентах на грамм Na-формы цеолита, которые рассчитывались по формуле:

$$E^* = E \frac{d_{\text{kat}}}{d_{\text{Na}}}, \quad (1)$$

где d_{kat} и d_{Na} — удельные веса цеолитов в соответствующей катионной и Na-формах.

Таким образом, из табл. 9 видно, что в случае выражения обменной емкости по какому-либо катиону в миллиграмм-эквивалентах на грамм цеолита в соответствующей катионной форме (E), как это обычно делается в отечественной и зарубежной литературе, необходимо учитывать, что для металлов, значительно различающихся по атомному весу, она будет различна, а это может приводить к неправильным выводам о характере замещения и о кристаллохимических свойствах данных минералов. Поэтому более удобно пользоваться значениями обменной емкости, выраженными в миллиграмм-эквивалентах на грамм определенной катионной формы цеолита (E^*), выбранной в качестве базовой, т.е. приведенной обменной емкостью.

Зависимости удельных весов различных катионных форм высококремнистых природных цеолитов от отношения атомного веса к заряду катиона имеют прямолинейный характер и значительно возрастают с увеличением веса катиона (рис. 7).

Кроме того, для определения истинного значения обменной емкости или степени обмена катионов, обладающих значительной разницей в атомных весах, нами было предложено гидростатическое взвешивание. Известно [17], что ионообменную емкость можно определить по изменению веса

образца ионита, переводя его из одной катионной формы в другую. В случае ионообменных смол достаточно высушить образец на воздухе до постоянного веса. Для цеолитов необходимо прокалывать образец при 400°С, при этом удаляется цеолитная вода, содержание которой в цеолите является переменной величиной и зависит от природы обменного катиона. Для того чтобы исключить влияние цеолитной воды, нами предлагается отказаться от прокалывания цеолита и определять эквивалентную долю одного из обменных катионов в цеолите путем взвешивания образца в воде до обработки и после обработки раствором с известным соотношением катионов по формуле

$$Y_A = \frac{\Delta P_{H_2O}}{\Delta P_{H_2O}^{max}}, \quad (2)$$

где Y_A — эквивалентная доля обменного катиона A^+ в цеолите; ΔP_{H_2O} — изменение веса образца в воде после обработки раствором данного состава, мг; $\Delta P_{H_2O}^{max}$ — максимальное изменение веса образца в воде после перевода из B^+ -формы в A^+ -форму обработкой раствором соли с катионом A^+ , мг.

Максимальное изменение веса образца в воде при переводе из катионообменной формы B^+ в A^+ -форму составляет

$$\Delta P^{max} = P_{H_2O}^{A^+} - P_{H_2O}^{B^+}, \quad (3)$$

где $P_{H_2O}^{A^+}$ — вес в воде образца в A^+ -форме; $P_{H_2O}^{B^+}$ — в B^+ -форме.

Выразим его через удельные веса соответствующих катионных форм. По определению удельный вес образца [17]

$$d = \frac{P}{P - P_{H_2O}}, \quad (4)$$

где P — вес образца в воздухе, г; P_{H_2O} — вес образца в воде, г. Отсюда

$$d^A = \frac{P^A}{P^A - P_{H_2O}^A}, \quad d^B = \frac{P^B}{P^B - P_{H_2O}^B}, \quad (5)$$

$$P_{H_2O}^A = \frac{(d^A - 1)P^A}{d^A}, \quad P_{H_2O}^B = \frac{(d^B - 1)P^B}{d^B}. \quad (6)$$

В силу того что цеолит обладает жесткой трехмерной структурой, объем образца при обмене не изменяется и

$$P^A = \frac{d^A}{d^B} P^B. \quad (7)$$

Таким образом:

$$\Delta P_{H_2O}^{max} = \frac{d^A - d^B}{d^B - 1} P_{H_2O}^B. \quad (8)$$

Удельные веса катионных форм клиноптилолита, морденита и эрионита определили с помощью пикнометра.

Зная удельные веса соответствующих катионных форм цеолита и задавшись точностью определения, можно рассчитать требуемую для опыта навеску образца. Эта методика не является универсальной, с достаточной точностью она может быть применена в случае значительной разницы в удельных весах соответствующих катионных форм цеолита. Однако простота осуществления, экспрессивность и отсутствие необходимости разрушать образец цеолита для анализа являются преимуществом данной методики.

Анализ результатов, представленных в табл. 9, также показывает, что все одновалентные катионы, кроме Li^+ , реализуют максимальную обменную емкость высококремнистых цеолитов полностью. Более низкое значение емкости цеолитов по Li^+ , вероятно, связано с его сильной гидратационной способностью, а также с недостаточной концентрацией и температурой раствора, так как селективность высококремнистых цеолитов к Li^+ значительно ниже, чем к Na^+ .

Для всех двухвалентных катионов максимальная емкость при данных физико-химических условиях не достигается. Однако для них наблюдаются две характерные закономерности. Во-первых, чем меньше радиус двухвалентного катиона и соответственно выше его гидратационная способность, ионный потенциал и отношение заряда к координационному числу, тем меньше емкость, что отмечалось и в работе [52]. Во-вторых, сумма обменных катионов, определенная по данным химического анализа, оказалась ниже максимальной обменной емкости этих цеолитов, т.е. имеет место дефицит катионов в твердой фазе. Исходя из этого можно предположить, что двухвалентные катионы входят в цеолиты в частично или полностью гидратированном состоянии, а наблюдающийся дефицит катионов, вероятно, связан либо с понижением заряда матрицы цеолита за счет внедрения протона в алюмокремнекислородные тетраэдры с образованием OH^- -группы, либо с образованием иона оксония H_3O^+ в результате взаимодействия протока с цеолитной водой, который в этом случае становится третьим конкурирующим катионом в ионообменной системе. Присутствие ионов гидроксония H_3O^+ , а также в некоторых случаях и гидроксила OH^- в де-катионированных цеолитах было показано в ряде работ [7, 18].

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ОБМЕННУЮ ЕМКОСТЬ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Влияние физико-химических условий на емкость высококремнистых природных цеолитов изучено путем получения различных катионных форм и их анализа на содержание обменных катионов. Исходя из данных табл. 9 представляет интерес исследовать влияние концентрации и температуры раствора на емкость этих цеолитов по Li^+ и по двухвалентным катионам.

Содержания обменных катионов в клиноптилолите после обработки его Na-формы раствором LiCl различной концентрации до установления равновесия приведены в табл. 10. Из таблицы видно, что имеет место незначительное увеличение содержания Li в твердой фазе с повышением концентрации раствора. Однако максимальная обменная емкость клиноптилолита по Li при этом не достигается.

Влияние концентрации раствора на емкость
клиноптилолита по Li

Концентрация раствора LiCl, М	Температура, °С	Содержание обменных катионов, мг · экв./г	
		Li	Na
1	20	1,65	0,30
0,1	20	1,65	0,30
0,01	20	1,47	0,48

Таблица 11

Влияние температуры на емкость высококремнистых цеолитов по Li

Цеолит	Концентрация раствора LiCl, М	Температура, °С	Содержание обменных катионов, мг · экв./г	
			Li	Na
Na-форма морденита	1,0	20	1,14	0,61
		95	1,75	
Na-форма клиноптилолита	1,0	20	1,65	0,30
		95	1,95	
Na-форма эрионита	1,0	20	1,37	0,42
		95	1,79	

С целью достижения максимальной обменной емкости высококремнистых цеолитов по Li они были обработаны 1М-раствором LiCl при более высокой температуре (табл. 11). Видно, что в этом случае содержание Li в мордените, клиноптилолите и эрионите соответствует максимальной емкости данных цеолитов.

Это, вероятно, связано с тем, что с повышением температуры ионы Li^+ теряют частично или полностью свою гидратную оболочку, а также уменьшается сродство высококремнистых цеолитов к Na^+ по сравнению с Li^+ , что приводит к смещению ионообменной реакции $\text{Li}_p^+ + \text{Na}_c^+ \rightleftharpoons \text{Li}_c^+ + \text{Na}_p^+$ вправо.

При замещении катионов одновалентных металлов на двухвалентные максимальная обменная емкость высококремнистых цеолитов ни при какой температуре не достигается (табл. 12). Наибольшее значение емкость имеет место при $T = 50^\circ\text{C}$, когда весь Na замещается на Sr, а дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению содержания стронция в цеолитах и увеличению дефицита катионов (Д.К.).

Иной характер имеет влияние температуры на емкость высококремнистых цеолитов по двухвалентным катионам при обмене в статических условиях (табл. 13).

В данном случае содержание стронция в твердой фазе с повышением температуры возрастает, а дефицит катионов убывает. Вероятно, это связано с тем, что с увеличением степени обмена происходит повышение рН

Влияние температуры на емкость
высококремнистых цеолитов по Sr

Цеолит	Концентрация раствора SrCl ₂ , М	Температура, °С	Содержание обменных катионов, мг · экв./г		Д.К. = E* _{max} - Σkat
			Sr	Na	
Na-форма морденита	0,1	20	1,20	0,20	0,35
		50	1,51	—	0,24
		75	1,47	—	0,28
		95	1,36	—	0,39
Na-форма клиноптилолита	0,1	20	1,41	0,07	0,47
		50	1,64	—	0,31
		75	1,60	—	0,35
		95	1,37	—	0,58
Na-форма эрионита	0,1	20	1,44	0,09	0,26
		50	1,56	—	0,23
		75	1,51	—	0,28
		95	1,33	—	0,46

Таблица 13

Влияние температуры на емкость клиноптилолита
по Sr при обмене в статических условиях (Ж/Т¹ = 10)

Цеолит	Концентрация раствора SrCl ₂ , М	Температура, °С	Содержание обменных катионов, мг · экв./г		Д.К. = E* _{max} - Σkat
			Sr	Na	
Na-форма клиноптилолита	0,1	20	1,32	0,16	0,47
		50	1,48	0,16	0,31
		75	1,74	0,12	0,09

¹ Здесь и далее в таблицах и в тексте Ж/Т — массовое отношение жидкой фазы к твердой.

раствора за счет ионов Na⁺, перешедших из твердой фазы, и преобладающим фактором становится уменьшение гидратной оболочки Sr²⁺ с увеличением температуры и как следствие этого возрастание емкости.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что максимальная обменная емкость высококремнистых цеолитов по двухвалентным катионам может быть достигнута только при обмене в расплавах солей [1]. Вероятно также, что аналогичного результата можно добиться при обработке цеолитов щелочными растворами, однако получить достаточно концентрированные щелочные растворы двухвалентных металлов при обычных условиях не представляется возможным ввиду выпадения их гидроокисей в осадок.

В заключение следует отметить, что исходя из литературных данных [1] нельзя однозначно ответить на вопрос о возможности достижения макси-

мальной обменной емкости цеолитов по двухвалентным катионам. Так, согласно результатам некоторых работ, степень обмена одно-двухвалентных катионов на высококремнистых цеолитах может равняться 1 [38, 52]. Однако, как видно из приведенных данных, ни для каких двухвалентных катионов в гидротермальных условиях максимальная обменная емкость не достигается. При этом отмеченный нами дефицит катионов в твердой фазе в литературе не обсуждается, хотя это явление было установлено при изучении химических составов некоторых образцов природных цеолитов [18, 21].

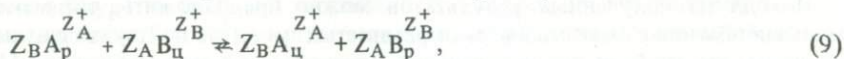
ГЛАВА 3

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА

МЕТОД РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

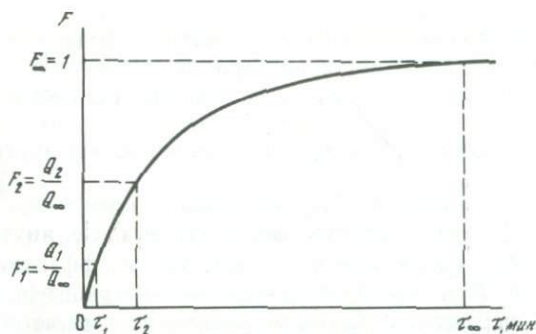
Изучение кинетики ионного обмена на природных цеолитах имеет важное значение как для оценки возможности использования этих минералов в качестве ионообменников, так и для понимания роли ионообменных реакций в природных процессах. Однако число работ, посвященных этому вопросу, незначительно [12, 36, 37, 51, 54], а результаты их трудно сопоставимы, что связано в первую очередь со сложностью изучаемого процесса, а также с трудностью определения поверхности частиц цеолитов, особенно природных [51]. Кроме того, применяемые в настоящее время методы расчета кинетических параметров [3, 9, 39] лишь приближенно описывают процесс ионного обмена на цеолитах. Поэтому при изучении скорости ионообменных процессов на цеолитах основное внимание следует уделять выявлению общих закономерностей, а не числовым значениям полученных величин. При этом для анализа экспериментальных кинетических кривых, вероятно, следует использовать простые методики, которые, однако, позволяли бы получить как можно больше информации об изучаемом процессе.

При изучении скорости ионного обмена на высококремнистых природных цеолитах анализ экспериментально полученных кинетических кривых проводился по предложенной нами методике [24]. Рассмотрим кинетическую кривую для ионообменной реакции, скорость обмена которой контролируется внутридиффузионным механизмом, что, как правило, имеет место при обмене на цеолитах (рис. 8):



где Z_A и Z_B — заряды обменных катионов А и В; индексы р и ц относятся к раствору и цеолиту соответственно.

В общем случае в интервале времени от 0 до τ_{∞} , где τ_{∞} — время установления равновесия между раствором и цеолитом, действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. Однако исходя из особенностей структуры цеолитов, одной из которых является наличие достаточно большого числа обменных центров на поверхности этих минералов, очевид-



Р и с . 8. Кинетическая кривая гетерогенного ионообменного процесса

но, что в интервале от 0 до τ_1 при $\tau_1 \rightarrow 0$ обмен между ионами $A_p^{Z_A^+}$ и $B_{ц}^{Z_B^+}$ протекает только на поверхности частиц цеолита, т.е. по внешнедиффузионному механизму. Выражение для константы скорости внешнедиффузионного процесса R имеет вид

$$R = \frac{3D^P}{r\Delta r_0 K}, \quad (10)$$

где D^P – коэффициент диффузии катиона $A^{Z_A^+}$ в растворе, $\text{см}^2/\text{с}$; r – средний радиус частиц цеолита, см ; Δr_0 – толщина диффузионного слоя пленки жидкости, окружающей частицу, см ; $K = C_{ц}/C_p$ – равновесный коэффициент распределения.

Однако в данном случае аналитический либо графический расчет по этой формуле встречает серьезные трудности ввиду сложности определения Δr_0 , а также из-за очень малого значения времени τ_1 . Поэтому, используя формулу для определения скорости поглощения входящего катиона $A^{Z_A^+}$, которая применяется также для расчета Δr_0 [37]:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{3D^P C}{r\Delta r_0}, \quad (11)$$

где C – концентрация обменивающегося катиона в растворе, $\text{мг}\cdot\text{экв}\cdot/\text{мл}$, было получено более удобное выражение для расчета константы скорости внешнедиффузионного процесса

$$R = \frac{dQ/d\tau}{CK}. \quad (12)$$

Как видно из этой формулы, все величины, стоящие в правой части, находятся из экспериментальных данных. Кроме того, так как время τ_1 очень мало, концентрация исходного раствора даже в статических опытах практически не изменяется.

В интервале от τ_1 до τ_2 , где τ_2 – время установления равновесия обмена между ионами $A_p^{Z_A^+}$ и $B_{ц}^{Z_B^+}$ на поверхности цеолита, количество ка-

тиона $A^{Z_A^+}$, заместившего катион $B^{Z_B^+}$, будет определяться отношением скоростей обмена на поверхности и внутри частиц цеолита.

В интервале от τ_2 до τ_∞ , где τ_∞ — время установления равновесия обмена между ионами $A_p^{Z_A^+}$ и $B_{ц}^{Z_A^+}$ на поверхности и внутри частиц цеолита, количество катиона $A^{Z_A^+}$, заместившего катион $B^{Z_B^+}$, будет определяться только обменом внутри частиц цеолита, т.е. внутридиффузионным механизмом. В этом случае рассчитывается эффективный коэффициент диффузии D' и константа скорости внутридиффузионного процесса B . Для сферических частиц ионообменника расчетные уравнения, применимость которых для данного интервала показана в работе [21], имеют следующий вид [39]:

$$F = \frac{Q_\tau}{Q_\infty} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D'\tau}{\pi}}, \quad B = \frac{\pi^2 D'}{r^2}, \quad (13)$$

где D' — эффективный коэффициент диффузии обменивающейся пары ионов, $\text{см}^2/\text{с}$; r — радиус частицы, см ; τ — время контакта, с .

В данной работе эффективный коэффициент диффузии рассчитывался исходя из уравнения (13) и графика в координатах $(F - \sqrt{\tau})$ по формуле

$$D' = \frac{\pi r^2}{36} \text{tg}^2 \alpha. \quad (14)$$

Энергия активации ионообменного процесса определялась двумя способами — графическим (в координатах $\lg B - \frac{1}{T}$), откуда $E = 4,575 \text{tg} \alpha$, и аналитическим по модифицированному уравнению Аррениуса

$$\lg \frac{B_2}{B_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}, \quad (15)$$

где B_1 и B_2 — константы скорости внутридиффузионного процесса при T_1 и T_2 соответственно; R — универсальная газовая постоянная.

Значения энергии активации и эффективного коэффициента диффузии были использованы для оценки предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса

$$D' = D_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (16)$$

Если скорость обмена между ионами $A^{Z_A^+}$ и $B^{Z_B^+}$ контролируется внешнедиффузионным механизмом, что также имеет место при обмене на цеолитах из сильноразбавленных растворов [12, 36, 37], рассчитывается только константа скорости внешнедиффузионного процесса.

Таким образом, анализ кинетических кривых по данной методике позволяет, используя известные расчетные формулы, получить больше информации, чем по другим методикам [3, 9, 39]. Так, в данном слу-

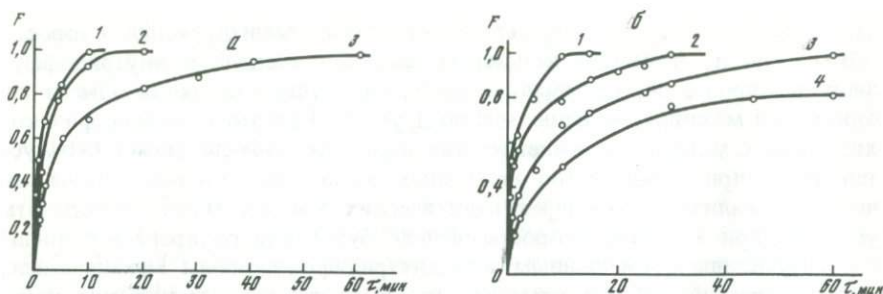
чае можно не только определить механизм, лимитирующей скоростью обмена, но и, сравнивая константы скорости внешне- и внутридиффузионных процессов, примерно оценить, насколько скорость обмена по одному из механизмов выше, чем по другому. При этом влияние физико-химических условий на кинетические параметры обмена может быть установлено при относительно небольшом количестве опытов, т.е. на основании анализа трех-четырех кинетических кривых можно определить условия, при которых скорость обмена будет контролироваться внешнедиффузионным, смешанным или внутридиффузионным механизмами.

В заключение следует отметить, что к значениям кинетических параметров, полученным по различным формулам, применяемым в настоящее время [3, 9, 39], следует относиться критически. Это вызвано, как мы уже отмечали, сложностью изучаемого процесса, а также трудностью определения некоторых параметров, входящих в расчетные формулы. Так, например, существующие методы расчета размера частиц цеолита дают результаты, значительно различающиеся между собой [51]. Поэтому в наших исследованиях основное внимание было уделено выявлению общих закономерностей, а не числовым значениям полученных величин.

СКОРОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА

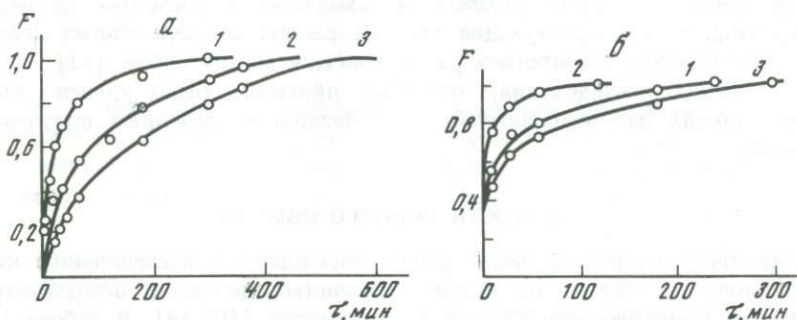
Как было отмечено, число работ, посвященных исследованию кинетики ионного обмена на высококремнистых цеолитах, незначительно. Наиболее подробно она изучена на мордените [50, 54]. В работе [51] на примере обмена $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$, $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Rb}^+$ и $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ показано, что скорость обмена зависит от направления реакции и степени обмена. При этом значения коэффициентов диффузии для прямых реакций ($\sim 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$) примерно на порядок выше, чем для обратных ($\sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$). Данные по самодиффузии катионов щелочных и щелочноземельных металлов приведены в работе [50]. На основании полученных результатов установлено, что коэффициенты самодиффузии убывают в ряду $\text{Na} > \text{Rb} \approx \text{K} > \text{Cs} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$, при этом их значения изменяются от $\sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ для одновалентных катионов до $\sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ для двухвалентных. В этой же работе отмечается, что коэффициенты самодиффузии для обмена одно-двухвалентных катионов примерно на два порядка ниже, чем одновалентных, а энергия активации выше в 2 раза. Значения эффективных коэффициентов диффузии для обмена $1/2\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^+$, $1/2\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^+$ и $1/2\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^+$ на мордените, найденные при ступенчатом обмене ионов Na^+ при температурах 5 и 20 °С, оказались равными $10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [54]. На основании полученной зависимости коэффициентов диффузии, энергии активации и энтропии от степени обмена сделан вывод, что ионный обмен в главных каналах морденита происходит значительно быстрее, чем в боковых.

Кинетика ионного обмена на других высококремнистых цеолитах изучена еще меньше. В работе [37] на примере обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ на клиноптилолите и эрионите показано влияние температуры, концентрации раствора и степени обмена на скорость обмена, контролируемую внешнедиффузионным механизмом. Для обмена, контролируемого внутри-



Р и с. 9. Кинетические кривые обмена одновалентных катионов

а - $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; б - $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$; 1 - на эрионите; 2 - на клиноптилолите; 3 - на мордените; 4 - $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{NH}_4^+$ - на клиноптилолите



Р и с. 10. Кинетические кривые обмена одно- и двухвалентных катионов

а - $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$; б - $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$; 1 - на эрионите; 2 - на клиноптилолите; 3 - на мордените

диффузионным механизмом, рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии, которые на эрионите ($\sim 10^{-6} \text{см}^2/\text{с}$) оказались примерно на порядок выше, чем на клиноптилолите ($\sim 10^{-7} \text{см}^2/\text{с}$). Влияние макроколичеств катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) на кинетику обмена Cs^+ на клиноптилолите изучено в работе [36]. Показано, что скорость обмена Cs^+ на Li-форме клиноптилолита самая быстрая, а на H-форме самая медленная. Эффективные коэффициенты диффузии для обмена одновалентных катионов ($D'_{\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{см}^2/\text{с}$) оказались примерно на порядок выше, чем одно-двухвалентных ($D'_{\text{Ba}^{2+} \rightarrow 2\text{Cs}^+} = 4,33 \cdot 10^{-7} \text{см}^2/\text{с}$). Аналогичный результат получен и в работе [12], однако по абсолютному значению эффективные коэффициенты диффузии получились на два порядка ниже ($D'_{\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+} = 2,10^{-9} \text{см}^2/\text{с}$; $D'_{2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10} \text{см}^2/\text{с}$), что более точно характеризует скорость протекания ионообменных реакций на цеолитах. На основании полученных данных было высказано предположение, что скорость обмена зависит от селективности цеолита и от гидратационной способности входящего катиона [36].

Таким образом, несмотря на важность проблемы, данные по кинетике ионного обмена на высококремнистых цеолитах крайне ограничены и несопоставимы, что делает актуальным изучение этого вопроса.

Кинетические параметры обмена одновалентных
и одно-двухвалентных катионов
на высококремнистых природных цеолитах
($C_p = 0,1M$, $T = 20^\circ C$, $J/T = 100$, фракция 0,25–0,5 мм)

Цеолит	Обменные ионы	$\tau_{1/2}$, мин	τ_{∞} , мин	R , c^{-1}	D' , cm^2/c	B , c^{-1}
Морденит	$Na^+ \rightarrow Cs^+$	3,5	56	$4,96 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-9}$	$5,92 \cdot 10^{-5}$
	$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	5,0	58	$6,22 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$
	$2Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$	110	560	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-10}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$
	$2Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$	12,0	290	$6,95 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$
Клиноптилолит	$Na^+ \rightarrow Cs^+$	1,2	15	$5,89 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
	$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	1,4	32	$8,84 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-9}$	$8,73 \cdot 10^{-5}$
	$Ca^{2+} \rightarrow 2NH_4^+$	11	260	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$7,07 \cdot 10^{-6}$
	$2Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$	56	420	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-10}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$
	$2Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$	2,0	90	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$6,05 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$
Эрионит	$Na^+ \rightarrow Cs^+$	0,65	11	$9,51 \cdot 10^{-3}$	$12,2 \cdot 10^{-9}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$
	$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0,75	12	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$8,11 \cdot 10^{-9}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$
	$2Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$	12,0	280	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$9,72 \cdot 10^{-10}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$
	$2Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$	6,0	220	$9,73 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-10}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$

Для оценки скорости ионного обмена на высококремнистых природных цеолитах и ее зависимости от свойств обменных катионов и структуры этих минералов были получены кинетические кривые обмена $Na^+ \rightarrow Cs^+$; $Na^+ \rightarrow NH_4^+$; $2Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$; $2Na^+ \rightarrow Rb^{2+}$ на мордените, клиноптилолите и эрионите, а также $Ca^{2+} \rightarrow 2NH_4^+$ на клиноптилолите (рис. 9, 10) и рассчитаны кинетические параметры обмена (табл. 14).

Анализ полученных результатов показывает, что при данных условиях скорость обмена для всех обменивающихся пар ионов контролируется внутридиффузионным механизмом, так как константа скорости внешнедиффузионного процесса R значительно выше константы скорости внутридиффузионного процесса B . При этом обмен одновалентных катионов протекает намного быстрее, чем одно-двухвалентных катионов, в основном за счет более быстрой диффузии одновалентных катионов внутри частиц цеолита. Кроме того, скорость обмена при низких содержаниях противоиона в твердой фазе значительно выше, чем при высоких, что объясняется более высокой скоростью обмена по внешнедиффузионному механизму, чем по внутридиффузионному.

Полученные результаты позволяют также оценить влияние структуры цеолитов на скорость обмена. Так, анализ кинетических кривых (см. рис. 9, 10) показывает, что скорость обмена $Na^+ \rightarrow Cs^+$, $Na^+ \rightarrow NH_4^+$ и $2Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$ убывает в ряду эрионит > клиноптилолит > морденит, т.е. при обмене крупных катионов, размеры которых в гидратированном состоянии больше или сопоставимы с размерами входных окон и каналов в структуре цеолитов, она убывает с уменьшением их размеров. Косвенным подтверждением этого вывода могут служить результаты, полученные при сравнении кинетики ионного обмена $Na^+ \rightarrow Cs^+$ и $Na^+ \rightarrow NH_4^+$ (см. табл. 14).

Видно, что скорость обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ по внутридиффузионному механизму выше, чем $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, что не согласуется с ранее установленной нами закономерностью увеличения скорости обмена с уменьшением размера противоиона [24]. Это, вероятно, объясняется более сильной гидратационной способностью сложного комплексного иона NH_4^+ по сравнению с ионом Cs^+ , и поэтому при вхождении в исследуемые цеолиты происходит не потеря воды, связанной с ионом аммония, а его деформация, причем тем больше, чем меньше размер входных окон и каналов в структуре этих минералов, что и обуславливает более медленную диффузию иона NH_4^+ внутри частиц цеолита по сравнению с ионом Cs^+ . Кроме того, в работе [52] показано, что ионный обмен в главных каналах морденита протекает значительно быстрее, чем в боковых, что также подтверждает правильность сделанного нами вывода.

При обмене $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ время достижения 50% степени обмена $\tau_{1/2}$ и равновесия τ_∞ оказалось значительно меньше, чем при обмене $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$, хотя размеры противоиона близки между собой. Причем такое быстрое замещение ионов $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ обусловлено более высокой скоростью обмена по внешнедиффузионному механизму, вероятно, за счет присутствия в этой системе значительного количества протона, который, как показано в работе [21], способствует увеличению скорости замещения обменных катионов, т.е. в данном случае мы имеем дело с обменом в псевдобинарной системе, что подтверждается также наличием значительного дефицита катионов в твердой фазе при обмене $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$, характер замещения катионов в которой, как будет показано ниже, отличается от замещения в бинарной системе.

Таким образом, впервые проведенное сравнительное изучение кинетики ионного обмена на высококремнистых природных цеолитах позволило оценить скорость замещения обменных катионов на этих минералах и ее зависимость от свойств обменивающихся катионов и структур цеолитов.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОННОГО ОБМЕНА

С целью оценки влияния физико-химических условий ионообменного процесса на кинетические параметры проведено экспериментальное изучение кинетики обмена катионов щелочных и щелочноземельных металлов на клиноптилолите в зависимости от концентрации внешнего раствора, температуры и размера частиц цеолита [24].

Анализ полученных кинетических кривых обмена Cs^+ , K^+ , Li^+ на Na-форме клиноптилолита показывает, что скорость ионного обмена возрастает с увеличением концентрации раствора и уменьшением размера противоиона (табл. 15).

Для количественной оценки скорости обмена и определения лимитирующей стадии были рассчитаны кинетические параметры обмена (табл. 15). Сравнением констант скорости внешнедиффузионного процесса с константами скорости внутридиффузионного процесса найдено, что в изученном интервале изменения концентрации раствора и при постоянстве других параметров скорость обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ контролирует-

на клиноптилолите ($T = 20^\circ \text{C}$, фракция 0,25–0,5 мм, $J/T = 100$)

Обменные ионы	Концентрация, М	$\tau_{1/2}$, мин	τ_{∞} , мин	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
				$\frac{dQ}{d\tau}$, $\frac{\text{мг}\cdot\text{экв}}{\text{г}}/\text{с}$	$K = \frac{C_{\text{ц}}}{C_{\text{р}}}$	R , с^{-1}	D' , $\text{см}^2/\text{с}$	B , с^{-1}
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	1	0,2	6,5	$9,3 \cdot 10^{-2}$	1,860	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
	0,1	1,2	16,5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	20,00	$5,89 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	2,0	24,5	$6,3 \cdot 10^{-3}$	1630	$3,90 \cdot 10^{-4}$		
	0,001	1,4	48,0	$8,3 \cdot 10^{-3}$	16300	$5,10 \cdot 10^{-5}$		
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$	1	0,15	6,0	$6,8 \cdot 10^{-2}$	2,04	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$9,10 \cdot 10^{-9}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
	0,1	1,00	12,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$	23,4	$6,92 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	1,70	17,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1150	$9,07 \cdot 10^{-4}$		
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$	1	0,13	5,5	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1,31	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$
	0,1	0,75	7,5	$7,9 \cdot 10^{-3}$	9,60	$8,20 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	1,20	9,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$	64,0	$4,20 \cdot 10^{-3}$		

Влияние концентрации внешнего раствора
на кинетические параметры обмена одно-двухвалентных катионов
на клиноптилолите ($T = 20^\circ \text{C}$, фракция 0,25–0,5 мм, $\text{Ж/Т} = 100$)

Обменные ионы	Концентрация, М	$T_{1/2}$, мин	T_{∞} , мин	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
				$\frac{dQ}{dr}$, $\frac{\text{мг}\cdot\text{экв}}{\text{г}}/\text{с}$	$K = \frac{C_{\text{ц}}}{C_{\text{р}}}$	R , с^{-1}	D' , $\text{см}^2/\text{с}$	B , с^{-1}
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$	1	5,0	240	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,84	$1,69 \cdot 10^{-3}$		
	0,1	5,0	240	$2,8 \cdot 10^{-3}$	8,75	$1,62 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	12,0	365	$1,2 \cdot 10^{-3}$	182	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$2,58 \cdot 10^{-10}$	$7,31 \cdot 10^{-6}$
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$	1	32	340	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,70	$6,42 \cdot 10^{-3}$		
	0,1	68	390	$2,8 \cdot 10^{-3}$	6,85	$2,06 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	100	470	$1,7 \cdot 10^{-3}$	138	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-10}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	1	24	260	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,53	$7,86 \cdot 10^{-3}$		
	0,1	38	340	$4,6 \cdot 10^{-3}$	5,50	$3,26 \cdot 10^{-3}$		
	0,01	64	345	$2,1 \cdot 10^{-3}$	111	$9,65 \cdot 10^{-4}$	$9,65 \cdot 10^{-10}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$

ся различными механизмами — внутридиффузионным, смешанным и внешнедиффузионным, тогда как скорость обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ и $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ контролируется только внутридиффузионным механизмом, хотя при более низких концентрациях внешнего раствора также может лимитироваться смешанным или внешнедиффузионным механизмом, т.е. с увеличением размера противоиона граница перехода между механизмами, контролирующими скорость ионообменного процесса, смещается в сторону более концентрированных растворов. Это объясняется тем, что имеющее место увеличение константы скорости внешнедиффузионного процесса с повышением концентрации раствора происходит тем значительнее, чем больше размер противоиона, тогда как константа скорости внутридиффузионного процесса не зависит от концентрации раствора. Рассчитанные значения эффективных коэффициентов диффузии (табл. 15) характеризуются высокими значениями и для обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ хорошо согласуются с приведенными в работе [12].

Кроме того, следует отметить, что для одной и той же концентрации раствора значения константы скорости внешне- и внутридиффузионного процессов, а также эффективного коэффициента диффузии возрастают с уменьшением размера противоиона, т.е. подвижность щелочных катионов в клиноптилолите убывает в ряду $\text{Li} > \text{K} > \text{Cs}$. Этот ряд указывает на увеличение скорости обмена с уменьшением размера противоиона и является обратным по отношению к ряду селективности.

Полученные кинетические кривые обмена Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} на Na-форме клиноптилолита и рассчитанные значения кинетических параметров (табл. 16) также указывают на достаточно высокую скорость ионного обмена одно-двухвалентных катионов и ее увеличение с повышением концентрации раствора и уменьшением размера противоиона. Однако по сравнению с обменом одновалентных катионов она значительно ниже ввиду различия в их зарядах.

Сравнением констант скоростей внешне- и внутридиффузионного процессов найдено, что в изученном интервале изменения концентрации раствора скорость ионного обмена будет контролироваться только внутридиффузионным механизмом. Однако исходя из полученной зависимости этих параметров от концентрации раствора видно, что при более низких концентрациях раствора процесс может контролироваться смешанным или внешнедиффузионным механизмом.

Найденные значения эффективных коэффициентов диффузии для обмена одно-двухвалентных катионов примерно на порядок меньше, чем для обмена одновалентных катионов, и убывают с увеличением размера катиона. Причем эта зависимость имеет прямолинейный характер и указывает на более сильное влияние двухвалентных катионов. Следует отметить хорошее совпадение полученного нами значения эффективного коэффициента диффузии для обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ с результатами других исследователей [12].

Приведенные кинетические кривые также показывают, что при обмене $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ на клиноптилолите при концентрации раствора $\text{BaCl}_2 \geq 0,1\text{M}$ для этой реакции достигается предельная скорость обмена.

Кроме того, как и при обмене одновалентных катионов, кинетические параметры обмена одно-двухвалентных катионов также возрастают

Влияние температуры на кинетические параметры обмена одно- и одно-двухвалентных катионов на клиноптилолите (фракция 0,25–0,5 мм, Ж/Т = 100, $C_{CsCl} = 0,01$ М, $C_{SrCl_2} = 0,1$ М)

Обменные ионы	Температура, °С	$\tau_{1/2}$, мин	τ_{∞} , мин	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область			
				$\frac{dQ}{dt}$, $\frac{\text{мг}\cdot\text{экв}}{\text{г}}/\text{с}$	$K = \frac{C_{\Pi}}{C_{P}}$	R , с^{-1}	D' , $\text{см}^2/\text{с}$	B , с^{-1}	E , ккал/моль	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	20	2,0	24,5	$6,4 \cdot 10^{-3}$		$3,9 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$		
	50	1,5	14,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1630	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	2,90	$8,71 \cdot 10^{-7}$
	75	0,75	10,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$		
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$	20	68	390	$2,8 \cdot 10^{-3}$	6,85	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-10}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$		
	50	6,5	98	$8,7 \cdot 10^{-3}$	7,95	$5,45 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	5,35	$5,90 \cdot 10^{-6}$
	7°	1,25	50	$2,7 \cdot 10^{-2}$	9,25	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$3,07 \cdot 10^{-9}$	$8,57 \cdot 10^{-5}$		

Таблица 18

Влияние размера частиц на кинетические параметры обмена одновалентных катионов на клиноптилолите ($T = 20$ °С, $C_{CsCl} = 0,01$ М, Ж/Т = 100)

Обменные ионы	Фракция, мм	$\tau_{1/2}$, мин	τ_{∞} , мин	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
				$\frac{dQ}{dt}$, $\frac{\text{мг}\cdot\text{экв}}{\text{г}}/\text{с}$	$K = C_{\Pi}/C_{P}$	R , с^{-1}	D' , $\text{см}^2/\text{с}$	B , с^{-1}
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	1–2	18,0	200,0	$1,55 \cdot 10^{-5}$		$9,50 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$2,94 \cdot 10^{-5}$
	0,5–1,0	10,5	100,0	$2,22 \cdot 10^{-3}$		$1,36 \cdot 10^{-4}$	$9,55 \cdot 10^{-9}$	$6,70 \cdot 10^{-5}$
	0,25–0,5	2,0	24,5	$5,00 \cdot 10^{-3}$	1630	$3,06 \cdot 10^{-9}$	$6,40 \cdot 10^{-9}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
	0,1–0,15	0,8	10,0	$1,45 \cdot 10^{-2}$		$6,90 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$
	0,063–0,07	0,25	5,0	$2,73 \cdot 10^{-2}$		$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$

с уменьшением размера противоиона, т.е. подвижность щелочноземельных катионов в клиноптилолите убывает в ряду $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, который также указывает на увеличение скорости обмена с уменьшением размера противоиона и является обратным по отношению к ряду селективности.

Влияние температуры на скорость протекания ионообменной реакции было изучено для обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ и $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$. Анализ полученных кинетических кривых указывает на более значительное увеличение скорости обмена одно-двухвалентных катионов при повышении температуры по сравнению с одновалентными. Рассчитанные значения кинетических параметров представлены в табл. 17. Хотя сравнение полученных результатов представляет определенные трудности, так как при изучении обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ использовался 0,01M раствор CsCl , а при обмене $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ 0,1M раствор SrCl_2 , некоторые выводы можно сделать. Так, при обмене как одновалентных, так и одно-двухвалентных катионов скорость обмена при низких содержаниях противоиона в твердой фазе значительно выше, чем при высоких. Однако если при обмене $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ повышение температуры от 20 до 75 °C приводит к уменьшению времени достижения 50% степени обмена и равновесия примерно в 3 и 2,5 раза соответственно, то при обмене $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ в ~50 и ~8 раз соответственно, что указывает на значительно более сильное влияние температуры на скорость обмена одно-двухвалентных катионов по сравнению с одновалентными и внешнедиффузионного механизма по сравнению с внутридиффузионным. Действительно, как видно из табл. 17, увеличение константы скорости внешнедиффузионного процесса с повышением температуры более значительно, чем константы скорости внутридиффузионного процесса, а из их сравнения найдено, что в изученном интервале изменения температуры процесс будет контролироваться внутридиффузионным механизмом. Зависимость логарифма эффективного коэффициента диффузии и константы скорости внутридиффузионного процесса от обратной температуры имеет прямолинейный характер. Рассчитанное значение энергии активации для обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ получилось примерно в 2 раза больше, чем для обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$, что отмечалось для обмена и на других цеолитах [1]. Следует отметить их довольно низкие значения, указывающие, что ионный обмен на высококремнистых цеолитах протекает легче, чем на других каркасных алюмосиликатах [21].

Влияние размера частиц на кинетические параметры было изучено для обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$. Полученные кинетические кривые и рассчитанные значения кинетических параметров указывают на довольно сильную зависимость скорости обмена от размера частиц (табл. 18). Кроме того, при низком содержании противоиона в твердой фазе скорость обмена значительно больше, чем при высоких содержаниях, что имело место для всех изученных ионообменных реакций. Как мы уже отмечали, это связано с тем, что на первой стадии большая часть катионов обменивается по внешнедиффузионному механизму, тогда как на второй стадии — по внутридиффузионному. Еще одним подтверждением данного вывода может служить отношение $\tau_\infty / \tau_{1/2}$, которое для фракции 1–2 мм равно 10, а для фракции 0,063–0,07 мм — 20, т.е. с уменьшением размеров микрокристаллитов клиноптилолита и соответственно увеличением его поверхности скорость обмена возрастает. Сравнение констант скоростей внешне-

и внутридиффузионного процесса также показывает, что в данном интервале изменения размера частиц клиноптилолита процесс ионного обмена будет контролироваться различными механизмами и можно с достаточной степенью точности определить область их действия.

Хотя в работе [37] было показано, что при достаточном измельчении клиноптилолита форма его частиц мало отличается от сферической, однако, как видно из табл. 18, имеет место незначительное увеличение эффективного коэффициента диффузии с увеличением среднего радиуса зерна, что, вероятно, связано с отклонением реальной поверхности частиц от сферической, а также с тем, что мы имеем дело не с монокристаллами, а с агрегатом из микромонокристаллов.

Электронно-микроскопическое изучение цеолитизированных туфов, результаты которого приводились выше, позволяет ориентировочно оценить средний радиус микрокристаллитов клиноптилолита из межжеодового пространства как $n \cdot 10^{-4}$ см, а из жеод как $n \cdot 10^{-3}$. Эти данные использованы для количественной оценки эффективных коэффициентов диффузии ионов металлов для микрокристаллитов из межжеодового пространства.

В результате пересчета данных табл. 14 получаем следующие значения эффективных коэффициентов диффузии:

Обменные ионы	D' , см ² /с
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	$6,42 \cdot 10^{-13}$
$\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$	$3,12 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	$2,51 \cdot 10^{-14}$
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$	$7,14 \cdot 10^{-14}$
$2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	$6,05 \cdot 10^{-14}$

Бимодальный характер распределения микрокристаллитов по размерам в цеолитизированных туфах позволяет объяснить феномен заниженной емкости по сравнению с содержанием клиноптилолита в туфах. Такое занижение может быть связано с незначительной степенью прохождения обменных реакций, лимитируемых внутренней диффузией, на крупных микрокристаллитах из микрожеод.

В заключение следует отметить, что использованная методика анализа кинетических кривых, применимость которой подтверждена хорошей сходимостью полученных результатов с литературными данными [12, 37], позволила при относительно небольшом количестве опытов детально изучить кинетику ионного обмена на клиноптилолите и выявить общие закономерности влияния физико-химических условий на скорость обмена. Поэтому ее можно рекомендовать для изучения кинетики ионного обмена и на других природных и синтетических ионообменниках, а полученные результаты и найденные закономерности могут служить для корректировки данных дальнейших исследований.

ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ
НА ОСНОВЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Изучение ионообменных равновесий представляет собой одну из основных задач при характеристике ионообменных свойств цеолитов. При этом важное значение имеет правильная интерпретация полученных результатов. Ниже приведена наиболее распространенная методика расчета термодинамических параметров обмена, которая была использована и в наших исследованиях.

Распределение обменных катионов между твердой фазой и раствором обычно подчиняется закону действующих масс с учетом кристаллохимических свойств цеолитов и физико-химических свойств растворов.

Поэтому ионообменное равновесие между кристаллической фазой и раствором может быть охарактеризовано константой равновесия обратной ионообменной реакции, которая для ионов A^{Z_A} и B^{Z_B} имеет вид



где Z_A и Z_B – заряды обменных катионов А и В; p и ц – индексы, относящиеся к раствору и цеолиту соответственно.

Эквивалентные доли обменивающихся катионов в растворе и цеолите определяются следующим образом:

$$X_A = \frac{Z_A m_p^A}{Z_A m_p^A + Z_B m_p^B}, \quad X_B = \frac{Z_B m_p^B}{Z_A m_p^A + Z_B m_p^B},$$

$$Y_A = \frac{Z_A m_{\text{ц}}^A}{Z_A m_{\text{ц}}^A + Z_B m_{\text{ц}}^B}, \quad Y_B = \frac{Z_B m_{\text{ц}}^B}{Z_A m_{\text{ц}}^A + Z_B m_{\text{ц}}^B}, \quad (18)$$

где m_p^A , m_p^B и $m_{\text{ц}}^A$, $m_{\text{ц}}^B$ – концентрации ионов А и В в равновесном растворе и цеолите соответственно и $X_A + X_B = 1$ и $Y_A + Y_B = 1$.

Изотерма ионного обмена представляет собой кривую зависимости Y_A от X_A при заданной общей концентрации равновесного раствора и постоянной температуре. Избирательность цеолита по отношению к одному из двух ионов выражается коэффициентом разделения α_B^A , который определяется по уравнению

$$\alpha_B^A = \frac{Y_A X_B}{X_A Y_B}. \quad (19)$$

Если избирательность к иону А выше, то $\alpha_B^A > 1$ [2]. Коэффициент разделения зависит от общей концентрации раствора, температуры и величины X_A . Выбор единиц, в которых выражена концентрация, не влияет на величину α_B^A .

Рациональный коэффициент селективности K_B^A учитывает заряд ионов Z_A и Z_B :

$$K_B^A = \frac{Y_A^{Z_B^+} X_B^{Z_A^+}}{X_B^{Z_B^+} Y_A^{Z_A^+}} \quad (20)$$

Если валентности ионов одинаковы ($Z_A = Z_B$), то $K_B^A = (\alpha_B^A)^{Z_A}$. При $Z_A \neq Z_B$ получаем

$$(\alpha_B^A)^{Z_A} = K_B^A \left(\frac{Y_A}{X_A} \right)^{Z_A - Z_B} \quad (21)$$

Исправленный коэффициент селективности (K_c) учитывает поправку на коэффициенты активности ионов в равновесном растворе и концентрацию внешнего раствора:

$$K_c = \frac{Y_A^{Z_B^+} X_B^{Z_A^+} \Gamma}{Y_B^{Z_A^+} X_A^{Z_B^+}} \quad (22)$$

где $\Gamma = J_B^{Z_A^+} / J_A^{Z_B^+} = [J_{BX}^{AX}]^{Z_A(Z_B+Z_X)/Z_X} / [J_{AX}^{BX}]^{Z_X(Z_A+Z_X)/Z_X}$ учитывает влияние активности ионов А и В в равновесном смешанном растворе или, рассматривая компоненты раствора как растворенные электролиты, можно записать

$$\Gamma = \frac{[J_{\pm BY Z_B}^{(Z_B+1)}]^{Z_A}}{[J_{\pm AY Z_A}^{(Z_B+1)}]^{Z_B}} \quad (23)$$

где $J_{\pm AY Z_A}$ и $J_{\pm BY Z_B}$ — средние моляльные коэффициенты активности электролитов в растворе.

$$Q = \frac{Z_B^{Z_A}}{Z_A^{Z_B} (N)^{Z_A - Z_B}} \quad \text{учитывает влияние концентрации внеш-$$

него раствора на установление ионообменного равновесия [40], где N — общая нормальность исходного раствора.

Константа термодинамического равновесия K_T выражается уравнением

$$K_T = K_c \frac{f_{A(u)}^{Z_B}}{f_{B(u)}^{Z_A}} \quad (24)$$

где $f_A(u)$ и $f_B(u)$ — коэффициенты активности А и В в цеолите.

Для расчета константы термодинамического равновесия [33] используют выражение

$$\lg K_T = 0,434 (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \lg K_c dY_A \quad (25)$$

При этом предполагается, что изменениями активности воды в цеолите и в растворе можно пренебречь. Чтобы определить K_T , строят зависимость $\lg K_c$ от Y_A , известную под названием "зависимость Килланда". Второй член

правой части уравнения (25) вычисляется графически путем интегрирования площади под кривыми на полученном графике. Первый член ($Z_B - Z_A$) — разность между зарядами двух катионов.

Коэффициенты активности ионов A^{Z_A} и B^{Z_B} в цеолите находят по формулам

$$\lg f_A^{Z_B} = 0,434 (Z_B - Z_A) Y_B - Y_B \lg K_c + \int_{Y_A}^1 \lg K_c dY_A, \quad (26)$$

$$\lg f_B^{Z_A} = -0,434 (Z_B - Z_A) Y_A + Y_A \lg K_c - \int_0^{Y_A} \lg K_c dY_A.$$

Следует отметить, что существуют и другие методы расчета термодинамической константы обмена и коэффициентов активности обменивающихся ионов в твердой фазе [3, 9, 19]. Однако приведенный метод, который использовался в данной работе, применяется наиболее часто, что позволяет провести сопоставление полученных нами результатов с литературными данными.

Изменение свободной энергии ΔG^0 в реакции ионного обмена, описываемой уравнением (17), определяется следующим выражением:

$$\Delta G^0 = - \frac{2,3 RT}{Z_A Z_B} \lg K_T. \quad (27)$$

Стандартная энтропия реакции ΔS^0 рассчитывается по формуле

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (28)$$

Стандартную энтальпию можно получить из температурной зависимости константы термодинамического равновесия K_T :

$$\frac{d \ln K_T}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (29)$$

Изменения энтальпии в реакциях ионного обмена на цеолитах обычно малы.

В практике ионного обмена различие в сродстве обычно характеризуется коэффициентом селективности. Из рассмотрения свойств X-Y-диаграмм очевидно, что любое значение коэффициента селективности, отличное от 1, является мерой относительного сродства каждого из обменивающихся ионов к кристаллической фазе, характеризующей степень разделения компонентов.

Для характеристики распределения одного компонента между сосуществующими фазами используется коэффициент распределения K_p :

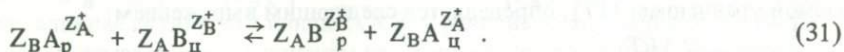
$$K_p = \frac{Y_A}{X_A}. \quad (30)$$

Коэффициент распределения характеризует степень извлечения из раствора иона в зависимости от сродства к кристаллической фазе, в то время как коэффициент разделения определяет преимущественную степень извлечения одного иона по сравнению с другими.

В практике наиболее часто используется предельный коэффициент распределения K_p^{np} , определяемый как тангенс угла наклона касательной к изотерме, выходящей из левого нижнего угла четырехугольной диаграммы X-Y.

Кроме того, некоторые исследователи считают, что если не достигается полный обмен по каким-либо причинам, в частности таким, как недоступность некоторых обменных центров или ионно-ситовой эффект для больших катионов, то следует проводить нормирование изотерм [43]. Однако в данной работе нормирование изотерм не проводилось, хотя при обмене всех двухвалентных катионов максимальная емкость не была достигнута. Было замечено, что в этом случае имеет место дефицит катионов в твердой фазе, обусловленный участием в обмене ионов гидроксония [26], т.е. в этом случае мы имеем дело с псевдобинарной системой, анализ которой дан ниже.

Как было показано, при изучении ионообменного взаимодействия цеолитов с водными растворами солей металлов обычно исходят из бинарности системы цеолит-водно-солевой раствор и обменную реакцию для ионов $A^{Z_A^+}$ и $B^{Z_B^+}$ записывают в виде



На основе этой реакции рассчитываются кинетические и равновесные параметры обмена.

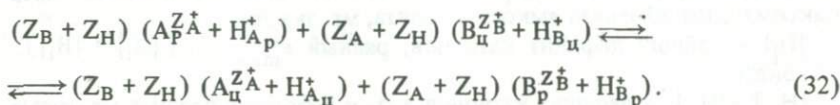
Однако, как мы уже отмечали, при изучении ионообменных свойств морденита, клиноптилолита и эрионита в системах цеолит-водный раствор солей металлов в ряде случаев наблюдался значительный дефицит катионов, т.е. суммарная обменная емкость этих цеолитов по катионам ($A^{Z_A^+} + B^{Z_B^+}$) была меньше их максимальной обменной емкости, что указывает на отклонение от бинарности данной системы [26]. Поэтому в общем виде можно выделить три (I-III) типа взаимодействия цеолитов с водными растворами солей металлов.

I. Система бинарна, т.е. емкость по катионам $A^{Z_A^+}$ и $B^{Z_B^+}$ одинакова и равна максимальной обменной емкости цеолита, выраженной в миллиграмм-эквивалентах на грамм определенной катионной формы цеолита. В этом случае характер распределения обменных компонентов между твердой фазой и раствором может быть однозначно описан изотермой на четырехугольной диаграмме Розебума.

II. Система бинарна, однако имеет место недостижение максимальной обменной емкости для одного из катионов, связанное с наличием различных структурных позиций обменных центров в цеолите, когда один из компонентов не может полностью замещать другой в связи со значительной разницей в размерах. В этом случае характер распределения обменных компонентов между твердой фазой и раствором также может быть однозначно изображен на четырехугольной диаграмме Розебума, однако изотерма не будет попадать в вершину диаграммы. При определении термодинамических параметров такой системы вначале проводится нормирование изотермы [43], а затем ведется расчет по тем же уравнениям, что и в первом случае.

III. Система псевдобинарна, т.е. наблюдается отклонение от максимальной обменной емкости, связанное либо с понижением заряда матрицы

цеолита за счет внедрения протона в алюмокремнекислородные тетраэдры с образованием (OH^-) -группы, либо с взаимодействием протона с цеолитной водой с образованием иона оксония H_3O^+ , который в этом случае становится третьим конкурирующим катионом в ионообменной системе. Условно в таких системах в качестве третьего конкурирующего катиона можно рассматривать протон H^+ . Исследования цеолитов методами ИК спектроскопии и ЯМР подтверждают эти представления [7, 18]. Графическое изображение таких тройных ионообменных систем на четырехугольной диаграмме Розебума может быть осуществлено путем сведения их к псевдобинарным, объединяя протон с каждым из прогивоионов. Часто используемый в литературе, в том числе и в наших работах, способ построения изотерм путем принятия за единицу суммы эквивалентных долей обменных катионов достаточно полно характеризует закономерности распределения этих катионов между цеолитом и раствором. Однако при значительном дефиците обменных катионов такой метод может приводить к искажению истинной картины, особенно для разбавленных растворов. Степень и характер отклонения от бинарности определяется в первую очередь типом гидратации обменных катионов, а также ионной силой и рН раствора. Обменная реакция для таких псевдобинарных систем в общем случае будет иметь вид



Однозначное построение изотермы для такой реакции на четырехугольной диаграмме Розебума возможно только в том случае, если условно все количество протона делить на связанные с катионом A^{Z_A} и с катионом B^{Z_B} исходя из допущения об эквивалентности содержания в твердой фазе определенного обменного катиона и протона при данной ионной силе раствора и если концентрация протона в растворе настолько мала, что ею можно пренебречь. Количество протона, которое надо суммировать с тем и другим катионом, будет определяться дефицитом катионов в их моноформах. При этом возможны три случая.

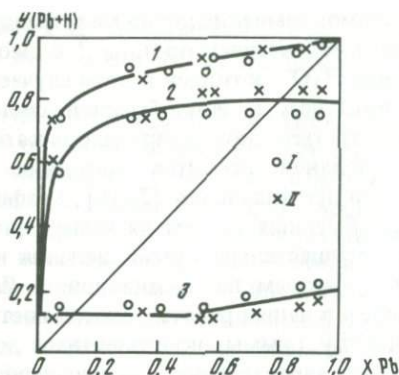
1. Дефицит катионов в А-форме больше, чем в В-форме, т.е. максимальная обменная емкость цеолита в А-форме будет $([A] + [H_A])$ и в В-форме $([B] + [H_B])$, где $[H_A] > [H_B]$. Тогда эквивалентные доли $(A + H_A)$ и $(B + H_B)$ в твердой фазе будут равны:

$$Y_{(A_i + H_{A_i})} = \frac{[A_i] + ([H_i] - [H_B])}{\epsilon^*_{\max}}, \quad (33)$$

$$Y_{(B_i + H_{B_i})} = \frac{[B_i] + [H_B]}{\epsilon^*_{\max}}.$$

2. Дефицит катионов в А-форме меньше, чем в В-форме, т.е. $[H_A] = [H_B]$. Тогда

$$Y_{(A_i + H_{A_i})} = \frac{[A_i] + Y_{A_i}^1 [H_i]}{\epsilon^*_{\max}}, \quad Y_{(B_i + H_{B_i})} = \frac{[B_i] + Y_{B_i}^1 [H_i]}{\epsilon^*_{\max}}, \quad (34)$$



Р и с . 11. Изотермы обмена $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2 \text{Pb}^{2+}$ на клиноптилолите, рассчитанные с учетом псевдобинарности системы

Здесь и далее на рис. 12, 17, 19, 21, 23–25: I – на прямых изотермах; II – на обратных изотермах

3. Дефициты катионов в А- и В-формах цеолита равны, т.е. $[\text{H}_\text{A}] = [\text{H}_\text{B}]$. Тогда

$$Y_{(\text{A}_i + \text{H}_{\text{A}_i})} = \frac{[\text{A}_i] + Y_{\text{A}_i}^1 [\text{H}_i]}{\epsilon_{\text{max}}^*}, \quad Y_{(\text{B}_i + \text{H}_{\text{B}_i})} = \frac{[\text{B}_i] + Y_{\text{B}_i}^1 [\text{H}_i]}{\epsilon_{\text{max}}^*}, \quad (35)$$

где $[\text{A}_i]$, $[\text{B}_i]$ – концентрация катионов $\text{A}^{\text{Z}_\text{A}}$ и $\text{B}^{\text{Z}_\text{B}}$ в цеолите; ϵ_{max}^* – максимальная обменная емкость цеолита, мг. экв/г;

$[\text{H}_i]$ – общий дефицит катионов, равный $\epsilon_{\text{max}}^* - ([\text{A}_i] + [\text{B}_i])$, мг · экв/г;

$[\text{H}_\text{A}]$, $[\text{H}_\text{B}]$ – дефицит катионов в А- и В-формах цеолита, мг · экв/г
 $Y_{\text{A}_i}^1, Y_{\text{B}_i}^1$ – эквивалентные доли катионов $\text{A}^{\text{Z}_\text{A}}$ и $\text{B}^{\text{Z}_\text{B}}$ в цеолите:

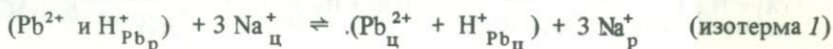
$$Y_{\text{A}_i}^1 = \frac{[\text{A}_i]}{[\text{A}_i] + [\text{B}_i]}, \quad Y_{\text{B}_i}^1 = \frac{[\text{B}_i]}{[\text{A}_i] + [\text{B}_i]}. \quad (36)$$

Как отмечалось, концентрацией протона в растворе можно пренебречь, и тогда эквивалентные доли катионов $\text{A}^{\text{Z}_\text{A}}$ и $\text{B}^{\text{Z}_\text{B}}$ в растворе будут определяться как для бинарных систем.

Для оценки характера распределения всех компонентов, участвующих в ионообменной реакции (32), между цеолитом и раствором может быть построено семейство кривых, описывающих все возможные схемы обмена, протекающие в псевдобинарной системе (рис. 11). При этом вид изотерм может быть различным, однако все они будут выходить из начала четырехугольной диаграммы Розебума и заканчиваться в точках с координатами, приведенными в табл. 19.

Следует отметить, что все бинарные системы, а также псевдобинарные, в которых имеет место дефицит катионов только для одного из обменных компонентов, являются частными случаями приведенной псевдобинарной системы.

В качестве примера (см. рис. 11) рассмотрим обмен $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Pb}^{2+}$ на клиноптилолите. Данная система псевдобинарна, так как в ней имеет место дефицит катионов в присутствии Pb^{2+} в твердой фазе. Обмен в такой системе будет описываться реакцией

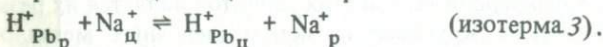


Возможные варианты обмена в псевдобинарной системе

Реакция и схемы обмена	Координаты конечных точек изотерм	
	A _p	A _ц + H _{A_ц}
$(Z_B + Z_H)(A_p^{Z_A^+} + H_{A_p}^+) + (Z_A + Z_H)(B_{ц}^{Z_B^+} + H_{B_{ц}}^+) \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons (Z_B + Z_H)(A_{ц}^{Z_A^+} + H_{A_{ц}}^+) + (Z_A + Z_B)(B_p^{Z_B^+} + H_{B_p}^+)$	1	1
$(Z_B + Z_H)A_p^{Z_A^+} + Z_A(B_{ц}^{Z_B^+} + H_{B_{ц}}^+) \rightleftharpoons (Z_B + Z_H)A_{ц}^{Z_A^+} +$ $+ Z_A(B_p^{Z_B^+} + H_{B_p}^+)$	1	$\frac{[A]}{\epsilon_{\max}^*}$
$Z_B A_p^{Z_A^+} + Z_A B_{ц}^{Z_B^+} \rightleftharpoons Z_B A_{ц}^{Z_A^+} + Z_A B_p^{Z_B^+}$	1	$\frac{[A_1]}{\epsilon_{\max}^*}$
$Z_H A_p^{Z_A^+} + Z_A H_{B_{ц}}^+ \rightleftharpoons Z_H A_{ц}^{Z_A^+} + Z_A H_{B_p}^+$	1	$\frac{[A_2]}{\epsilon_{\max}^*}$
$(Z_B + Z_H)H_{A_p}^+ + Z_H(B_{ц}^{Z_B^+} + H_{B_{ц}}^+) \rightleftharpoons (Z_B + Z_H)H_{A_{ц}}^+ +$ $+ Z_H(B_p^{Z_B^+} + H_{B_p}^+)$	1	$\frac{[H_A]}{\epsilon_{\max}^*}$
$Z_B H_{A_p}^+ + Z_H B_{ц}^{Z_B^+} \rightleftharpoons Z_B H_{A_{ц}}^+ + Z_H B_p^{Z_B^+}$	1	$\frac{[H_{A_1}]}{\epsilon_{\max}^*}$
$Z_H H_{A_p}^+ + Z_H H_{B_{ц}}^+ \rightleftharpoons Z_H H_{A_{ц}}^+ + Z_H H_{B_p}^+$	1	$\frac{[H_{A_2}]}{\epsilon_{\max}^*}$

Примечание. [A₁], [H_{A₁], [A₂], [H_{A₂]} – концентрации катионов A^{Z_A⁺} и H_A⁺, обменивающихся соответственно с катионами B^{Z_B⁺} и H_B⁺, причем [A₁] + [A₂] = [A], [H_{A₁}] + [H_{A₂}] = [H_A].}}}}

и возможными схемами обмена



Таким образом, проведенный анализ ионообменных систем показывает, что при графическом изображении изотерм и расчете ионообменных и термодинамических параметров взаимодействия цеолита с водными растворами солей металлов желательнее учитывать отклонение от бинарности реальных систем, когда имеет место дефицит катионов в твердой фазе.

РАВНОВЕСИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Результаты первых исследований по термодинамике ионообменных равновесий катионов щелочных металлов на природных высококремнистых цеолитах были опубликованы Эймсом в начале 60-х годов. В этих работах проведено сравнение селективности к цезию природных высококремнистых цеолитов и синтетического морденита. Было показано, что по селективности к цезию эти природные цеолиты не уступают синтетическому высококремнистому мордениту, что позволило предложить их использование для сорбционного извлечения цезия из различных объектов.

В последующие годы в литературе было опубликовано всего несколько статей, посвященных термодинамическим равновесиям катионов щелочных металлов как на природных, так и на синтетических представителях высококремнистых цеолитов. Эти данные сведены в табл. 20.

Анализ этих данных позволяет отметить, что большая часть работ выполнена за рубежом, исследования ионообменных свойств высококремнистых цеолитов месторождений СССР стали проводиться сравнительно недавно.

Кроме того, результаты, полученные разными исследователями, трудно сопоставимы, что обусловлено разнообразием состава образцов цеолитов из различных месторождений, неодинаковыми условиями исследования изотерм обмена. В зарубежных работах отсутствуют данные по ионообменным равновесиям рубидия, а отечественные работы выполнены при одной температуре, что не позволяет провести полный расчет термодинамических параметров обмена.

Таким образом, имеющихся литературных данных недостаточно для проведения сравнительной оценки ионообменных свойств высококремнистых природных цеолитов, выявления общих закономерностей и индивидуальных особенностей ионообменного взаимодействия морденита, клиноптилолита и эрионита с водно-солевыми растворами, оценки роли ионообменных реакций с участием этих цеолитов в природных геохимических процессах, а также их технологического значения. Исходя из этого, нами проведено систематическое экспериментальное изучение ионообменных равновесий катионов щелочных металлов на высококремнистых цеолитах.

Изотермы обмена щелочных элементов, полученные в статических и динамических условиях при температурах 20 и 70°C и общей концентрации раствора 0,1 М, представлены на рис. 12–16. Распределение обменивающихся ионов между Na-формами высококремнистых природных цеолитов и хлоридными растворами щелочных металлов характеризуется постоянной избирательностью к противоиону для Cs^+ , Rb^+ и K^+ и постоянной избирательностью к противоиону для Li, т.е. представлено изотермами первого типа [1, 21]. Характерной чертой этих цеолитов является их резко выраженная селективность к крупным катионам щелочных металлов, убывающая в ряду клиноптилолит > эрионит > морденит в области низких концентраций противоиона в растворе. Влияние температуры на селективность ионного обмена катионов щелочных металлов незначительно, что вообще характерно для ионообменных процессов и связано с малым изменением энтальпии ионного обмена. Кроме того, имеется значительное раз-

Термодинамические параметры ионного обмена катионов щелочных металлов на высококремнистых цеолитах

Характеристика цеолита	Обменные ионы	Концентрация раствора, N	$T, ^\circ\text{C}$	K_T	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль
Морденит синтетический	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,1	25	4,57	-3,77	-2,09
	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$		70	4,09		
	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$	0,1	25	0,143	4,61	-8,79
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$		25	29,2	-8,37	
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$		70	18,3		
То же	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,05	25	27,2	-34,3	
— " —	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,1	20	183		
	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$			18,8		
	$\text{Rb}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$			0,8		
— " —	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$	0,1	25	0,048	7,54	
	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$			0,0052	13,0	
Клиноптилолит природный	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$	1,0	25	0,079	6,28	
	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$			25	3,68	-3,35
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$			25	5,9	-5,44
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$			70	18,9	
То же	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,1	25	47,6	-9,63	
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$			70	24,8	
— " —	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,02	30		-10,1	
Клиноптилолит природный (Дзегви)	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,1	22	63,1	-10,25	
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Rb}^+$			50,1	-9,71	
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$			39,8	-9,17	
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$			0,096	5,82	
Эрионит природный (Невада, США)	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	1,0	25		-8,79	-11,7
	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$					5,86

личие между этими цеолитами по избирательности в зависимости от размера противоиона. Так, клиноптилолит селективен к группе крупных катионов (Cs^+ , Rb^+ , K^+), а внутри этой группы в области низких концентраций противоиона в растворе меняется незначительно, тогда как для морденита и эрионита селективность сильно зависит от радиуса входящего иона.

Для изотерм обмена K^+ , $\text{Rb}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите в начальных участках при низких эквивалентных долях цезия в твердой фазе селективность цеолита к цезию выше. С увеличением доли цезия в фазе клиноптилолита происходит обращение селективности, т.е. характерны изотермы второго типа, имеющие S-образный характер [21]. Обращение сродства при обмене цезия возрастает в ряду $\text{K}^+ < \text{Rb}^+$. Очевидно, это связано с наличием в структуре клиноптилолита обменных центров, не благоприятных для обмена цезия с точки зрения геометрических параметров

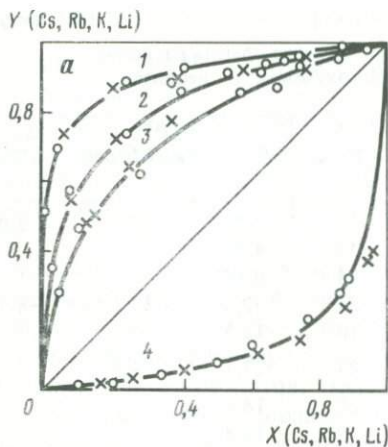


Рис. 12. Изотермы обмена катионов щелочных металлов
a — на мордените; *б* — на клиноптилолите;
а — на эрионите; 1 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; 2 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$; 4 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$

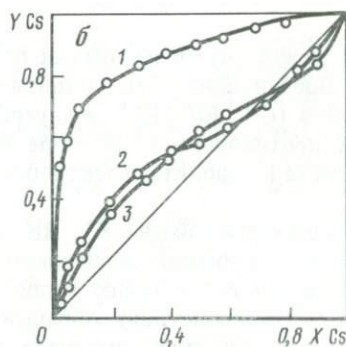
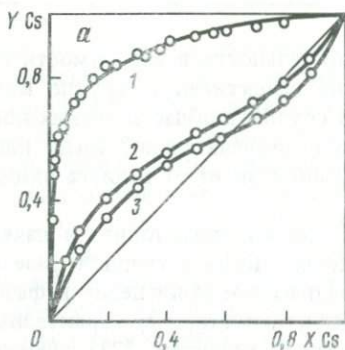
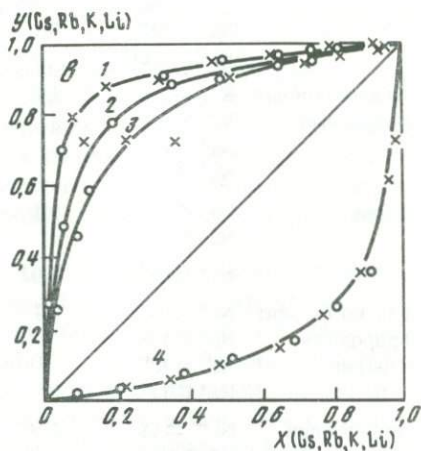
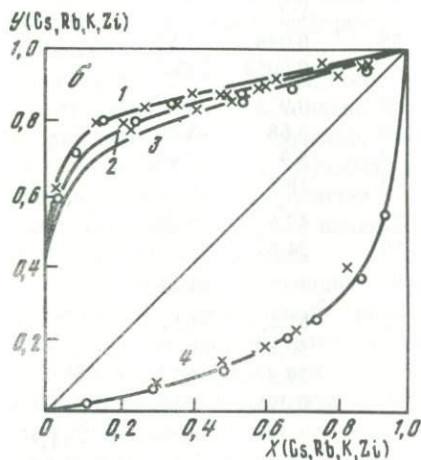
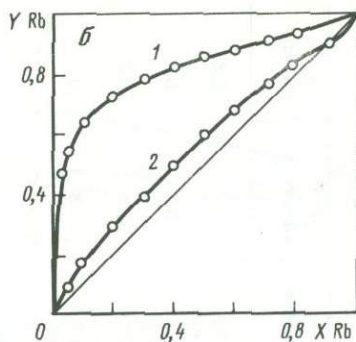
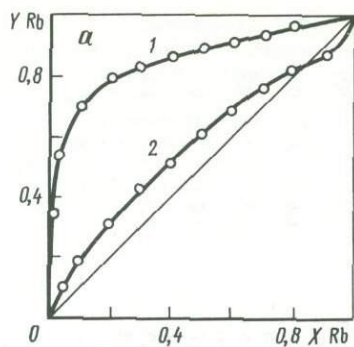
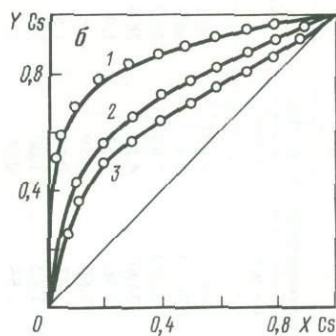
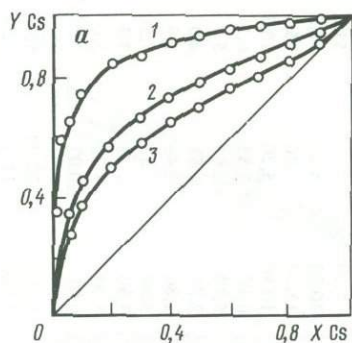


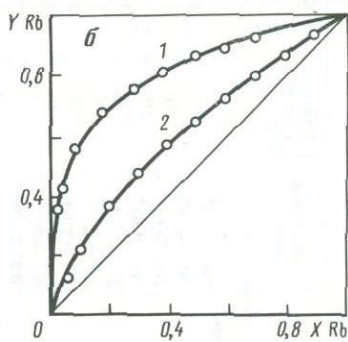
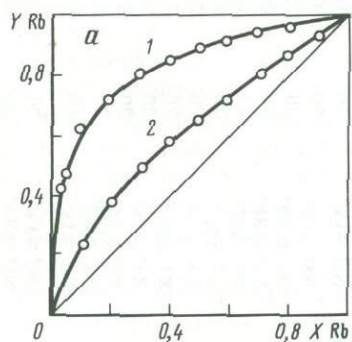
Рис. 13. Изотермы ионного обмена $\text{M}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ на клиноптилолите
a — при 20°C ; *б* — при 70°C ; 1 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; 2 — $\text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; 3 — $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$



Р и с. 14. Изотермы ионного обмена $M^+ \rightarrow Rb^+$ на клиноптилолите
a – при 20 °C; *б* – при 70 °C; 1 – $Na^+ \rightarrow Rb^+$; 2 – $K^+ \rightarrow Rb^+$



Р и с. 15. Изотермы ионного обмена $M^+ \rightarrow Cs^+$ на мордоните
a – при 20 °C; *б* – при 70 °C; 1 – $Na^+ \rightarrow Cs^+$; 2 – $K^+ \rightarrow Cs^+$; 3 – $Rb^+ \rightarrow Cs^+$



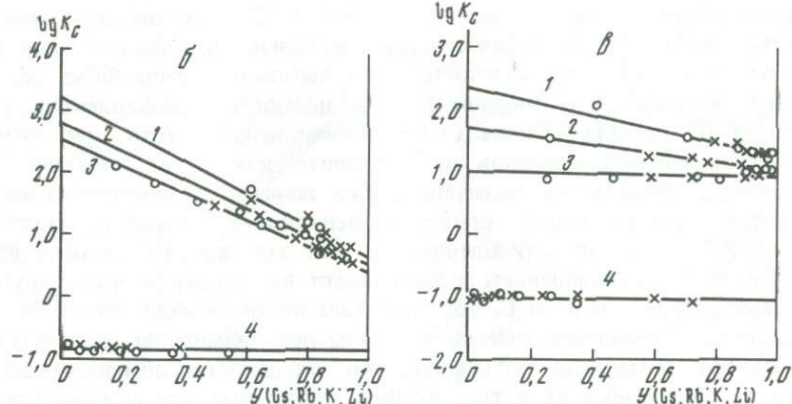
Р и с. 16. Изотермы ионного обмена $M^+ \rightarrow Rb^+$ на мордоните
a – при 20 °C; *б* – при 70 °C; 1 – $Na^+ \rightarrow Rb^+$; 2 – $K^+ \rightarrow Rb^+$

Термодинамические параметры ионного обмена катионов щелочных металлов на высококремнистых природных цеолитах

Цеолит	Обменные ионы	Температура, °С	Коэффициенты селективности K_C при			K_T	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , энт. ед.
			$y = 0,1$	$y = 0,5$	$y = 0,9$				
Клиноптилолит	$Na^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	328,00	69,10	9,00	69,1	-10,5	-9,2	0,8
	$Na^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	135,00	36,70	7,40	36,7	-10,5		
	$Na^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	202,00	42,70	7,60	42,7	-9,2	-8,8	0,3
	$Na^+ \rightleftharpoons Rb^+$	70	96,70	24,60	4,80	24,6	-9,2		
	$K^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	5,30	1,90	0,53	1,9	-1,7	-2,5	-0,9
	$K^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	3,90	1,60	0,69	1,6	-1,3		
	$K^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	1,86	1,47	0,86	1,5	-0,8	-0,8	0
	$K^+ \rightleftharpoons Rb^+$	70	1,48	1,42	1,00	1,4	-0,8		
	$Rb^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	2,92	1,64	0,36	1,3	-0,4	-1,3	1,6
	$Rb^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	2,30	1,85	0,50	1,4	-0,8		
	$Na^+ \rightleftharpoons K^+$	20	185,00	28,00	4,10	28,2	-0,8		
	$Na^+ \rightleftharpoons Li^+$	20	0,14	0,14	0,14	0,14	+4,6		
Морденит	$Na^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	146,00	51,20	14,90	51,2	-10,0	-8,8	0,9
	$Na^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	82,00	30,20	8,20	30,2	-10,0		
	$Na^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	35,70	15,30	7,20	15,3	-7,0	-6,6	0,2
	$Na^+ \rightleftharpoons Rb^+$	70	21,80	10,50	5,20	10,5	-7,0		
	$K^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	12,80	6,10	2,85	6,1	-4,6	-1,3	2,7
	$K^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	11,70	5,70	2,68	5,7	-5,0		
	$K^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	2,47	2,00	1,61	2,0	-1,7	-1,7	0
	$K^+ \rightleftharpoons Rb^+$	70	2,18	1,80	1,48	1,8	-1,7		
	$Rb^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	9,60	3,50	1,31	3,5	-2,9	-0,3	1,5
	$Rb^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	8,65	3,30	1,25	3,3	-3,3		
	$Na^+ \rightleftharpoons K^+$	20	6,40	5,00	4,20	5,0	-3,8		
	$Na^+ \rightleftharpoons Li^+$	20	0,07	0,07	0,07	0,07	+6,7		
Эрионит	$Na^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	174,00	63,10	22,90	63,1	-10,5		
	$Na^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	42,70	22,40	11,70	22,4	-7,5		
	$Na^+ \rightleftharpoons K^+$	20	9,80	8,90	8,10	8,9	-5,4		
	$Na^+ \rightleftharpoons Li^+$	20	0,09	0,09	0,09	0,09	+5,9		

Рис. 17. Зависимость $\lg K_c$ катионов щелочных металлов от содержания противоиона в твердой фазе

a — на мордените; *б* — на клиноптилолите; *в* — на эрионите; 1 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; 2 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$; 4 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$



решетки или из-за распределения заряда в алюмосиликатной матрице. Первая причина является более вероятной, так как при увеличении температуры обмена до 70°C средство к цезию на обращенных участках изотерм несколько возрастает, поскольку увеличение температуры системы облегчает деформацию кристаллической решетки при вхождении крупного катиона цезия в структурно труднодоступные ионообменные позиции. Уменьшение селективности к цезию в начальных участках изотерм при повышении температуры связано с тем, что избирательность данного ионита к крупным катионам щелочных металлов обусловлена "цеолитным эффектом", т.е. геометрическим фактором соответствия, который падает с увеличением температуры. Для изотермы обмена $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Rb}^+$ на клиноптилолите нами отмечен незначительный участок обращения средства цеолита к рубидию, не описанный ранее в литературе. Изотерма обмена $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Rb}^+$ на клиноптилолите характеризуется постоянным средством цеолита к рубидию.

При обмене цезия и рубидия на калий на мордените обращения средства цеолита не наблюдается.

Зависимость исправленного коэффициента селективности обменивающихся ионов от содержания их в фазе цеолита (рис. 17, табл. 21) пока-

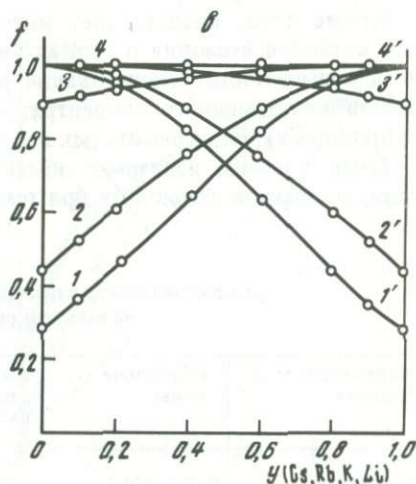
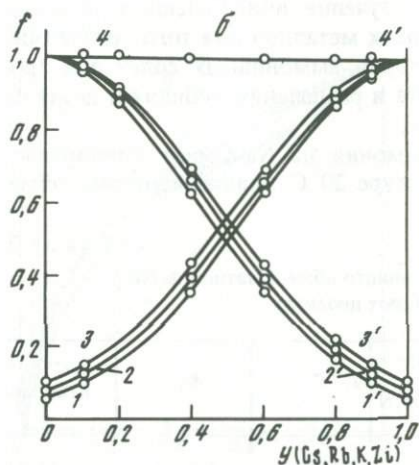
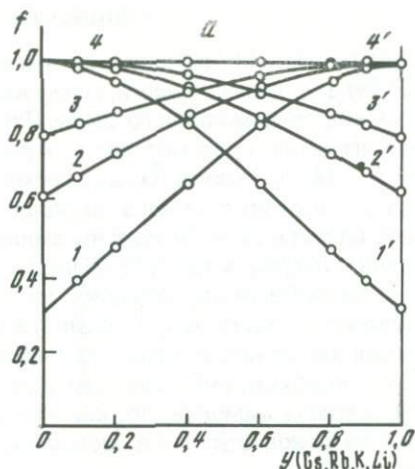
зывает, что $\lg K_c$ линейно уменьшается при увеличении степени обмена для всех ионов, кроме Li^+ . Такой характер зависимости можно объяснить, во-первых, изменением гидратации обменивающихся ионов, тогда как гидратация ионов Li^+ , вероятно, не зависит от содержания его в фазе цеолита, во-вторых, уменьшением селективности цеолитов при увеличении степени обмена, а также различными размерами каналов и полостей их алюмокремнекислородных каркасов. Однако и здесь наблюдается четкое различие в поведении этих цеолитов — если для клиноптилолита имеет место значительное уменьшение селективности с увеличением степени обмена, примерно одинаковое для Cs^+ , Rb^+ и K^+ , то для морденита и эрионита эта зависимость выражена значительно слабее и убывает от Cs^+ и K^+ . При этом с увеличением степени обмена различие в селективности цеолитов уменьшается. Кроме того, в некоторых работах [4, 25, 30, 52] отмечалось, что в области высоких содержаний противоиона в мордените ($\gamma \approx 0,9-1,0$) имеет место более сильное изменение коэффициентов селективности для ионов Cs^+ , Rb^+ и K^+ с увеличением степени обмена, чем в области низких содержаний. Однако при более точном анализе изотерм обмена, и в частности после вычета необменного Na^+ из его общего содержания в твердой фазе, зависимость коэффициента селективности от степени обмена стала прямолинейной, хотя при обмене одно-двухвалентных катионов на мордените, как будет показано, эта зависимость имеет точку перегиба. Также зависимость логарифма коэффициента селективности от степени обмена имеет перегиб на изотерме обмена $Rb^+ \rightleftharpoons Cs^+$ на клиноптилолите. Эти зависимости, соответствующие изотермам с обращением селективности, пересекаются друг с другом при температурах 20 и 70°C, что указывает на увеличение селективности к цезию на обращенном участке изотермы при повышении температуры.

Характер изменения коэффициентов активности обменивающихся ионов от содержания их в твердой фазе показывает, что они зависят от степени обмена, размера иона и типа цеолита (рис. 18). Видно, что чем больше радиус противоиона, тем меньше его коэффициент активности при данной степени обмена, а при ее увеличении он возрастает тем сильнее, чем больше его размер. В ряде работ установлена связь между гидратационной способностью катиона и содержанием воды в соответствующей катионной форме цеолита. Увеличение в цеолите эквивалентной доли более крупного катиона, чем Na^+ , сопровождается уменьшением степени гидратации этого катиона. Этим, вероятно, объясняется увеличение коэффициентов активности обменивающихся крупных катионов при увеличении содержания их в твердой фазе и постоянстве коэффициентов активности иона Li^+ . Зависимость коэффициента активности от типа цеолита аналогична селективности. В клиноптилолите имеет место значительное изменение коэффициентов активности обменивающихся ионов в зависимости от степени обмена, а влияние размера противоиона крайне незначительно, тогда как для морденита и эрионита зависимость от степени обмена выражена намного слабее, а от размера катиона гораздо сильнее. Следует также отметить, что влияние противоиона на коэффициенты активности иона Na^+ аналогично влиянию Na^+ на коэффициенты активности противоиона.

Сопоставление полученных значений термодинамических параметров

Рис. 18. Зависимость коэффициентов активности f обменивающихся ионов от их содержания в твердой фазе

a — в мордените; b — в клиноптилолите; θ — в эрионите; 1 — f_{Cs} ; 1' — f_{Na} ; 2 — f_{Rb} ; 2' — f_{Na} ; 3 — f_{K} ; 3' — f_{Na} ; 4 — f_{Li} ; 4' — f_{Na}



обмена (см. табл. 21), в общем хорошо согласующихся с литературными данными [1, 52], позволяет представить ряды селективности высококремнистых природных цеолитов к катионам щелочных металлов в следующем виде: $Cs > Rb > K > Na > Li$.

В целом полученные ряды указывают на возрастание селективности с увеличением ионного радиуса противоиона. Нужно только учесть, что на клиноптилолите при высоких степенях замещения цезием и рубидием происходит обращение селективности при обмене на калий. Таким образом, проведенное изучение ионообменных равновесий катионов щелочных металлов на высококремнистых природных цеолитах позволило не только подтвердить ранее известные положения, но и провести сравнение этих цеолитов, выявить ряд новых закономерностей.

РАВНОВЕСИЯ КАТИОНОВ АММОНИЯ

Сорбция катиона аммония на высококремнистых цеолитах изучалась в основном с целью оценки перспектив их использования для очистки сточных вод от аммонийного азота. При этом равновесные данные ионного обмена аммония представлены в ограниченном числе работ (табл. 22). В работе [44] изучались также, кроме аммония, равновесия обмена первичных и вторичных аминов на природном клиноптилолите, было установлено влияние размера катиона амина на селективность обмена и степень замещения натрия в цеолите. Данные, характеризующие поведение иона NH_4^+ в ионообменных реакциях на природных мордените и эрионите, практически отсутствуют. Анализируя в целом имеющиеся литературные источники по ионообменным равновесиям катиона аммония, можно сказать, что высококремнистые цеолиты в Na-форме проявляют селективность к катиону аммония, но, как уже отмечалось в разделе, посвященном обмену катионов щелочных металлов, эти результаты трудно сравнимы между собой.

Кроме того, представляет интерес изучение ионообменных равновесий катионов аммония и редких щелочных металлов для того, чтобы оценить возможность использования растворов аммонийных солей для процессов ионообменного концентрирования и разделения рубидия и цезия на природных высококремнистых цеолитах.

Нами изучены изотермы обмена аммония на Na-форме клиноптилолита, морденита и эрионита при температуре 20°C , а также изотермы обме-

Т а б л и ц а 22

Термодинамические параметры ионного обмена катионов NH_4^+
на высококремнистых цеолитах

Характеристика цеолита	Обменные ионы	Концент- рация раствора, N	T, °C	K_T	ΔG^0 , кДж/моль
Морденит синтетический	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	0,05	25	4,56	-15,74
	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$				
	$\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	25	84,8	-46,06	
	$2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$				
То же	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,01	20	41,9	
Клиноптилолит природный	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	0,02	30		-5,40
	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$	0,02	30		-4,27
То же	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	0,0183	60	7,9	-5,74
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$			17,9	-5,02
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+$			8,4	-5,90
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$			9,2	-6,15
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons n\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$			1,6	-1,38

Рис. 19. Изотермы обмена

1 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ на клиноптилолите; 2 — $1/2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{NH}_4^+$ на клиноптилолите; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ на эрионите; 4 — $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ на мордените

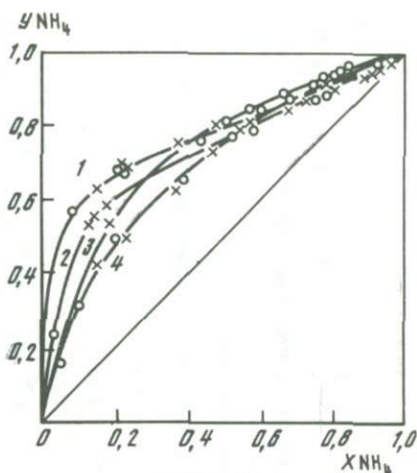


Рис. 19

Рис. 20. Изотермы ионного обмена

а — на клиноптилолите; б — на мордените; 1, 3 — при 20°C ; 2, 4 — при 70°C ; 1, 2 — $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cs}^+$; 3, 4 — $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Rb}^+$

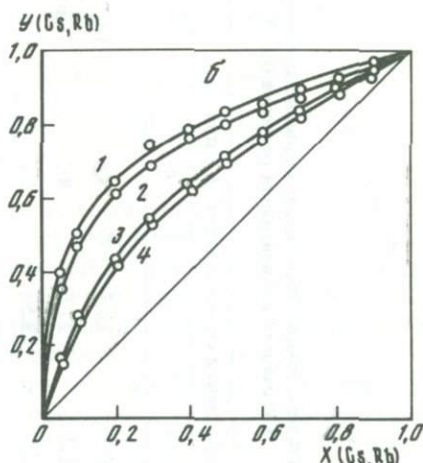
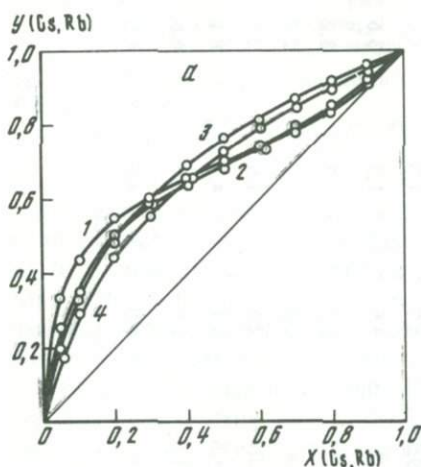


Рис. 20

на рубидия и цезия на NH_4 -форме клиноптилолита и морденита при 20 и 70°C . При исследовании характера распределения аммония между Na-формами природных высококремнистых цеолитов и его хлоридным раствором были получены изотермы, характеризующиеся постоянной избирательностью к NH_4 (рис. 19). Аналогичный тип изотерм был получен и при обмене $2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ на клиноптилолите, однако селективность Na-формы оказалась выше. Равновесия обмена катионов аммония на рубидий и цезий, напротив, характеризуются повышенным средством клиноптилолита и морденита к крупным катионам редких щелочных металлов по сравнению с аммонием (рис. 20). Однако изотерма обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ при 20°C на клиноптилолите имеет S-образный характер, и при высоких степенях замещения аммония на цезий происходит обращение селективности цеолита к цезию. Подобный характер изменения селективности к цезию

Таблица 23

Термодинамические параметры ионного обмена катионов аммония на высококремнистых природных цеолитах.
Суммарная концентрация раствора 0,1 N

Цеолит	Обменные ионы	Температура, °C	Коэффициенты селективности, K_c при			K_T	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , энт. ед.
			$y = 0,1$	$y = 0,5$	$y = 0,9$				
Клинопти-лолит	$Na^+ \rightleftharpoons NH_4^+$	20	69,2	14,5	3,6	14,1	-1,65		
	$1/2 Ca^{2+} \rightleftharpoons NH_4^+$	20	91,2	27,5	8,3	76,6	-1,26		
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	4,1	3,5	2,8	3,5	-0,7	-0,7	0
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Rb^+$	70	3,5	3,0	2,4	3,0	-0,7		
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	19,5	4,7	1,0	4,7	-0,9	-1,0	-0,4
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	8,9	3,6	1,3	3,6	-0,9		
Морденит	$Na^+ \rightleftharpoons NH_4^+$	20	3,2	3,2	3,2	3,2	-0,7		
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Rb^+$	20	3,6	2,7	2,1	2,7	-0,6	-0,4	0,7
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Rb^+$	70	3,0	2,5	1,9	2,5	-0,6		
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Cs^+$	20	14,8	8,1	4,2	8,1	-1,2	-0,8	1,3
	$NH_4^+ \rightleftharpoons Cs^+$	70	12,8	6,6	3,3	6,6	-1,3		
Эрионит	$Na^+ \rightleftharpoons NH_4^+$	20	4,0	4,0	4,0	4,0	-0,8		

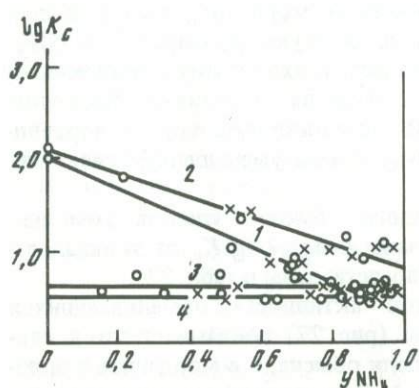


Рис. 21. Зависимость $\lg K_c$ от содержания NH_4^+ в твердой фазе

1 — $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ на клиноптилолите; 2 — $1/2\text{Ca}^{2+} - \text{NH}_4^+$ на клиноптилолите; 3 — $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ на эрионите; 4 — $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ на мордените

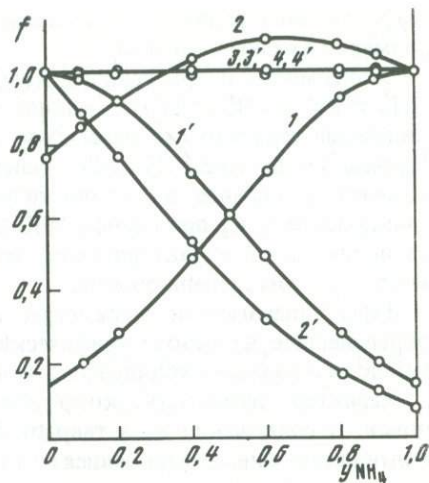


Рис. 22. Зависимость коэффициентов активности обменивающихся ионов от степени обмена

1 — $f_{\text{NH}_4}^{\text{кл}}$; 1' — $f_{\text{Na}}^{\text{кл}}$; 2 — $f_{\text{NH}_4}^{\text{кл}}$; 2' — $f_{\text{Ca}}^{\text{кл}}$; 3 — $f_{\text{NH}_4}^{\text{эр}}$; 3' — $f_{\text{Na}}^{\text{эр}}$; 4 — $f_{\text{NH}_4}^{\text{м}}$; 4' — $f_{\text{Na}}^{\text{м}}$

в еще большей степени имел место для обмена $\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ и $\text{Rb}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите, что уже отмечалось нами ранее. Повышение температуры до 70°C приводит к исчезновению участка обращения сродства при обмене $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите, что также подтверждает ранее установленный факт увеличения селективности к цезию при увеличении температуры в области высоких эквивалентных долей цезия в клиноптилолите.

Найденная зависимость исправленного коэффициента селективности ($\lg K_c$) при обмене $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ от содержания NH_4^+ в фазе цеолита (рис. 21) показывает, что селективность клиноптилолита постепенно уменьшается при увеличении степени обмена, тогда как для морденита и эрионита она остается постоянной. Такой характер зависимости, вероятно, связан с различными размерами каналов и полостей алюмокремнекислородных каркасов данных цеолитов. При этом в области низких содержаний аммония в твердой фазе селективность клиноптилолита значительно выше, чем у морденита и эрионита, тогда как в области высоких содержаний она отличается незначительно. Следует отметить, что если исходить из найденной зависимости для щелочных катионов увеличения селективности с увеличением размера катиона, то селективность высококремнистых цеолитов к иону NH_4^+ должна быть выше, чем к K^+ , и немного ниже, чем к Rb^+ . Однако полученные значения селективности оказались ниже, чем для иона K^+ . Как мы уже отмечали, это, вероятно, объясняется сильной гидратационной способностью сложного комплексного иона NH_4^+ , и поэтому при вхождении его в цеолиты происходит не потеря связанной с ним воды, а изменение его формы и соответственно уменьшение

эффективного радиуса в зависимости от плотности заряда каркаса и размеров входных каналов.

Зависимости исправленного коэффициента селективности при обмене $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Rb}^+$ и $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ на клиноптилолите и мордените имеют прямолинейный характер без перегибов, как и в случае обмена $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$. Причем для обмена $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$ селективность к входящему катиону также изменяется сильнее на клиноптилолите, чем на мордените. Изменение зависимости $\lg K_c$ при обмене $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Rb}^+$ для клиноптилолита и морденита одинаково и характеризуется незначительным уменьшением селективности с ростом степени обмена.

Термодинамические параметры ионного обмена катионов аммония, определенные на основе графических зависимостей $\lg K_c$ от эквивалентной доли в цеолите входящего катиона, представлены в табл. 23.

Характер изменения коэффициентов активности обменивающихся ионов от содержания их в твердой фазе (рис. 22) показывает, что в клиноптилолите они сильно зависят от степени обмена, а в мордените и эрионите остаются постоянными и равными 1. Это, вероятно, также связано с размерами каналов и полостей алюмокремнекислородных каркасов данных цеолитов.

Сопоставление полученных значений термодинамических параметров обмена, которые находятся в хорошем соответствии с данными других исследователей [44], позволяет представить ряд селективности высококремнистых природных цеолитов к иону NH_4^+ в следующем виде: Са-клиноптилолит > Na-клиноптилолит > Na-эрионит > Na-морденит.

Таким образом, поведение иона NH_4^+ в ионообменных реакциях на мордените и эрионите по сравнению с клиноптилолитом характеризуется рядом особенностей, обусловленных в первую очередь различиями в структуре этих цеолитов. Кроме того, установленная в работе [52] зависимость уменьшения селективности морденита с увеличением гидратационной способности катиона, как видно из полученных результатов, характерна для всех высококремнистых цеолитов. Следует также отметить, что клиноптилолит из месторождения Дзегви (ГССР), использованный в данном исследовании, более селективен к иону NH_4^+ , чем из других изученных месторождений [44], тогда как данные для природного морденита хорошо совпадают с данными для синтетического [52].

Изучение ионообменных равновесий крупных катионов редких щелочных металлов и аммония показало, что, поскольку природные высококремнистые цеолиты более селективны к цезию и рубидию, чем к аммонiu, соли аммония нельзя использовать для разделения этих металлов в режиме вытеснительной хроматографии. Использование аммонийных солей для этих целей в режиме элюативной хроматографии вполне возможно, учитывая значения термодинамических параметров обмена ионов цезия на аммоний.

РАВНОВЕСИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучению ионообменных равновесий катионов щелочноземельных металлов уделялось значительно меньше внимания, чем щелочных [12, 38, 53]. При этом в основном оценивалась селективность клиноптилолита к стронцию с целью использования этого цеолита для извлечения данного

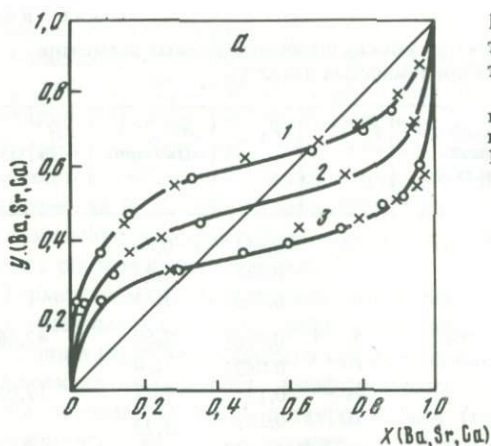
Термодинамические параметры обмена щелочноземельных элементов на высококремнистых цеолитах

Характеристика цеолита	Обменные ионы	Концентрация раствора, N	T, °C	K _T	ΔG ⁰ , кДж/моль	ΔH ⁰ , кДж/моль
Морденит синтетический	2Na ⁺ ↔ Ca ²⁺	1,0	25	0,651	0,84	
	Ca ²⁺ ↔ Sr ²⁺			0,316	2,93	
	2Na ⁺ ↔ Sr ²⁺			0,235	3,77	
То же	2Na ⁺ ↔ Mg ²⁺	0,1	5	0,0165	9,50	42,46
	2Na ⁺ ↔ Mg ²⁺		20	0,0421	7,70	
	2Na ⁺ ↔ Ca ²⁺		5	0,132	4,69	
	2Na ⁺ ↔ Ca ²⁺		20	0,201	3,91	
Клиноптилолит природный	2Na ⁺ ↔ Ca ²⁺	1,0	25	0,851		
	Ca ²⁺ ↔ Sr ²⁺			1,12		
	2Na ⁺ ↔ Sr ²⁺			1,29		
То же	2Na ⁺ ↔ Sr ²⁺	0,1	22	3,3	-2,93	
Эрионит природный	2Na ⁺ ↔ Ca ²⁺	1,0	25		0	
	2Na ⁺ ↔ Sr ²⁺				0,42	
	Ca ²⁺ ↔ Sr ²⁺				0,84	

катиона из сточных и природных вод (табл. 24). Поэтому нижеприведенные данные в большинстве своем являются оригинальными.

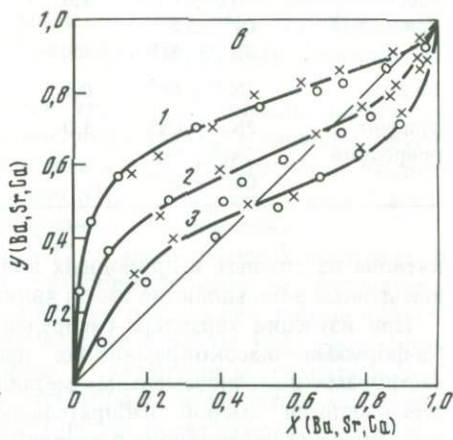
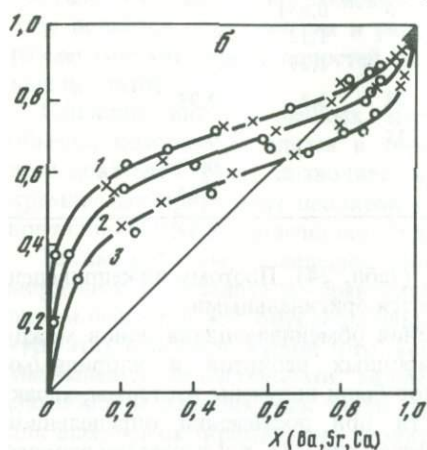
При изучении характера распределения обменивающихся ионов между Na-формами высококремнистых природных цеолитов и хлоридными растворами щелочноземельных металлов были получены изотермы, характеризующиеся сменой избирательности при достижении определенной концентрации противоиона в твердой фазе (рис. 23), т.е. изотермы второго типа [1, 21], что отмечалось и в других работах [38, 53]. Причем в области низких концентраций противоиона в растворе эти цеолиты проявляют отчетливую селективность к катионам щелочноземельных металлов (см. рис. 23), при этом, как и для щелочных катионов, селективность убывает в ряду клиноптилолит > эрионит > морденит. Также имеется значительное различие между этими цеолитами по избирательности в зависимости от размера противоиона. Для клиноптилолита характерна групповая селективность к катионам Ba²⁺, Sr²⁺ и Ca²⁺ со слабовыраженным различием в избирательности в зависимости от размера противоиона, а для морденита и эрионита селективность сильно зависит от радиуса входящего иона.

Зависимость lg K_c от содержания противоиона в твердой фазе на клиноптилолите и эрионите (табл. 25) показывает, что селективность данных цеолитов монотонно убывает с увеличением степени обмена, причем эта зависимость выражена тем сильнее, чем меньше радиус двухвалентного катиона, и для эрионита она проявляется более отчетливо, чем для клиноптилолита. Зависимость lg K_c от содержания противоиона в твердой фазе для морденита имеет точку перегиба, совпадающую с точкой изменения избирательности на изотерме. При этом на первом участке происходит



Р и с. 23. Изотермы обмена катионов щелочноземельных металлов

a — на мордените; *б* — на клиноптилолите; *в* — на эрионите; 1 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Ba}^{2+}$; 2 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Sr}^{2+}$; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Ca}^{2+}$



незначительное уменьшение $\lg K_c$ с увеличением степени обмена, аналогичное клиноптилолиту и эриониту, которое, вероятно, связано с изменением гидратации обменивающихся ионов. Более резкое уменьшение $\lg K_c$ в области больших заполнений, возможно, связано с участием в обмене катионов Na^+ , расположенных в узких каналах морденита. При этом, чем меньше размер щелочноземельного катиона, тем раньше начинают принимать участие в обмене катионы, расположенные в труднодоступных позициях. Ступенчатый механизм замещения ионов Na^+ в мордените на двухвалентные катионы отмечался и в других работах [53]. Характер изменения коэффициентов активности обменивающихся ионов от степени обмена также различен в зависимости от типа цеолита. В клиноптилолите и эрионите коэффициенты активности щелочноземельных катионов сильно зависят от степени обмена, тогда как на активности ионов Na^+ это сказывается значительно меньше. Для морденита же данная зависимость имеет более сложный характер. Так, в области низких содержаний противоиона коэффициенты активности щелочноземельных катионов и Na^+ незначительно возрастают с увеличением степени обмена, что можно объяснить уменьше-

Термодинамические параметры ионного обмена катионов щелочноземельных металлов на высококремнистых природных цеолитах

Цеолит	Обменные ионы	Температура, °C	Коэффициент селективности K_c при			K_T	ΔG^0 , кДж/моль
			$y = 0,1$	$y = 0,5$	$y = 0,9$		
Морденит	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Ba}^{2+}$	20	1,94	1,35	0,12 (0,89) ¹	0,291 0,362 ¹	1,14 0,84 ¹
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Sr}^{2+}$	20	1,38	0,43 (0,50) ¹	0,009 (0,166) ¹	0,072 0,772 ¹	0,80 2,06 ¹
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Ca}^{2+}$	20	0,89	0,078 (0,17) ¹	0,0005 (0,039) ¹	0,016 0,218 ¹	0,29 3,32 ¹
Клино-тилолит	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Ba}^{2+}$	20	8,13	3,55	1,55	1,39	-0,42
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Sr}^{2+}$	20	5,46	2,08	0,67	0,77	0,34
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Ca}^{2+}$	20	4,44	0,82	0,15	0,30	1,47
Эрионит	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Ba}^{2+}$	20	3,57	3,16	2,88	1,16	-0,17
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Sr}^{2+}$	20	2,51	1,00	0,40	0,37	1,22
	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{Ca}^{2+}$	20	1,86	0,36	0,068	0,13	2,48

¹ Для ионов, расположенных в одной структурной позиции.

нием гидратной оболочки этих катионов. В области же высоких содержаний коэффициенты активности щелочноземельных катионов резко возрастают, тогда как для ионов Na^+ они быстро убывают, что, вероятно, связано со структурными особенностями морденита, т.е. с увеличением степени обмена на этом участке возрастает доля катионов, расположенных в узких каналах алюмокремнекислородного каркаса данного цеолита, участвующих в обмене, активность которых значительно меньше, чем расположенных в больших каналах морденита. Следует также отметить, что для всех цеолитов чем больше радиус щелочноземельного катиона, тем выше значение коэффициента активности при одной и той же степени обмена (в отличие от одновалентных катионов).

Сопоставление полученных значений термодинамических параметров обмена (см. табл. 25) позволяет наметить ряды селективности высококремнистых природных цеолитов к катионам щелочноземельных металлов в следующем виде: $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$.

Эти ряды также совпадают между собой и указывают на возрастание селективности данных цеолитов с увеличением ионного радиуса противоиона.

Сопоставление приведенных результатов с данными других работ [38, 52, 53] показывает, что имеющиеся различия между ними вызваны в основном тем, что при анализе изотерм обмена не учитывались влияние активностей обменивающихся ионов в растворе и концентрация раствора, так как вид кривых и ряды селективности совпадают очень хорошо.

Следует отметить, что расчет ионообменных и термодинамических параметров обмена на мордените был проведен как для ионов, расположенных только в одной структурной позиции, так и для всех ионов, участвующих

щих в обмене. Из табл. 25 видно, что участие в обмене катионов, расположенных в узких каналах морденита, приводит к довольно значительному уменьшению ионообменных и термодинамических параметров, однако без изменения приведенного ряда селективности.

РАВНОВЕСИЯ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ионообменные равновесия катионов цветных, или, как их еще называют, переходных, металлов довольно подробно изучены при обмене на NH_4 -форме синтетического морденита (табл. 26). В других работах [34, 42], посвященных этому вопросу, в основном приводятся только изотермы обмена без их количественного анализа. При этом обмен катионов цветных металлов на эрионите совсем не изучался. Кроме того, применимость "правила треугольника" для расчета термодинамических параметров обмена на мордените, предлагаемого в работе [41], вызывает сомнения ввиду сложной зависимости коэффициента селективности от степени обмена [4, 26].

При изучении характера распределения обменивающихся ионов между Na-формами высокремнистых природных цеолитов и нитратными растворами цветных металлов были получены изотермы, характеризующиеся сменной избирательности при достижении определенной концентрации противоиона в фазе цеолита (рис. 24), что отмечалось и в других работах [34, 41]. Однако вид изотермы показывает, что данные катионы следует разделить на две группы. Так, эти цеолиты проявляют резко выраженную селективность к иону Pb^{2+} практически во всем интервале изменения его концентрации в растворе и твердой фазе, тогда как к Cd^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} они характеризуются незначительной селективностью в ограниченном интервале изменения их концентрации в растворе и при низких содержаниях этих катионов в фазе цеолита, при этом селективность убывает в ряду клиноптилолит > эрионит > морденит. Следует отметить, что поведение ионов Cd^{2+} ,

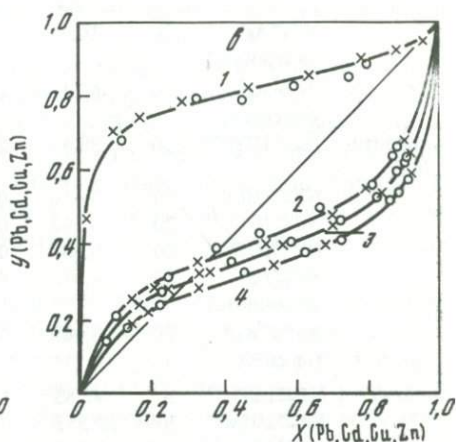
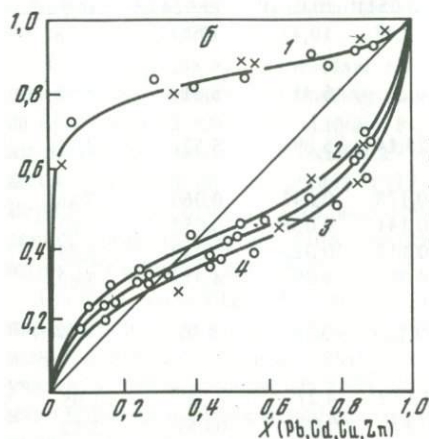
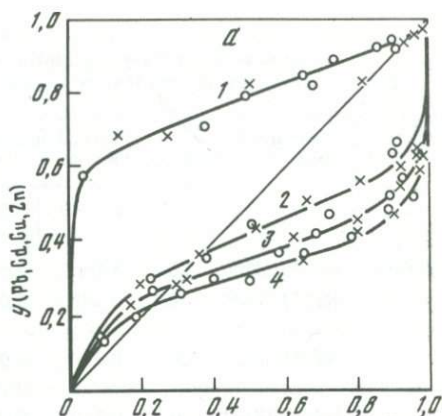
Таблица 26

Термодинамические параметры ионного обмена катионов цветных металлов на высокремнистых цеолитах

Характеристика цеолита	Обменные ионы	Концентрация раствора, N	T, °C	K_T	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль
Синтетический морденит	$2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	0,1	5	0,023	8,75	37,73
	$2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$		20	0,053	8,16	
То же	$2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	0,1	25	0,63	0,59	
	$2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	0,08	25	0,04	16,12	
	$2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$			0,02	18,51	
	$2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$			0,02	18,84	
	$2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$			0,03	16,79	
	$2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$			0,02	18,67	

Р и с. 24. Изотермы обмена катионов цветных металлов

a — на мордените; *б* — на клиноптилолите; *в* — на эрионите; 1 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Pb}^{2+}$; 2 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Cd}^{2+}$; 3 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Cu}^{2+}$; 4 — $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Zn}^{2+}$



Cu^{2+} и Zn^{2+} на данных цеолитах слабо зависят как от размера катиона, так и от типа цеолита в отличие от изученных катионов. Это, вероятно, объясняется их физико-химическими свойствами, обусловленными особенностями электронной структуры, и в частности наличием 18-электронного внешнего слоя.

Зависимость $\lg K_c$ для катионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} от содержания их в твердой фазе клиноптилолита и эрионита (табл. 27) показывает, что селективность данных цеолитов монотонно убывает с увеличением степени обмена примерно одинаково для данной группы катионов, тогда как аналогичная зависимость для морденита имеет точку перегиба, совпадающую с точкой изменения избирательности на изотерме. При этом на первом участке происходит незначительное уменьшение $\lg K_c$ с увеличением степени обмена, так же как на клиноптилолите и эрионите, и обусловленное, вероятно, изменением гидратации обменивающихся ионов. Резкое уменьшение $\lg K_c$ при увеличении степени обмена, вероятно, связано с участием в обмене ионов Na^+ , расположенных в узких каналах морденита. При этом, чем меньше размер двухвалентного катиона, тем раньше начинают принимать участие в обмене ионы, расположенные в труднодоступных позициях. Зависимость

Термодинамические параметры ионного обмена катионов цветных металлов (и серебра) на высококремнистых природных цеолитах

Цеолит	Обменные ионы	Температура, °С	Коэффициент селективности K_c при			K_T	ΔG^0 , кДж/моль
			$y = 0,1$	$y = 0,5$	$y = 0,9$		
Морденит	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Pb^{2+}$	20	19,95	7,94	3,16	2,92	-1,32
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Cd^{2+}$	20	0,295	0,209	0,0004 (0,125) ¹	0,0116 (0,0557) ¹	5,46 (3,54) ¹
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Cu^{2+}$	20	0,224	0,020 (0,079) ¹	0,000016 (0,041) ¹	0,00198 (0,0306) ¹	7,63 (4,27) ¹
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Zn^{2+}$	20	0,179	0,0039 (0,051) ¹	$7,9 \cdot 10^{-6}$ (0,013) ¹	0,000386 (0,0243) ¹	9,64 (4,56) ¹
	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$ (в темноте)	20	10,47	10,47	10,47	10,47	-5,76
	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$ (на свету)	20	6,31	6,31	6,31	6,31	-4,52
Клиноптилолит	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Pb^{2+}$	20	39,81	15,14	5,89	5,57	-2,11
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Cd^{2+}$	20	0,616	0,178	0,047	0,060	3,46
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Cu^{2+}$	20	0,562	0,141	0,035	0,052	3,62
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Zn^{2+}$	20	0,501	0,118	0,026	0,043	3,85
	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$ (в темноте)	20	4,37	4,37	4,37	4,37	-3,62
	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$ (на свету)	20	3,16	3,16	3,16	3,16	2,82
Эрионит	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Pb^{2+}$	20	42,85	13,18	4,27	4,21	-1,95
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Cd^{2+}$	20	0,553	0,135	0,034	0,057	3,52
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Cu^{2+}$	20	0,447	0,093	0,020	0,035	4,11
	$Na^+ \rightleftharpoons 1/2Zn^{2+}$	20	0,363	0,072	0,014	0,029	4,35
	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$ (в темноте)	20	13,80	13,80	13,80	13,80	-6,44
	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$ (на свету)	20	7,94	7,94	7,94	7,94	-5,08

селективности морденита к иону свинца от содержания его в твердой фазе такая же, как на клиноптилолите и эрионите.

Характер зависимости коэффициентов активности обменивающихся ионов от степени обмена также различен в зависимости от типа цеолита. Для клиноптилолита и эрионита коэффициенты активности катионов цветных металлов сильно зависят от степени обмена, тогда как на активность ионов Na^+ это влияние значительно меньше. Для морденита же данная зависимость имеет более сложный характер. Так, в области низких содержаниях противоиона коэффициенты активности катионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} очень слабо возрастают с увеличением степени обмена, что можно объяснить незначительным уменьшением гидратной оболочки этих катионов. В области же высоких содержаний они резко возрастают, тогда как для ионов Na^+ они

сильно убывают, что, вероятно, также связано с отмеченными особенностями морденита. Следует сказать, что для всех цеолитов зависимость коэффициентов активности от размера катиона выражена весьма слабо, что, как уже отмечалось, обусловлено близостью и особенностью их физико-химических свойств. Зависимость коэффициентов активности ионов при обмене $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 1/2\text{Pb}^{2+}$ аналогична для клиноптилолита и эрионита.

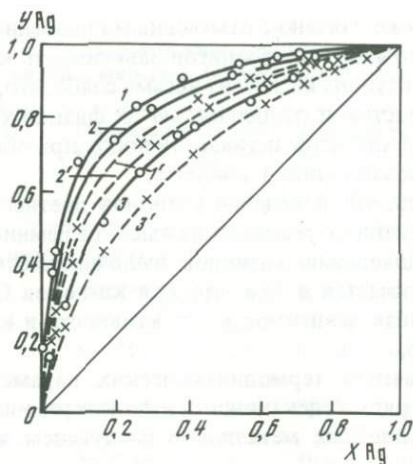
Таким образом, можно отметить, что поведение катионов цветных металлов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в ионообменных реакциях на высококремнистых природных цеолитах аналогично поведению катионов щелочноземельных металлов. Основное различие заключается в том, что для катионов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} наблюдается очень слабая зависимость селективности от коэффициентов активности от их размера.

Сопоставление полученных значений термодинамических параметров (см. табл. 27) позволяет наметить ряды селективности высококремнистых природных цеолитов к катионам цветных металлов в следующем виде: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$.

Эти ряды также полностью совпадают между собой и указывают на возрастание селективности данных цеолитов с увеличением ионного радиуса противоиона, что отмечалось и в других работах [34, 42]. Однако применимость "правила треугольника" для расчета термодинамических параметров обмена на мордените [41] нашими данными не подтверждается. Вероятно, оно пригодно только тогда, когда имеет место прямая зависимость коэффициентов селективности от степени обмена, т.е. для клиноптилолита и эрионита.

Следует отметить, что расчет ионообменных и термодинамических параметров обмена на мордените был проведен как для ионов, расположенных только в одной структурной позиции ('), так и для всех ионов, участвующих в обмене. Из табл. 27 видно, что участие в обмене катионов, находящихся в узких каналах морденита, приводит к значительному уменьшению ионообменных и термодинамических параметров, однако приведенный ряд селективности остается без изменения.

Характерным отличием иона Ag^+ от других изученных одновалентных катионов является его способность к восстановлению под действием ультрафиолетовых лучей, т.е. при естественном освещении. Однако поведение этого катиона в ионообменных реакциях на высококремнистых природных цеолитах изучено плохо. В работе [34] приведена изотерма обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ на клиноптилолите и на основании предельного коэффициента распределения и вида кривой делается вывод о селективности этого цеолита к данному иону. Обмен $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ на синтетическом мордените изучен в работах [45, 46, 52], в которых также отмечается, что зависимость коэффициента разделения от степени обмена для данного иона, как и для других (Cs^+ , K^+ , Ba^{2+}), проходит через минимум при $y = 0,9$, а в ряду селективности ион Ag^+ расположен между ионами Cs^+ и K^+ . Характер распределения иона Ag^+ между Na-формами высокремнистых природных цеолитов и его нитратными растворами показывает, что полученные изотермы характеризуются постоянной избирательностью к противоиону, что соответствует данным работ [34, 52] (рис. 25). При этом изотермы 1, 2, 3 были получены без доступа света, т.е. в данных условиях протекала только ионообменная реакция, тогда как изотермы 1', 2', 3' получены при естест-



Р и с. 25. Изотермы обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$

1, 1' — на эрионите; 2, 2' — на мордените; 3, 3' — на клиноптилолите

венном освещении и при их построении восстановленное серебро вычиталось из его общего количества в цеолите, определенного по данным химического анализа. Поэтому эти кривые соответствуют обмену $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$, проходящему одновременно с сорбцией и восстановлением серебра, в результате чего селективность высококремнистых цеолитов к иону Ag^+ оказалась несколько ниже, чем в случае протекания этой же реакции без доступа света. Следует отметить, что количество восстановленного серебра на этих цеолитах было примерно одинаково и равно $1,2 \text{ мг} \cdot \text{экв./г}$ Na-формы цеолита. Кроме того, полученные результаты (см. табл. 27) показывают, что селективность данных цеолитов к иону Ag^+ убывает в ряду Na-эрионит > Na-морденит > Na-клиноптилолит, который отличается от ранее полученных рядов для одновалентных катионов более низкой селективностью клиноптилолита по сравнению с эрионитом и морденитом. Это, вероятно, связано со строением алюмокремнекислородных каркасов этих цеолитов. Селективность клиноптилолита, имеющего все каналы достаточно большого размера, к иону Ag^+ примерно соответствует его ионному радиусу, тогда как в эрионите и мордените, вероятно, имеет место специфическая селективность, обусловленная наличием узких каналов в их структуре, и поэтому, хотя ионный радиус Ag^+ значительно меньше, чем K^+ , селективность этих цеолитов к нему несколько выше.

Зависимость исправленного коэффициента селективности и коэффициента активности обменивающихся ионов от содержания их в фазе цеолита (табл. 27) показывает, что они не зависят от степени обмена. Такой характер зависимости, вероятно, объясняется небольшими ионными радиусами обменных катионов, а также тем, что степень гидратации иона Ag^+ не зависит от его содержания в твердой фазе. Следует отметить, что полученная зависимость влияния степени обмена на коэффициенты селективности морденита несколько отличается от приведенной в работе [52]. Однако, как было показано при изучении обмена катионов щелочных металлов, это, вероятно, объясняется недостаточной корректностью анализа изотерм обмена, так как другие результаты находятся в хорошем соответствии.

Сопоставление полученных значений термодинамических параметров

обмена (см. табл. 27) позволяет представить ряд селективности высококремнистых природных цеолитов к иону Ag^+ в следующем виде: Na-эрионит > Na-морденит > Na-клиноптилолит.

Видно, что он совпадает с рядом, полученным на основе коэффициентов разделения, и является специфическим только для данного катиона.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ

Результаты экспериментального исследования ионообменных свойств морденита, клиноптилолита и эрионита позволяют выявить общие закономерности и индивидуальные особенности ионообменного взаимодействия высококремнистых цеолитов с водно-солевыми растворами.

Наиболее важной чертой исследуемых цеолитов является их резко выраженная селективность к крупным катионам одно- и двухвалентных металлов, обусловленная в основном соотношениями размеров обмениваемых ионов и размерами полостей в структуре цеолитов. Так, исследуемые цеолиты — морденит, клиноптилолит и эрионит, доля свободного внутрикристаллического объема которых составляет соответственно 0,28; 0,34 и 0,35 от их общего объема, проявляют резко выраженную селективность к крупным ионам Cs^+ , Rb^+ , Ba^{2+} и Pb^{2+} , тогда как с узкопористыми цеолитами, например анальцимом и натролитом, доля свободного внутрикристаллического объема которых составляет 0,18 и 0,23 от их общего объема, они не обмениваются.

Также селективность цеолитов определяется полным изменением свободной энергии, соответствующей взаимодействию ионов с фазами цеолита и раствора, которое, например, для обмена одновалентных катионов определяется выражением [1]

$$\Delta G^0 = (\Delta G^A - \Delta G^B) - (\Delta G_p^A - \Delta G_p^B). \quad (37)$$

Для высококремнистых цеолитов, обладающих слабыми силовыми полями, основной вклад вносит второй член, и они проявляют большую селективность к крупным слабогидратированным ионам, тогда как низкокремнистые цеолиты (анальцим, натролит и др.) обладают мощными силовыми полями и при обмене проявляют селективность к ионам небольших размеров.

Кроме того, селективность зависит и от ряда других факторов, недостаточно четко установленных к настоящему времени, и в частности, как показывают экспериментальные данные, от гидратационной способности катиона, его заряда и строения электронной оболочки. Поэтому изменение избирательности этих минералов не всегда согласуется с порядком изменения размеров ионов, как было показано выше. Большое влияние на свойства цеолитов оказывают также условия их образования в природе [18].

Высококремнистые цеолиты характеризуются также одинаковым типом изотерм обмена. Так, при обмене $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Kaf}^+$ они проявляют постоянную селективность к одному иону во всем интервале изменения его концентрации в растворе и цеолите, тогда как при обмене $\text{Na}^+ \rightarrow 1/2\text{Kat}^{2+}$ селективность меняется на обратную при достижении определенной концентрации двухвалентного катиона в твердой фазе. Для исследуемых цеолитов имеют

место также идентичные ряды селективности для катионов с близкими свойствами.

Особенности строения алюмокремнекислородных каркасов морденита, клиноптилолита и эрионита определяют их различия в абсолютных значениях селективности и ее зависимость от размера катиона и степени обмена. По абсолютным значениям она убывает в ряду клиноптилолит > эрионит > морденит. При этом наибольшее различие имеет место при низких содержаниях противоиона в твердой фазе. Наличие крупных полостей и больших каналов (примерно одинакового размера) в структуре клиноптилолита определяет его групповую селективность к катионам одно- и двухвалентных металлов, близким по свойствам, со слабовыраженной зависимостью ее от их размера, тогда как для морденита и эрионита селективность сильно зависит как от свойств обменивающихся катионов, так и от их размера. Ионообменные свойства морденита характеризуются резким уменьшением селективности к двухвалентным катионам при достижении определенной концентрации их в твердой фазе за счет наличия двух типов каналов в его структуре, значительно различающихся по своим размерам, тогда как для клиноптилолита и эрионита имеет место постепенное понижение селективности с увеличением содержания двухвалентного катиона в цеолите.

Таким образом, общие кристаллохимические свойства исследуемых цеолитов определяют близкие значения их обменной емкости, ряды подвижности катионов и селективности, характер изотерм обмена и резко выраженную селективность к крупным катионам одно- и двухвалентных металлов, высокую скорость обмена. Особенности же строения их алюмокремнекислородных каркасов обуславливают различную зависимость селективности, коэффициентов активности обменивающихся ионов в твердой фазе и скорости обмена от размера катиона и степени обмена, а также уменьшение максимальной обменной емкости эрионита в реакциях с водно-солевыми растворами.

Кроме того, протекание ионообменных реакций на цеолитах сильно зависит от физико-химических свойств обменивающихся катионов, и в первую очередь от их заряда, размера и строения электронной оболочки. Рассмотрим более подробно влияние этих факторов.

Если представить ряды селективности высококремнистых природных цеолитов, полученные сопоставлением термодинамических параметров обмена для всех изученных катионов, то они будут иметь следующий вид:

для морденита – Cs > Ag > Rb > K > NH₄ > Pb > Na > Ba > Sr > Li > Ca > Cd > Cu > Zn;

для клиноптилолита – Cs > Rb > K > NH₄ > Pb > Ag > Ba > Na > Sr > Ca > Li > Cd > Cu > Zn;

для эрионита – Cs > Rb > Ag > K > Rb > NH₄ > Ba > Na > Sr > Ca > Li > Cd > Cu > Zn.

На первый взгляд ряды являются бессистемными и не подтверждают найденной общей закономерности увеличения селективности с возрастанием размера противоиона. Однако если эти катионы разделить на несколько групп по близости их физико-химических свойств, а именно Cs⁺, Rb⁺,

K^+ , Li^+ ; Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ; Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , что и было сделано в настоящей работе, то окажется, что выявленная закономерность строго подтверждается и, более того, в этих выделенных группах имеет место прямолинейная зависимость логарифма термодинамической константы обмена и соответственно свободной энергии обмена от ионного радиуса противоиона. Таким, образом, селективность высококремнистых природных цеолитов к различным катионам определяется также их физико-химическими свойствами, и для каждой группы с близкими свойствами она прямо пропорциональна ионному радиусу. Кроме того, показано влияние катионов, расположенных в узких каналах морденита, на его термодинамические параметры обмена.

Теперь рассмотрим поведение в ионообменных реакциях катионов NH_4^+ , Ag^+ и Pb^{2+} , а также Li^+ на клиноптилолите, которые ввиду особенностей своих физико-химических свойств, а также структуры высококремнистых цеолитов не подчиняются выявленным закономерностям.

Более низкое значение термодинамической константы и соответственно более высокое значение свободной энергии обмена иона Li^+ на клиноптилолите, чем это следовало ожидать исходя из найденной зависимости $\lg K_T$ и ΔG^0 от r , вероятно, обусловлено, отсутствием у данного цеолита узких каналов или закрытых ниш, в которых данный катион мог бы "задерживаться", а наличие каналов и полостей достаточно большого размера в его структуре и значительной гидратной оболочки, окружающей ион Li^+ , приводит к слабому электростатическому взаимодействию этого иона с алюмокремнекислородным каркасом клиноптилолита.

Как мы уже отмечали, селективность к иону NH_4^+ высококремнистых природных цеолитов оказалась ниже, чем это можно было ожидать исходя из его ионного радиуса, ввиду особенности строения сложного комплексного иона NH_4^+ и его сильной гидратационной способности, в результате чего при вхождении этого катиона в алюмокремнекислородный каркас данных цеолитов происходит не уменьшение его гидратной оболочки, как в случае других изученных катионов, а изменяется его форма и соответственно уменьшается радиус поперечного сечения. И действительно, если мы полученные значения термодинамических констант обмена нанесем на соответствующие прямые зависимости ($\lg K_T, -r, \text{Å}$) для одновалентных катионов, то найденные таким образом значения ионного радиуса для этого катиона будут иметь соответственно на мордените — 1,16 Å, на клиноптилолите — 1,20, на эрионите — 1,24 Å. Вероятно, это и будут радиусы поперечного сечения иона NH_4^+ при вхождении его в алюмокремнекислородные каркасы данных цеолитов, которые незначительно возрастают с уменьшением отношения Si/Al, а также, вероятно, зависят от плотности и распределения заряда в каркасе и размера входных каналов.

Как мы уже отмечали, селективность морденита и эрионита к иону Ag^+ оказалась выше, чем это можно было ожидать исходя из его радиуса, а клиноптилолита несколько ниже. При этом селективность данных цеолитов к иону Ag^+ убывает в ряду Na-эрионит > Na-морденит > Na-клиноптилолит. Ряд отличается от найденной четко выраженной закономерности убывания селективности ко всем другим катионам в ряду Na-клиноптилолит > Na-эрионит > Na-морденит. Это в основном обусловлено, как было показано, особенностями строения алюмокремнекислородных каркасов этих

цеолитов. Следует отметить, что ион Ag^+ единственный, который способен обменивать K^+ в "канкринитовых" ячейках эрионита из расплава солей [1].

Как мы уже отмечали, поведение иона Pb^{2+} в ионообменных реакциях на высококремнистых природных цеолитах отличается от поведения других двухвалентных катионов. Это выражается, во-первых, в резко выраженной селективности этих цеолитов к данному иону практически во всем интервале изменения концентрации его в растворе и твердой фазе и, во-вторых, в более высоких значениях термодинамической константы обмена или соответственно более низких значениях свободной энергии обмена, чем это можно было ожидать исходя из его размера. Учитывая также низкое значение рН раствора $Pb(NO_3)_2$ и наличие значительного дефицита обменных катионов в Pb-формах высококремнистых цеолитов, в данном случае, вероятно, имеет место обмен в псевдобинарной системе, который будет описываться следующей реакцией: $(Pb_p^{2+} + H_{Pb_p}^+) + 3Na_{ц}^+ \rightleftharpoons (Pb_{ц}^{2+} + H_{Pb_{ц}}^+) + 3Na_p^+$. И поэтому полученная изотерма и соответственно рассчитанные параметры не относятся к обмену $Na^+ \rightarrow 1/2Pb^{2+}$ на цеолитах, а отражают более сложный процесс.

ГЛАВА 5

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ИОНООБМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ ИОНООБМЕННИКОВ

Принципиальные возможности использования цеолитов в качестве селективных ионообменников очевидны из приведенных данных по ионообменным равновесиям и кинетике. Однако широко эти возможности пока не реализуются. Синтетические цеолиты из-за невысокой химической устойчивости могут найти ограниченное применение [19], в то время как дешевые высококремнистые природные цеолиты имеют широкие перспективы [11, 46].

Приведенные данные по ионообменным свойствам клиноптилолита, морденита и эрионита показывают, что эти цеолиты могут быть использованы для концентрирования и разделения крупных катионов щелочных, щелочноземельных и некоторых цветных металлов. При этом низкая стоимость природных цеолитов определяет возможность их использования в сорбционных процессах, не предусматривающих регенерацию ионита.

Наиболее полно изучена сорбция на клиноптилолите радиоактивных изотопов цезия и стронция [8,32]. При этом предполагается последующее захоронение радиоактивных отходов. Данные по хроматографическому разделению цезия, рубидия и калия показали, что разделение этих весьма близких по свойствам катионов может быть успешно осуществлено на клиноптилолите при помощи растворов солей аммония [33]. Ионный обмен на высококремнистых цеолитах может быть использован для концентрирования цезия и рубидия из технологических растворов и природных

Использование цеолитов в ионообменных процессах

Способ использования	Используемый цеолит	Области применения
Без регенерации	Клиноптилолит, морденит	Очистка сбросных вод от радиоактивных ионов ^{137}Cs , ^{90}Sr с последующим захоронением цеолитов. Очистка бытовых сточных вод от аммонийного азота с последующим использованием цеолита в качестве аммонийного удобрения
	Клиноптилолит	Очистка сбросных вод от цветных металлов с использованием цеолитов в качестве флюса
С саморегенерацией	Клиноптилолит, морденит	Использование цеолитовых туфов в качестве фильтрующего материала при водоподготовке
	Клиноптилолит	Внесение цеолитов в почву с целью повышения длительности действия удобрения
С регенерацией растворами противоионов	Клиноптилолит, морденит	Концентрирование и разделение щелочных металлов из технологических растворов и природных вод
	Клиноптилолит	Концентрирование Sr из сбросных и природных вод
	Клиноптилолит, морденит	Концентрирование цветных металлов из технологических растворов, сбросных и природных вод

высокоминерализованных вод, а также для получения чистых солей этих металлов. Использование высокоселективного морденита дает также хорошие результаты по концентрированию и разделению щелочных металлов [26].

Важное значение приобретает очистка бытовых сточных вод от аммонийного азота с применением клиноптилолита и других цеолитов [32]. При этом регенерация может быть осуществлена растворами хлористого натрия. Аммонийная форма клиноптилолита может быть использована в качестве удобрения [35].

Значительное средство природных высококремнистых цеолитов к катионам цветных металлов позволяет рассматривать вопрос об их использовании для очистки сточных вод предприятий цветной металлургии и металлообрабатывающей промышленности, а также для извлечения полезных компонентов из природных вод и морской воды с последующей регенерацией сорбента [23, 26]. Возможно, кроме того, последующее использование клиноптилолита в качестве флюса.

Как уже отмечалось, наибольший интерес природные цеолиты представляют для сорбционных процессов без регенерации сорбента. Наряду с рассмотренной дезактивацией сточных вод и использованием аммонийной формы цеолитов в качестве удобрений значительный интерес представляет использование цеолитовых туфов в качестве фильтрующего материала при водоподготовке. При этом наблюдается одновременная сорбция "удар-

ных” доз металлов с последующей самоочисткой цеолитного фильтра. Очевидна также возможность использования природных цеолитов в натриевой форме для умягчения технической воды. На ионообменном механизме основано положительное влияние цеолитов, внесенных в почву вместе с удобрениями, на урожайность сельскохозяйственных культур [28].

Таким образом, использование цеолитов в качестве селективных сорбентов позволяет решать целый ряд важных вопросов технологии и охраны окружающей среды (табл. 28). При этом особое значение приобретает промышленное освоение месторождений природных цеолитов, которые благодаря своей низкой стоимости могут найти широкое применение в тех областях народного хозяйства, где применение синтетических цеолитов является нерентабельным. Ниже мы более подробно рассмотрим результаты использования высококремнистых природных цеолитов в ионообменной технологии.

СОРБЦИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (РЩМ) ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Актуальность разработки вопросов сорбции редких щелочных металлов связана с тем, что возрастающий спрос на редкие элементы, небольшие запасы богатых месторождений делают необходимым переход к исследованиям более бедных типов сырья, где в первую очередь встает проблема извлечения редких щелочных металлов из растворов с низкой концентрацией полезных компонентов и сложными солевыми фонами.

Основными задачами в технологии получения РЩМ, которые можно решать методом ионного обмена, являются:

1. Извлечение и концентрирование РЩМ из растворов сложного состава с низкой концентрацией полезных компонентов.
2. Отделение РЩМ друг от друга и очистка их соединений от близких по свойствам щелочных элементов.
3. Получение различных соединений РЩМ.

В соответствии с задачами различны требования, которые предъявляются к ионообменникам. В первом случае определяющее значение имеют высокая селективность к извлекаемому катиону по сравнению с катионами макрокомпонентов раствора, достаточное для технологических целей значение обменной емкости, устойчивость при длительной эксплуатации в циклах сорбция — десорбция; во втором случае решающим фактором является значительная разница в коэффициентах разделения щелочных металлов между собой.

Анализ полученных результатов по равновесию и кинетике ионного обмена щелочных металлов на мордените, клиноптилолите и эрионите показывает, что эти цеолиты могут быть использованы для извлечения ионов Cs^+ и Rb^+ из растворов сложного состава, их концентрирования и последующего разделения. Поэтому нами проведены более детальные исследования по сорбции РЩМ из растворов сложного состава, их десорбции, а также по очистке цезиевых солей от рубидия и калия.

Для оценки избирательности природного клиноптилолита к цезию были проведены опыты по сорбции в статических условиях методом Плакета-Бармана. Эта методика позволяет качественно оценить влияние различ-

ных катионов на степень сорбции цезия из раствора. Схема эксперимента и полученные результаты представлены в табл. 29. Использовался клиноптилолит в NH_4 -форме. Соотношение раствор/сорбент = 100, исходная концентрация Cs^+ 266 мг/л, концентрации остальных катионов изменяли от 0 до 0,1 г · экв./л. Было изучено влияние катионов H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ на селективность цеолитов. Остальные пять факторов по матрице выбирались фиксированными (Φ), по значениям W (коэффициент взаимного влияния) была рассчитана дисперсия воспроизводимости для данного опыта и с учетом t -критерия при 99% вероятности определено доверительное значение W_g , равное 17,59. Только значения W_5 и W_7 , отражающие влияние калия и рубидия, превышают W_g . Следовательно, в условиях опыта степень сорбции цезия снижается при наличии в растворе калия и рубидия с концентрацией 0,1 г · экв/л.

Степень сорбции редких щелочных металлов наиболее сильно снижается в присутствии калия, поэтому представляет интерес изучить, как влияет концентрация K^+ в растворе на степень извлечения Rb^+ и Cs^+ . Так как селективность морденита к Cs^+ и Rb^+ выше по сравнению с клиноптилолитом, опыты были проведены на мордените. Полученные результаты представлены в табл. 30. Из раствора, не содержащего калий, рубидий извлекается на 85%, цезий — 96,8%. При увеличении концентрации калия в растворе степень сорбции цезия и особенно рубидия резко снижается. При эквивалентных отношениях в исходном растворе $\text{K}^+/\text{Rb}^+ > 200$ и $\text{K}^+/\text{Cs}^+ > 300$ редкие щелочные металлы сорбируются незначительно.

Также в статических условиях изучена сорбция цезия из кислых растворов (табл. 31). До концентрации соляной кислоты в исходном растворе 0,18 г · экв./л степень сорбции цезия превышает 90%, коэффициент распределения цезия уменьшается в 11 раз, но остается достаточно высоким (более 1000 мг/г).

Были определены также значения емкости клиноптилолита по цезию при сорбции из модельных бинарных растворов с эквивалентным отношением $\text{M}^+/\text{Cs}^+ = 100$ (хлорид цезия с концентрацией 0,01 г · экв/л. и второй катион 1,0 г · экв/л.). Раствор пропускали через колонку с навеской цеолита до равновесия, затем промывали цеолит и анализировали его на содержание цезия (табл. 32). Видно, что в зависимости от заряда влияние катионов на сорбцию цезия можно разложить на два ряда, в каждом из которых емкость клиноптилолита по цезию снижается с увеличением радиуса катиона. Влияние двухзарядных катионов слабее, чем однозарядных, что совпадает с данными Эймса (1961 г.). Отличие от его данных заключается в том, что даже литий и магний оказывают конкуренцию при сорбции цезия. Это обусловлено тем, что у Эймса сорбция цезия велась до полупроскока, у нас же — до равновесия с исходным составом раствора. Увеличение эквивалентной доли цезия в цеолите приводит к снижению селективности клиноптилолита к цезию, в этом случае литий и магний уменьшают емкость цеолита по цезию. Влияние катионов Fe^{3+} и Al^{3+} на сорбцию цезия имеет сложный характер, так как их растворы имеют кислую реакцию, а следовательно, емкость по цезию зависит также и от pH раствора. Рассчитанные значения коэффициентов разделения $\alpha_{\text{M}^+}^{\text{Cs}^+}$ также отражают высокую селективность клиноптилолита к цезию. По влиянию катионов на сорбцию цезия в условиях опыта их можно расположить в следующий ряд:

Таблица 29

План эксперимента и результаты по оценке влияния различных катионов на степень сорбции цезия

X ₁ , Ф	X ₂ , H ⁺	X ₃ , Li ⁺	X ₄ , Na ⁺	X ₅ , K ⁺	X ₆ , Ф	X ₇ , Rb ⁺	X ₈ , Ф
+	+	+	+	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	+	+
+	+	-	+	-	+	+	-
+	-	+	-	+	+	-	-
-	+	-	+	+	-	-	+
+	-	+	+	-	-	+	-
-	+	+	-	-	+	-	-
+	+	-	-	+	-	-	-
+	-	-	+	-	-	-	+
-	-	+	-	-	-	+	+
-	+	-	-	-	+	+	+
+	-	-	-	+	+	+	+
-	-	-	+	+	+	-	-
-	-	+	+	+	+	-	+
-	+	+	+	+	-	+	-
-	-	-	-	-	-	-	-
1,06	-10,15	8,07	-1,1	-29,75	-6,90	-29,57	-11,97

Таблица 30

Влияние концентрации KCl на степень сорбции цезия и рубидия (морденит в NH₄-форме, фракции 0,4–0,25 мм, Ж/Т = 100, C_{Cs⁺}^{исх} = 266 мг/л, C_{Rb⁺}^{исх} = 85,5 мг/л)

Исходная концентрация KCl, г · экв /л	Равновесная концентрация в растворе С, мг/л		Степень сорбции F, %	
	Rb ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
-	12,7	8,6	85,1	96,8
0,01	36,2	27,2	57,7	89,8
0,02	42,5	41,2	50,3	84,5
0,03	45,5	62,5	46,7	76,5
0,04	48,5	75,0	43,2	71,8
0,05	51,3	80,0	40,1	69,9
0,1	62,5	109,0	26,8	59,0
0,2	77,0	149,0	9,9	44,0
0,3	88,0	185,0	-	30,4
0,5	92,0	230,0	-	13,5
0,6	92,0	256,0	-	3,7

X ₉ , Mg ²⁺	X ₁₀ , Ca ²⁺	X ₁₁ , Ф	X ₁₂ , Sr ²⁺	X ₁₃ , Ba ²⁺	X ₁₄ , NH ₄ ⁺	X ₁₅ , Ф	Степень сорбции, %
+	-	-	+	-	-	-	77,6
-	-	+	-	-	-	+	24,8
+	-	-	-	-	+	+	31,6
+	-	-	-	+	+	+	51,1
-	-	-	+	+	+	+	47,7
-	-	+	+	+	+	-	98,6
-	+	+	+	+	-	+	100,0
+	+	+	+	-	+	-	54,7
+	+	+	-	+	-	+	79,3
+	+	-	+	-	+	+	40,6
+	-	+	-	+	+	-	30,4
-	+	-	+	+	-	-	33,1
+	-	+	+	-	-	+	30,0
-	+	+	-	-	+	-	56,0
+	+	-	-	+	-	-	30,0
-	-	-	-	-	-	-	98,3
-10,92	-5,27	9,10	8,97	8,20	-6,67	-10,32	

NH₄⁺ ~ K⁺ > Ba²⁺ > Na⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ > Li⁺ > Al³⁺ > Fe³⁺ > Mg²⁺.

В динамических условиях проведена сорбция Rb⁺ и Cs⁺ из модельного хлоридного раствора состава (г/л): Na⁺ = 0,23; K⁺ = 3,9; Rb⁺ = 0,71; Cs⁺ = 0,54 на клиноптилолите двух фракций – 0,25–0,5 мм и 1–2 мм. Навеска сорбента 10 г, колонка диаметром 10 мм, скорость пропускания раствора 2 мл/мин. Выходные кривые сорбции РЩМ приведены на рис. 26. Увеличение фракции клиноптилолита с 0,25–0,5 мм до 1–2 мм приводит к снижению динамической обменной емкости (ДОЕ) по Rb⁺ с 0,083 до 0,033 мг · экв/г, по Cs⁺ с 0,073 до 0,028 мг · экв./г, в среднем в 2,5 раза. Это связано с тем, что на скорость сорбции РЩМ определяющее влияние оказывает внутренняя диффузия катионов в зерне сорбента.

Таким образом, изучение сорбции рубидия и цезия из модельных растворов показало, что клиноптилолит и морденит являются высокоселективными сорбентами по отношению к крупным катионам РЩМ. Наибольшее влияние на сорбцию РЩМ оказывает присутствие в растворе калия. Это следует учитывать при разработке технологических схем извлечения Rb⁺ и Cs⁺ из растворов сложного состава. Целесообразно использовать зеренные цеолита в пределах допустимых гидродинамических режимов колонны.

Как было отмечено, при гидрометаллургической переработке бедных типов сырья на РЩМ получаются технологические растворы с низкими содержаниями Rb⁺ и Cs⁺. Поэтому нами были проведены исследования по сорбции РЩМ из более сложных по составу и значительно различающихся по pH модельных растворов, что в большей степени показывает возмож-

Влияние pH раствора на сорбцию цезия
(морденит в NH_4 -форме, фракция 0,4–0,25 мм, Ж/Т = 100, $C_{\text{Cs}^+}^{\text{исх}} = 266$ мг/л)

Исходная кон- центрация HCl , г · экв/л	pH _{исх}	pH _{равн}	Степень сорбции F, %	Коэффициент распределения $\text{Cs}^+ \text{Д}^1$, мг/г
—	6,12	6,55	99,2	13200
0,02	1,64	2,38	97,7	4190
0,04	1,19	1,80	97,1	3320
0,06	1,15	1,49	95,4	2100
0,08	1,09	1,22	94,5	1740
0,10	0,98	1,17	94,5	1730
0,12	0,95	0,99	94,6	1780
0,14	0,85	0,92	93,9	1550
0,16	0,81	0,83	93,7	1480
0,18	0,73	0,79	92,4	1220

$$^1\text{Д} = \frac{\text{Количество Cs в 1 г ионита}}{\text{Количество Cs в 1 мл раствора}}$$

Таблица 32

Влияние катионов на емкость клиноптилолита по цезию

Катион	Радиус катиона, А	Емкость E_{Cs^+} , мг · экв/г	Коэффи- циент раз- деления α_{Cs^+} α_{M^+}	Катион	Радиус катиона, А	Емкость E_{Cs^+} , мг · экв /г	Коэффи- циент раз- деления α_{Cs^+} α_{M^+}
Li^+	0,68	1,166	387	Sr^{2+}	1,20	0,790	116
Na^+	0,98	0,692	89,3	Ba^{2+}	1,38	0,527	56,1
K^+	1,33	0,140	10,5	Fe^{2+}	0,80	1,257	598
NH_4^+	1,42	0,135	10,1	Al^{3+}	0,57	1,220	494
Mg^{2+}	0,74	1,294	748	Fe^{3+}	0,67	1,016	225
Ca^{2+}	1,04	0,895	156			1,467	

ность использования высококремнистых природных цеолитов для этих целей.

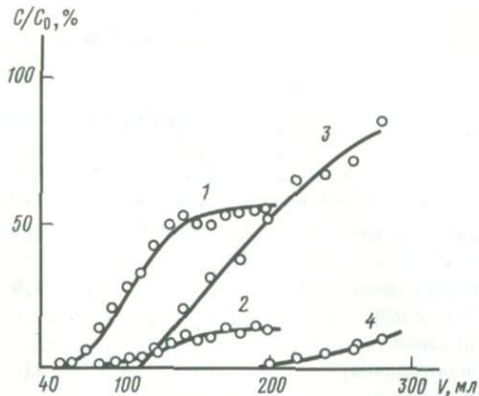
Была изучена сорбция рубидия и цезия из модельного раствора следующего состава:

Катион	Li^+	Rb^+	Cs^+	Na^+	K^+	pH
Концентрация (в мг/л)	21,1	51,7	303,0	21,8	272,0	0,98

Сначала определялись условия обработки цеолита раствором. В статических условиях определялось время установления равновесия при сорбции Rb^+ и Cs^+ в зависимости от размера фракции цеолита, в динамических — зависимость ДОЕ по Rb^+ и Cs^+ от скорости пропускания раствора.

С увеличением размера частиц клиноптилолита от 0,25–0,5 мм до 1–2 мм время установления равновесия при сорбции возрастает с 60 до 360 мин.

Рис. 26. Влияние размера частиц клиноптилолита на динамическую обменную емкость рубидия и цезия
 1 — Rb⁺; 2 — Cs⁺ (фракция 0,25–0,5 мм); 3 — Rb⁺; 4 — Cs⁺ (фракция 1–2 мм)



При увеличении скорости пропуска раствора динамическая обменная емкость как для Cs⁺, так и для Rb⁺ уменьшается. Так, если при W = 1,1 мл/(мин · см²) ДОЕ_{Cs⁺} = 0,197 мг · экв / г, то при W = 5,3 мл/(мин · см²) — уже втрое меньше. Следовательно, сорбцию щелочных металлов целесообразнее проводить при скорости пропуска раствора 1–2 мл/(мин · см²) на колонках, имеющих отношение высоты к сечению H/S > 10.

По имеющимся в литературе данным, прокаливание клиноптилолита при 400°С приводит к увеличению селективности сорбента по цезию примерно вдвое, поэтому нами также было проверено, следует ли ввести в методику подготовки цеолита операцию прокаливания. Навески клиноптилолита прокаливались в муфельной печи при 400°С в течение 6 ч. Аммонийная форма получалась обработкой цеолита в колонке 1N раствором NH₄Cl после прокаливания. В динамических условиях была проведена сорбция РЦМ из раствора следующего состава:

Катион	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	pH
Концентрация (в мг/л)	36,5	138	295	41,5	447	0,87

Сравнение полученных данных показывает, что прокаливание клиноптилолита перед загрузкой в ионообменные колонки не приводит к изменению селективности сорбции Rb⁺ и Cs⁺ из раствора данного состава (табл. 33).

Изучение зависимости степени сорбции РЦМ от соотношения раствор/цеолит показало, что при одностадийной сорбции высоких степеней извлечения цезия (99,5%) и рубидия (95,5%) можно достичь лишь при отношении Ж/Т = 10, калий при этом извлекается на 76,6% (табл. 34). При низких Ж/Т рабочая емкость клиноптилолита по РЦМ мала, для цезия она составляет 0,02–0,05 мг · экв / г, для Rb⁺ — 0,05–0,015 мг · экв / г, что, очевидно, не позволит значительно сконцентрировать полезные компоненты на стадии десорбции.

С целью увеличения эффективности использования сорбента нами был смоделирован процесс четырехступенчатой (I–IV циклы) противоточной сорбции по схеме, представленной на рис. 27. Использовался раствор состава:

Катион	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	pH
Концентрация (в мг/г)	24,3	62,3	302	18,2	284	0,89

Влияние прокаливания клиноптилолита на сорбцию РЦМ
($G_K = 10$ г, $\phi_K = 10$ мм)

Наименование	Объем раствора до проскока, мл		Объем раствора до насыщения, мл	
	Rb ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Клиноптилолит природный	469	867	917	1277
Клиноптилолит прокаленный, природный	431	919	1025	1294
Клиноптилолит прокаленный, NH ₄ ⁺ -форма	557	831	894	1250

Таблица 34

Зависимость степени сорбции РЦМ от соотношения раствор/цеолит, мг/г

Отношение Ж/Т, мл/г	Степень сорбции F, %			Емкость E, мг · экв/г		Коэффициент распределения K, мл/г	
	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺
10	99,5	95,5	76,6	0,023	0,0058	1990	212
25	93,1	88,6	51,1	0,053	0,0144	337	194
50	83,0	74,5	36,8	0,095	0,0225	245	146
100	68,8	56,7	29,0	0,157	0,0343	221	131
200	42,2	31,0	11,3	0,192	0,0374	146	90
400	25,7	21,7	—	0,234	0,0525	138	111

Таблица 35

Результаты моделирования четырехступенчатой сорбции РЦМ
(фракция цеолита 0,25–0,5 мм, Ж/Т = 150, t = 60 мин)

Степень сорбции F, %			Емкость E, мг · экв/г	
Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺
99,0	90,3	50,5	0,338	0,099

Равновесие, установившееся на IV цикле, соответствует следующим показателям процесса, показанным в табл. 35.

По сравнению с одностадийной сорбцией значительно увеличивается емкость цеолита по РЦМ при высоком извлечении из раствора, улучшается отделение калия при сорбции.

В динамических условиях проведена сорбция РЦМ на укрупненно-лабораторной колонке с неподвижным слоем клиноптилолита. Исходный состав раствора:

Катион	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	pH
Концентрация (в мг/л)	25	70	370	34	400,0	0,85

Результаты представлены в табл. 36 и 37.

Литий не сорбируется, проскок лития в первых порциях фильтрата достигает 100%. Емкость до проскока по Rb⁺ составила 20 объемов колонки (V_к), по Cs⁺ — 45 V_к. Соединяя ионообменные колонки последовательно и отбрасывая первые 20 колоночных объемов раствора, можно практически нацело извлекать Rb⁺ и Cs⁺ из сернокислых растворов. Как показал химический анализ образца клиноптилолита, отобранного из колонки, обработанной раствором до насыщения по Rb⁺ и Cs⁺, при этом происходит dealюминирование цеолита, содержание Al₂O₃ падает с 14,0 до 9,8%.

Снижение общей емкости цеолита в результате dealюминирования скажется на емкости по цезию, которая постепенно за 10 циклов обмена уменьшается на 15–20%. При многократной обработке цеолита в 35 циклах сорбция-десорбция в нейтральном растворе уменьшение ионообменной емкости не наблюдается, потери цеолита по весу за один цикл обмена составили 0,15%. Таким образом, при сорбции РЦМ из кислых растворов срок службы клиноптилолита можно оценить в 10 циклов сорбция-десорбция, но, учитывая низкую стоимость цеолита, этот фактор не имеет решающего значения.

Была изучена также сорбция рубидия и цезия на клиноптилолите из нейтрального натриевого раствора следующего состава (рис. 28):

Катион	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Концентрация (в г/л)	50,76	4,70	0,49	0,15	0,46.

Емкости до проскока для Rb⁺ и Cs⁺ практически нет. Равновесный состав цеолита и коэффициенты разделения при сорбции приведены в табл. 38.

В статических условиях было изучено извлечение Rb⁺ и Cs⁺ из слабощелочного кальциевого раствора следующего состава:

Катион	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	pH
Концентрация (в г/л)	0,111	0,077	0,201	0,99	2,4	9,8	11,4

Использовались природные формы клиноптилолита и морденита, а также NH₄-форма морденита, предварительно полученная ионным обменом в динамических условиях. Влияние отношения раствор/цеолит на степень сорбции РЦМ представлено в табл. 39. Если при сорбции Rb⁺ результаты близки между собой для клиноптилолита и морденита, то в случае сорбции Cs⁺ морденит проявляет к нему более высокую селективность, что хорошо согласуется с

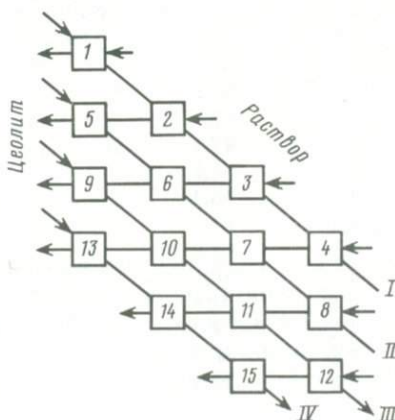
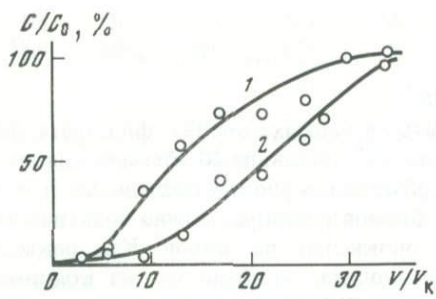


Рис. 27. Схема моделирования четырехступенчатой противоточной сорбции



Р и с. 28. Выходные кривые сорбции Rb⁺ и Cs⁺
1 - Rb⁺; 2 - Cs⁺

результатами термодинамических исследований ионообменных свойств природных цеолитов.

В динамических условиях проведена сорбция рубидия и цезия на клиноптилолите из раствора следующего состава (табл. 40):

Катион	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	pH
Концентрация (в г/л)	0,226	0,132	0,460	1,0	2,3	9,8	11,4

Емкость до проскока по Rb⁺ составляет 10 объемов колонки, ДОЕ_{Cs⁺} - 20V_к. Данные по разделению РЦМ при сорбции представлены в табл. 41.

Таблица 36

Выходные кривые сорбции РЦМ из сернокислого раствора (фракция цеолита 0,5-1 мм, G_к = 1,0 кг, h/S_к = 72 см × 25 см²)

Относительный объем пробы, ΔV/V _к	Относительный объем раствора	pH раствора	Относительное содержание катионов в растворе C/C ₀			
			Li ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
12,0	12,0	1,15	80	8,7	1,0	1,0
3,3	15,3	0,94	100	16,0	1,2	-
5,3	20,6	0,90		36,1	1,7	0,1
4,3	24,9	0,90		48,1	2,8	-
5,0	29,9	0,85		82,2	6,3	0,2
5,1	35,0			90,2	12,7	0,1
4,3	39,3			95,0	24,9	0,8
4,4	43,7			100,0	30,3	1,4
3,5	47,2				41,6	3,6
4,4	51,6				58,4	25,0
4,7	56,3				84,5	26,0
5,0	61,3				100,0	34,7
4,5	65,8					44,6
4,3	70,1					78,8
4,4	74,5					76,0
4,2	78,7					75,0
7,6	86,3					85,0
7,1	93,4					86,0

Равновесный состав цеолита и коэффициенты разделения при сорбции

Элемент	Содержание в цеолите, мас. %	Коэффициенты разделения, α	
		Cs ⁺ /M ⁺	Cs ⁺ /K ⁺
Cs ⁺	4,17		
Rb ⁺	0,38	2,08	
K ⁺	1,68	2,83	1,28
Na ⁺	0,21		

Таблица 38

Равновесный состав цеолита и коэффициенты разделения при сорбции (фракция цеолита 0,5–1,0 мм, G = 10 г, $\phi_K = 10$ мм, h = 170 мм, v = 0,7 мл/мин)

Элемент	Содержание в цеолите, мас. %	Коэффициенты разделения		
		Cs ⁺ /M ⁺	Rb ⁺ /M ⁺	K ⁺ /M ⁺
Cs ⁺	1,22			
Rb ⁺	0,22	1,8		
K ⁺	3,63	3,42	1,9	
Na ⁺	1,71	79,4	44,0	23,3

Таблица 39

Зависимость степени сорбции РЦМ от отношения жидкая фаза/сорбент (фракция цеолита 0,25–0,4 мм, t = 3 ч)

Сорбент	Элемент	Степень сорбции F при отношении жидкая фаза/сорбент, %						
		10	25	50	100	200	300	400
Морденит (природная форма)	Rb ⁺	92,9	74,4	61,6	42,7	24,6	16,5	19,2
	Cs ⁺	98,4	96,6	90,7	83,3	65,9	51,2	39,8
Морденит (аммонийная форма)	Rb ⁺	87,6	73,4	61,6	38,8	31,7	22,0	18,8
	Cs ⁺	97,1	93,0	88,0	71,1	54,2	38,3	28,3
Клиноптилолит (природная форма)	Rb ⁺	95,3	74,2	58,0	42,0	36,2	15,0	14,3
	Cs ⁺	93,0	87,7	74,1	48,3	37,8	24,9	21,7

Таким образом, сорбция РЦМ на природных высококремнистых цеолитах позволяет эффективно извлекать рубидий и цезий из растворов сложного состава с низкими концентрациями полезных компонентов. При этом происходит отделение РЦМ от многозарядных катионов и большей части щелочных металлов. Сорбцию можно вести в широком интервале pH растворов.

Выходные кривые сорбции РЩМ из щелочного раствора
(фракция цеолита 0,25–0,5 мм, $G = 10$ г,
 $v = 0,7$ мл/мин, $h/S_K = 17$ см \times 0,8 см²)

Объем пробы ΔV , мл	Относительный объем раствора, V/V_K	Относительное содержание в растворе C/C_0 , %		
		K^+	Rb^+	Cs^+
67	4,8	9,2	1,8	1,1
89	11,1	51,3	1,6	—
42	14,1	68,3	22,7	—
41	17,1	72,7	64,0	—
69	22,0	85,2	90,8	1,8
63	26,5	101,0	108,0	7,7
41	29,4		107,0	35,9
41	32,4		89,0	47,0
63	36,9		94,0	65,2
62	41,3		90,3	80,5
56	45,3		92,4	85,8
42	48,3		93,2	87,0
30	50,4		95,5	102,0
43	53,5		98,2	100,4

Таблица 41

Равновесный состав цеолита
и коэффициенты разделения при сорбции

Катион	Содержание в цеолите, мас.%	Коэффициент разделения	
		$\alpha_{M^+}^{Cs^+}$	$\alpha_{K^+}^{Rb^+}$
Cs^+	2,10		
Rb^+	0,27	2,17	
K^+	3,12	3,33	1,53

ДЕСОРБЦИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦЕОЛИТА

Высокая селективность неорганических ионитов к крупным катионам РЩМ создает трудности с десорбцией рубидия и цезия после операции их концентрирования на цеолите из раствора сложного состава. Разработка эффективного метода десорбции является одним из определяющих факторов использования природных цеолитов в технологии РЩМ.

В основном для десорбции рубидия и цезия из неорганических ионитов используются растворы аммонийных солей, поэтому нами также была опробована десорбция РЩМ из клиноптилолита этими растворами.

Использовали клиноптилолит, содержащий щелочные металлы в количестве:

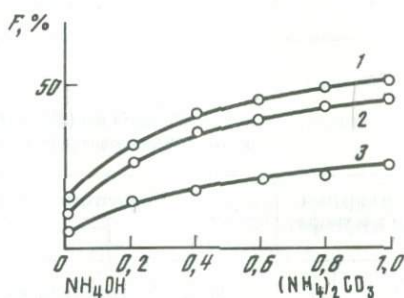
Катион	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Содержание (в мас.%)	0,21	1,82	0,51	3,15.

По способности десорбировать РЩМ из клиноптилолита аммонийные соли можно расположить в следующий ряд — $\text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{NH}_4\text{NO}_3 > > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Увеличение гидролиза аммонийной соли в водном растворе с образованием малодиссоциированной гидроокиси аммония снижает активность аммония, и следовательно уменьшается степень десорбции РЩМ из клиноптилолита. Для подтверждения этого предположения были проведены опыты по десорбции РЩМ при переменном эквивалентном отношении $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с постоянной суммарной концентрацией катиона аммония в исходном растворе $0,5 \text{ г} \cdot \text{экв} / \text{л}$ (рис. 29).

Р и с. 29. Десорбция РЩМ из клиноптилолита при переменном отношении $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Фракция цеолита $0,5-1 \text{ мм}$; $\text{Ж}/\text{Т} = 20$, $\tau = 6 \text{ ч}$).

1 — К; 2 — Rb; 3 — Cs



Видно, что раствор гидроокиси аммония слабо десорбирует щелочные катионы; с увеличением эквивалентной доли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ десорбирующая способность раствора возрастает.

Для десорбции щелочных металлов из цеолита следует выбрать такие аммонийные соли, избыток которых можно удалить из элюата разложением. Это прокаливание сухого остатка от упаривания элюата для NH_4Cl и NH_4NO_3 или кипячение раствора в течение нескольких часов для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. По имеющимся данным, для десорбции радиоизотопа цезия из клиноптилолита использовался $5M$ раствор NH_4NO_3 , поэтому этот реагент также был опробован нами (табл. 42).

Однако в данных условиях не достигается разделения щелочных металлов. Максимальные концентрации РЩМ наблюдаются в первой порции раствора. Следовательно, надо уменьшать нагрузку на колонку при сорбции, используя только емкость проскока по наименее сорбируемому полезному компоненту, в данном случае — рубидию. Этот процесс мы использовали при проведении укрупненных исследований. Модельный раствор состава:

Катион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	pH
Концентрация С (в мг/л)	41,5	88	765	43,5	181	1,09

пропускали через ионнообменную колонку с 55 кг клиноптилолита. Было пропущено $2,3 \text{ м}^3$ раствора до проскока рубидия ($31 V_k$), затем колонку промывали водой и десорбировали ЩМ углекислым аммонием в две стадии. Сначала $0,5 N$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в $0,1 N$ NH_4OH вымывали основную часть Rb^+ и K^+ , затем оставшиеся в колонке щелочные металлы десорбировали $4N$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в $2N$ NH_4OH (табл. 43).

Во втором элюате в основном концентрируется цезий. Расход разбавлен-

Десорбция РЩМ $5M NH_4NO_3$ в динамических условиях
(навеска клиноптилолита – 10 г, параметры колонки – $42 \text{ см} \times 0,39 \text{ см}^2$)

$\Delta V_{p-ра}$, мл	$V_{общ}$, мл	Концентрация в выходном растворе С, г/л			
		Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
13,5	13,5	0,08	8,55	260	12,40
25	38,5	0,05	1,53	0,437	5,43
8	46,5	0,043	0,768	0,158	1,61
18	64,5	0,048	0,497	0,129	0,843

Т а б л и ц а 43

Десорбция ЩМ из клиноптилолита
в две стадии растворами углекислого аммония

Относительный объем раствора V_i/V_K	Концентрации в растворе С, мг/л			
	Rb ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Na ⁺
Раствор $0,5N (NH_4)_2CO_3$ в $0,1N NH_4OH$				
0,7	1,5	18,3	124	93
2,7	119,0	34,0	1780	71
4,1	110,0	57,0	1080	66
5,0	95,0	57,0	835	60
7,3	85,0	158,0	377	51
8,5	68,0	186,0	269	51
9,7	41,0	216,0	145	51
Раствор $4N (NH_4)_2CO_3$ в $2N NH_4OH$				
1,2	140,0	1240	297	66
1,7	47,5	1960	82	49
3,3	5,5	1050	24	48
4,4	–	212	20	51
5,6	–	80	19,7	50

ного элюента составляет 10 колоночных объемов, концентрированного – $6 V_K$. Постоянный высокий фон Na⁺ и K⁺ в концентрированном элюате связан с тем, что этот раствор готовился на технической воде, содержащей 50 мг/л Na⁺ и 20 мг/л K⁺. Из концентрированного элюата была отобрана обогащенная цезием фракция 3,5 колоночных объема, которая может быть использована для получения цезиевой соли (табл. 44).

При этом при двухстадийном элюировании получены значительно лучшие показатели по разделению щелочных металлов, чем при одностадийном. Основными недостатками аммонийной десорбции являются относительно низкие концентрации РЩМ в элюатах и необходимость удаления значительного избытка аммонийной соли при дальнейшей переработке элюата. Кроме того, так как после элюирования аммонийным раствором цеолит будет поступать на сорбцию ЩМ в NH₄-форме, аммоний при сорбции в эквива-

Результаты элюативного разделения щелочных металлов

Технологические показатели	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Сорбировано, % от пропущенного	34	96,8	99,6
Десорбировано в I элюате, % от поглощенного	93,7	77,3	12,9
Средние концентрации в I элюате, мг/л	800	100	82
Состав II элюата, обогащенная фракция, 3,5 v _K			
концентрация РЩМ, мг/л	150	84	1282
доля в % к сумме РЩМ	9,5	5,4	81,7
коэффициент обогащения $C_{эл}/C_{исх. p-p}$	0,2	1,9	7,0

Таблица 45

Распределение РЩМ при десорбции раствором алюмокалиевых квасцов (фракция цеолита 0,4–1,0 мм, $t = 2$ ч)

Ж/Т, мл/г	Остаток, %				Степень перехода в осадок от десорбированного металла, %	
	в цеолите		в растворе			
	Rb ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
1,5	70,9	48,8	6,7	0,4	77,0	99,2
2	62,9	39,5	9,6	0,5	74,1	99,2
3	51,0	34,1	16,3	0,7	66,7	98,9
4	48,8	26,9	19,2	1,0	62,5	98,6
5	44,2	27,3	24,1	1,4	57,6	98,1
7	35,6	23,1	28,9	2,1	55,1	97,3
10	23,0	19,3	38,5	2,5	50,0	96,9
15	20,3	17,6	57,7	3,8	27,6	95,4

лентных сорбированным РЩМ количествах перейдет в технологический раствор, что может создать дополнительные трудности при его обороте или утилизации. Все это вызывает необходимость поиска такого метода десорбции РЩМ из цеолита, который бы не имел указанных недостатков.

Алюмоцезиевые и алюморубидиевые квасцы имеют незначительную растворимость в воде при нормальной температуре, что обуславливает довольно широкое применение этих соединений в технологии РЩМ [14]. В присутствии алюмокалиевых квасцов растворимость квасцов РЩМ еще меньше. Решено было использовать для десорбции цезия и рубидия из цеолита насыщенный при нормальной температуре раствор алюмокалиевых квасцов, поскольку образование осадка квасцов РЩМ должно сдвигать равновесие их десорбции.

Изучено влияние отношения раствор/цеолит на распределение цезия и рубидия между цеолитом, раствором и осадком. Использовался клиноптилолит, насыщенный по ЩМ, как при десорбции солями аммония. Данные по десорбции рубидия и цезия представлены в табл. 45. Во всех случаях отмечено образование мелкодисперсного осадка квасцов, который легко отделялся от цеолита декатионированием. Из диаграммы рас-



Р и с. 30. Принципиальная технологическая схема концентрирования РЩМ из растворов сложного состава

пределения при десорбции видно, что десорбированный цезий преимущественно переходит в осадок квасцов. С увеличением отношения Ж/Т степень перехода рубидия в осадок квасцов резко уменьшается, поскольку содержание Rb^+ в исходном цеолите значительно меньше, чем Cs^+ , и растворимость алюморубидиевых квасцов выше, чем цезиевых.

Однозначно заметно также то, что образование осадка квасцов увеличивает степень десорбции цезия из клиноптилолита. Общая степень десорбции цезия выше, чем рубидия, хотя клиноптилолит более селективен к цезию, и, если бы не образование осадка, рубидий должен был десорбироваться лучше цезия. Анализ осадка квасцов, полученного при отношении Ж/Т = 5, показал, что он содержит 10,6% нерастворимого в воде мелкодисперсного остатка (это клиноптилолитовая пыль в количестве 0,11% от веса исходного цеолита). Концентрация цезия в осадке – 15,0%, без учета нерастворимого остатка – 16,8%, распределение щелочных металлов в нем следующее:

Катион	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+
Доля от суммы РЩМ в осадке, (в мас.%)	86,78	6,57	6,05	0,59.

Полученный осадок квасцов является цезиевым концентратом.

Рассмотрим предлагаемую схему первичного концентрирования РЩМ из растворов сложного состава (рис. 30). Раствор, содержащий редкие щелочные металлы, пропускается через ионообменную колонку с цеолитом до просочка рубидия. Затем доизвлекаются РЩМ из раствора.

Такое соединение колонок позволяет полнее использовать рабочую емкость цеолита по РЦМ и максимально извлекать их из раствора. Возможные потери не превышают 1–2% от количества сорбированных в колонке РЦМ. Равновесная по содержанию РЦМ с раствором ионообменная колонка I промывается 3 объемами воды. Первая десорбция осуществляется насыщенным при нормальной температуре обратным раствором алюмокалиевых квасцов, содержащим предельно возможные для данного состава раствора концентрации рубидия и цезия. Этот раствор пропускается через ионообменную колонку с такой скоростью, чтобы вызвать разрыхление слоя сорбента. При использовании клиноптилолита фракции 0,5–1,0 мм удельная нагрузка по раствору должна быть более 10 мг/(мин · см²). Время обработки колонки обратным раствором квасцов не менее 2 ч. Образующийся при этом мелкодисперсный осадок квасцов выносится восходящим потоком раствора и отделяется от него на вакуум-фильтре. Колонка затем промывается раствором алюмокалиевых квасцов той же концентрации, но не содержащим рубидий и цезий. Этим раствором извлекается из цеолита остаток РЦМ от I десорбции. После насыщения по Rb⁺ и Cs⁺ элюат объединяется с фильтратом от I десорбции и используется в качестве обратного раствора. Промытый водой цеолит готов к следующему циклу сорбция-десорбция. Преимуществами данной схемы являются получение РЦМ в виде твердого концентрата и незначительный расход вспомогательного реагента (алюмокалиевые квасцы расходуются только на десорбцию РЦМ и на соосаждение их с квасцовым концентратом).

Таким образом, использование для десорбции РЦМ раствора алюмокалиевых квасцов позволяет изменить селективность десорбции цезия и получить в результате твердый цезиевый концентрат, получение из которого чистых солей Cs⁺ может быть осуществлено традиционными методами.

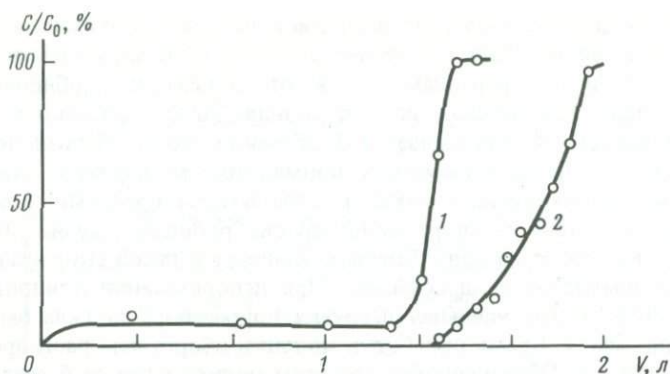
ОЧИСТКА ЦЕЗИЕВЫХ СОЛЕЙ ОТ РУБИДИЯ И КАЛИЯ

Как известно, удаление из солей цезия примеси калия и особенно рубидия представляет собой довольно сложную задачу в технологии РЦМ ввиду близости свойств этих металлов. Изотермы обмена Rb⁺ → Cs⁺ и K⁺ → Cs⁺ на клиноптилолите имеют S-образный характер, следовательно Cs-форма клиноптилолита должна селективно сорбировать из цезиевых растворов Rb⁺ и K⁺. Причем рубидий будет сорбироваться даже лучше калия, так как на изотерме Rb⁺ → Cs⁺ участок обращения селективности больше, чем на изотерме K⁺ → Cs⁺. Цезиевую форму клиноптилолита получали обработкой NH₄-формы в динамических условиях раствором цезиевой соли. Через колонку с Cs-формой клиноптилолита пропускался раствор углекислых солей с концентрациями щелочных металлов:

Катион	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺
Концентрация С (в мг/л)	1650	142	225
Относительное содержание ЦМ к Σ ЦМ, (в мас.%)	81,80	7,04	11,16.

Выходные кривые сорбции приведены на рис. 31.

Отобрана фракция очищенного раствора 1340 мл, не содержащая руби-



Р и с. 31. Выходные кривые сорбции Rb^+ и K^+ на Cs-форме клиноптилолита
1 - K; 2 - Rb

дия. Показатели процесса очистки цезиевого раствора представлены в табл. 46.

Концентрация цезия в очищенном растворе стала выше исходной за счет эквивалентного вытеснения цезия из Cs-формы клиноптилолита сорбированным рубидием и калием. Хотя прямой выход очищенной соли цезия относительно невысок, сорбционная методика очистки растворов цезиевых солей от рубидия и калия представляет несомненный интерес простотой своего осуществления.

Для очистки цезиевых растворов от примеси рубидия и калия целесообразно использовать растворы со значительной концентрацией Cs^+ , чтобы снизить затраты энергии на упаривание очищенного раствора. Также желательно, чтобы содержание калия в исходной технической соли было в несколько раз ниже, чем рубидия, поскольку на Cs-форме клиноптилолита калий сорбируется хуже рубидия. В случае их близких содержаний в исходной соли при высокой степени очистки от рубидия не удастся уменьшить содержание калия в очищенной соли до требований реактивной квалификации. Кроме того, для процесса очистки цезиевой соли следует использовать монофракцию клиноптилолита, чтобы исключить дополнительное загрязнение раствора за счет цеолитизированного туфа. Из аммонийной формы монофракции клиноптилолита в колонке получали Cs-форму и через нее пропускали раствор углекислого цезия с примесями РЩМ до равновесия с исходным составом раствора (табл. 47).

Отобрана фракция раствора с наибольшей степенью очистки цезиевой соли от Rb^+ и K^+ , равная 10 колоночным объемам (131 мл). Показатели процесса очистки раствора цезиевой соли от примеси Rb^+ и K^+ представлены в табл. 48.

Полученная после очистки соль цезия удовлетворяет требованиям реактивной квалификации на содержание примесей щелочных металлов.

Для процесса очистки цезиевых солей от примеси рубидия (до 10% к Σ РЩМ) и калия (до 3% к Σ РЩМ) предлагается следующая схема (рис. 32).

Цезиевую форму клиноптилолита получают из NH_4 -формы обработкой в ионообменной колонке цеолита частью очищенного цезиевого раствора, который пропускается до отсутствия в выходном растворе качественной

Таблица 46

Результаты очистки цезиевой соли от Rb⁺ и K⁺
(фракция цеолита 0,4–1,0 мм, G = 15,0 г, h/s = 22 см × 0,8 см²)

Технологические показатели	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺
Концентрации РЩМ в очищенном растворе, мг/л	2573	—	18,5
Емкость по металлам-примесям (ПДОЕ), мг · экв/г	—	0,197	0,482
Примесь РЩМ после очистки, мас. %	—	—	0,71
Прямой выход очищенной соли цезия, мас. %	65,2		

Таблица 47

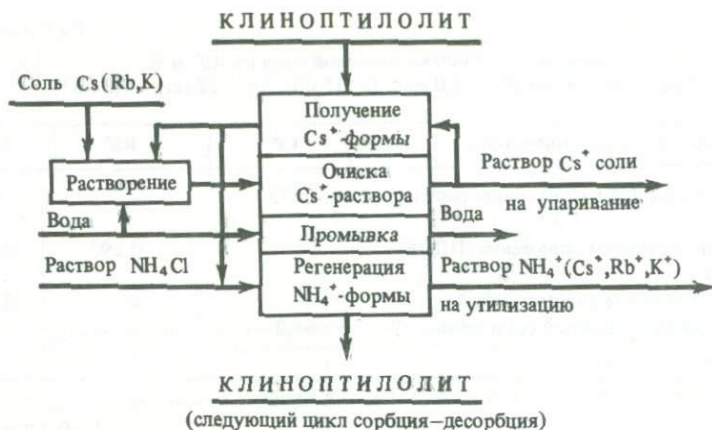
Сорбция Rb⁺ и K⁺ на Cs-форме клиноптилолита
(фракция цеолита 0,25–0,5 мм, G = 10 г, W = 40 мл/ч,
h/s = 60 × 0,2 см²)

Объем раствора V, мл	Концентрация в выходном растворе C, мг/л			Объем раствора V, мл	Концентрация в выходном растворе C, мг/л		
	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺		Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺
19	2,4	10,8	11,6	131	2,0	10,1	13,5
37	2,6	19,2	12,1	167	728	360	17,0
77	4,7	9,2	10,4	187	2520	740	10,7
112	1,8	9,4	8,2	205	2640	750	10,3

Таблица 48

Показатели процесса очистки Cs⁺ от Rb⁺ и K⁺

Технологические показатели	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺
Состав исходного раствора				
концентрации ЩМ C _{исх} , г/л	26,6	2,6	0,74	0,01
доля РЩМ к сумме РЩМ в растворе, %	88,81	8,68	2,47	0,03
Состав очищенного раствора				
концентрации РЩМ C _р , г/л	33,1	0,0029	0,011	0,0106
доля РЩМ к сумме РЩМ в растворе, %	99,93	0,0087	0,033	0,032
Емкость по металлам-примесям, мг · экв/г		0,48	0,32	
Кратность очистки C _{исх} /C _р		1000	75	
Прямой выход очищенной соли цезия	74,0			



Р и с. 32. Принципиальная схема очистки цезиевых солей от Rb^+ и K^+

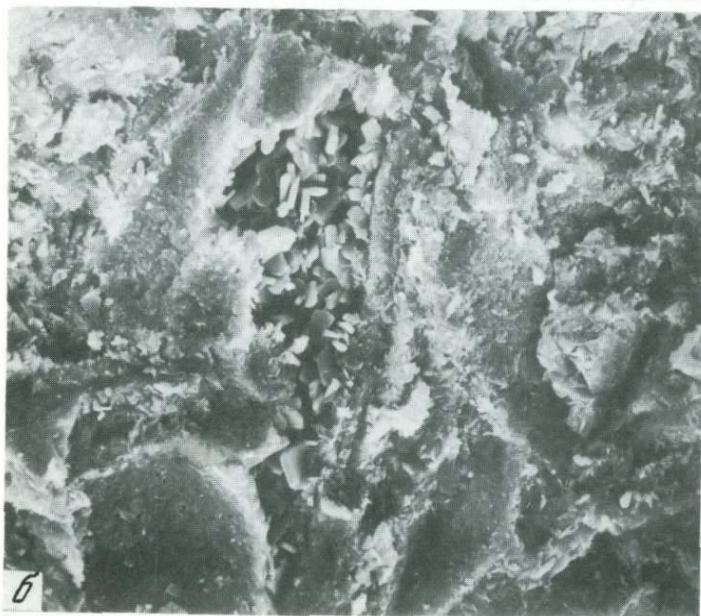
реакции на аммоний (реактив Несслера). Затем через Cs-форму клиноптилолита пропускается технический раствор соли цезия, из которого сорбируются примеси рубидия и калия. Из колонки отбирается очищенный раствор цезиевой соли. После просоединения рубидия к первой присоединяется следующая колонка с Cs-формой клиноптилолита для доизвлечения Rb^+ и K^+ . Из насыщенного примесями клиноптилолита РЦМ вымываются 1N раствором хлористого аммония, и колонка готова к следующему циклу работ.

Преимуществами данной схемы являются простота осуществления процесса очистки, отсутствие необходимости промывать колонку водой между первой и второй операциями (что сокращает потоки растворов и увеличивает производительность колонн) и возможность очищать любые соли цезия.

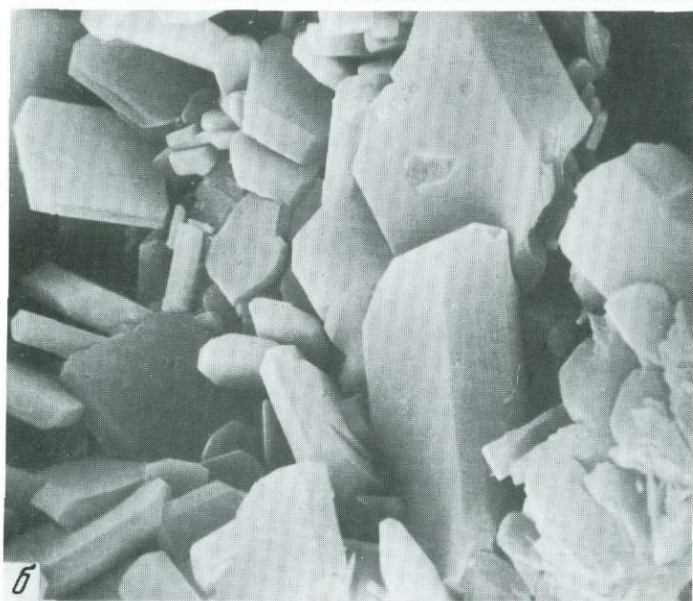
ОЧИСТКА СБРОСНЫХ ВОД АЭС

В зарубежной литературе уже давно проявляется интерес к использованию цеолитов для очистки некоторых видов жидких радиоактивных отходов. Например, в работе Амберсона и Родса (1966 г.) приведены данные по применению клиноптилолита для очистки вод бассейнов выдержки от цезия-137 и стронция-90 на заводе в штате Айдахо (США), где ежегодно перерабатывается около 4000 м³ отходов. Замена сорбента производится через каждые 6–8 недель, после чего отработанный клиноптилолит направляется на захоронение вместе с другими твердыми радиоактивными отходами. Стоимость клиноптилолита сравнительно высока – 309 долл./м³, включая засыпку в колонку. Даже при этом условии стоимость очистки составляет всего 0,28 долл./м³. Стоимость клиноптилолита на заводе в Айдахо намного больше стоимости его на предприятиях строительных материалов Закавказья, расположенных непосредственно в карьерах. Расходы на добычу, транспортировку и измельчение на этих предприятиях не превышают 7–10 руб./т [32].

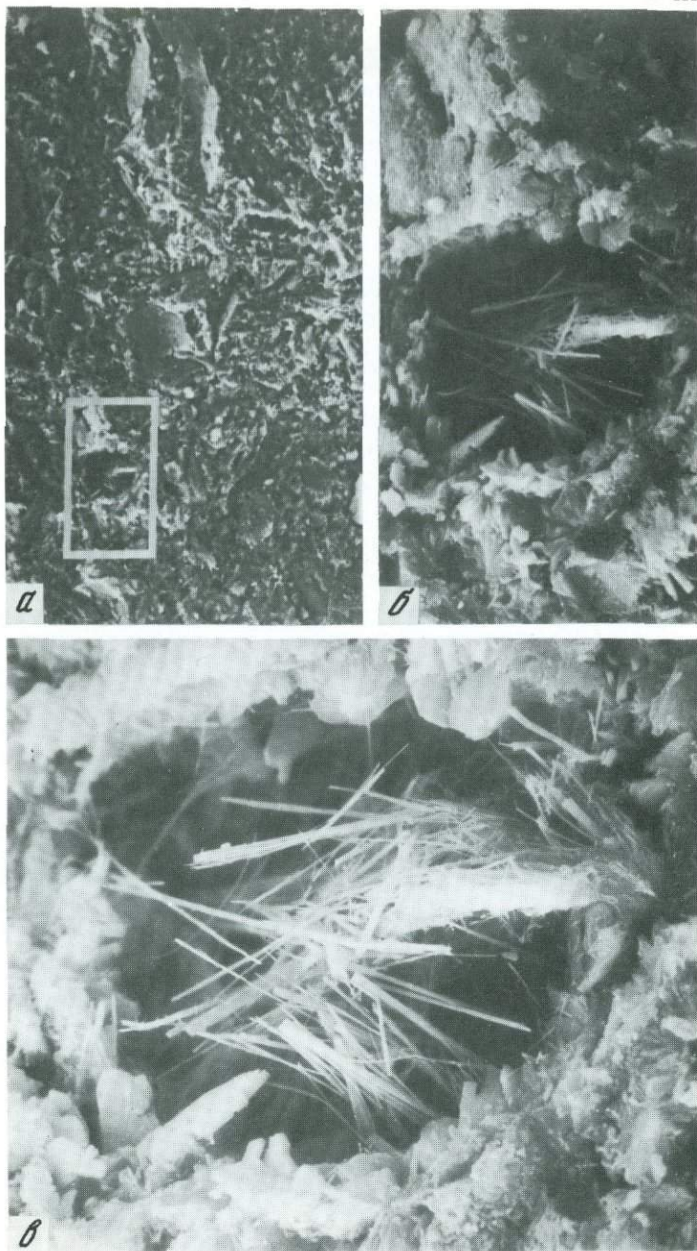
Работы по применению клиноптилолита для очистки некоторых видов



Микрожеодовая текстура цеолитизированных (клиноптилолитовых) туфов (месторождение Сокирница). Сканирующий электронный микроскоп
a – увел. 150; *б* – увел. 400

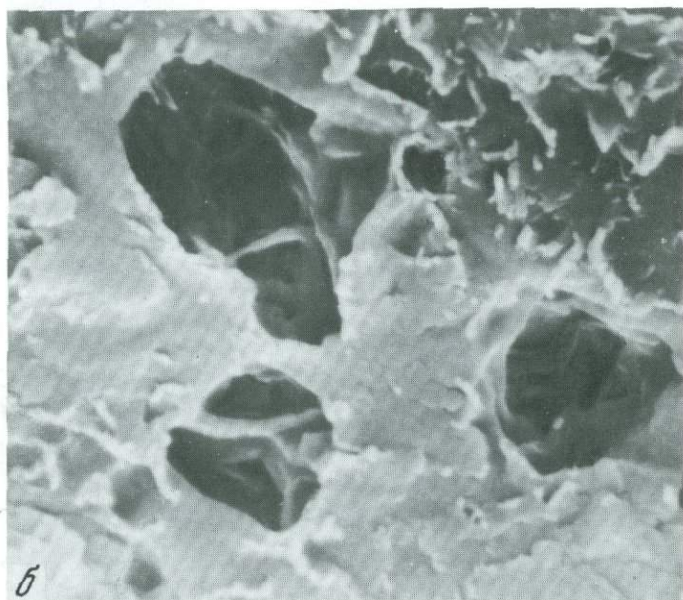
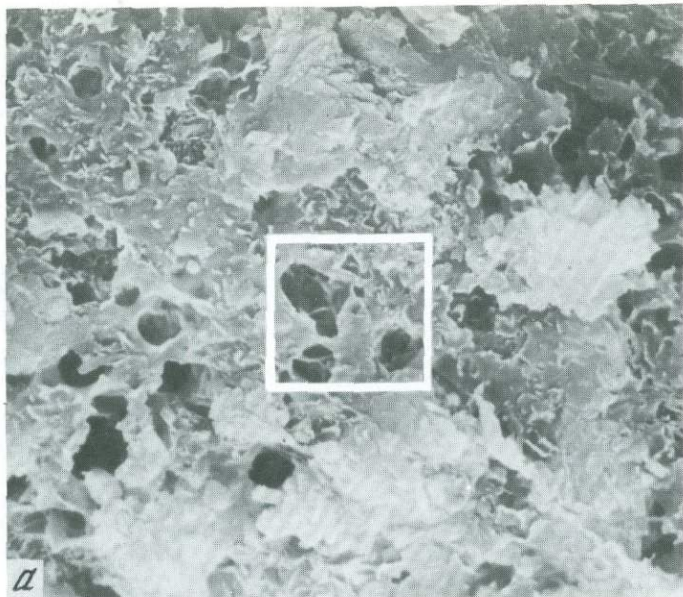


Микрожеода, выполненная кристаллами клиноптилолита (месторождение Сокирица). Сканирующий электронный микроскоп
a – увел. 600; *б* – увел. 2 000

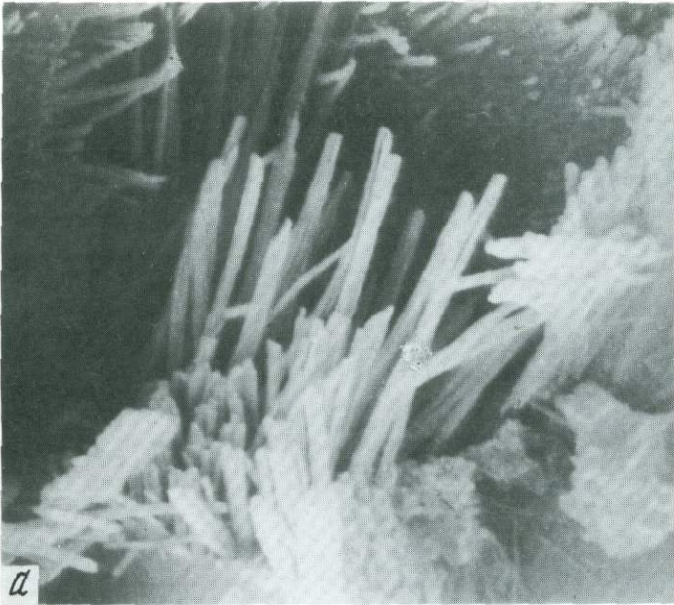


Микрожеодовая текстура цеолитизированных (клиноптилолитовых) туфов (месторождение Дзегви). Сканирующий электронный микроскоп

a – увел. 100; *b* – увел. 500; *c* – увел. 1000; игольчатый минерал – морденит

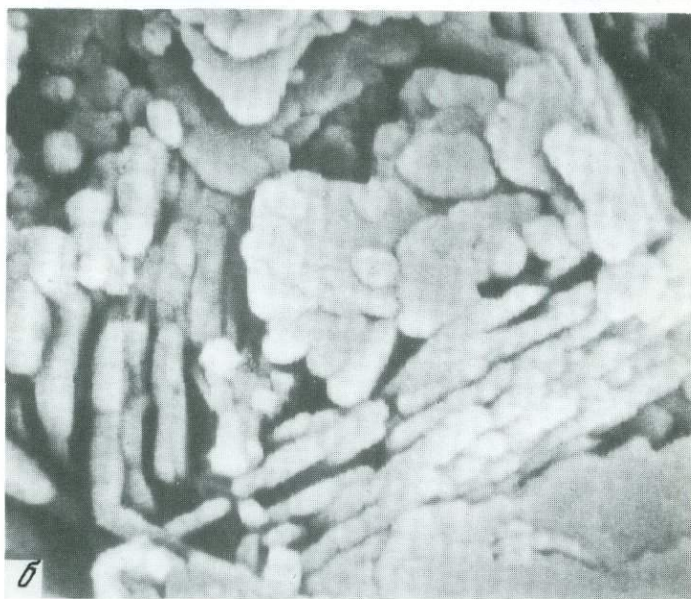


Микрожеодовая текстура цеолитизированных (клиноптилолитовых) туфов (месторождение Ай-Даг). Сканирующий электронный микроскоп
a – увел. 4000; *b* – увел. 15 000



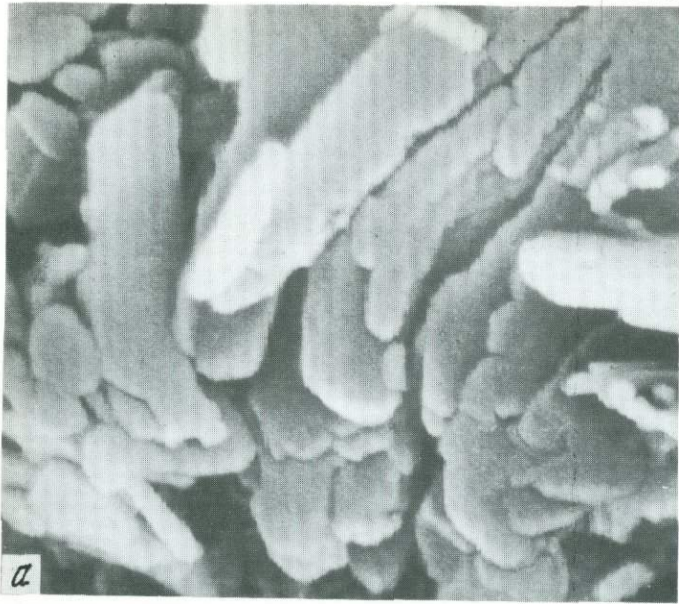
Сноповидная текстура цеолитизированных туфов. Сканирующий электронный микроскоп

a — сноповидный агрегат морденита (месторождение Водича), увел. 10 000; *б* — спутанноволокнистый агрегат морденита (месторождение Ай-Даг), увел. 20 000



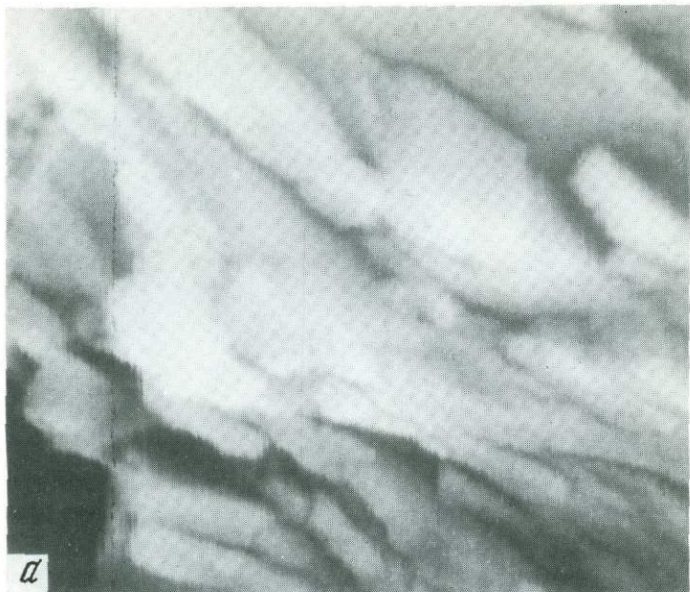
Уплотненные сращения микрокристаллитов из межжеодового пространства цеолитизированных (клиноптилолитовых) туфов (месторождение Сокирница). Сканирующий электронный микроскоп

a – увел. 10 000; *б* – увел. 30 000



Микрокристаллиты клиноптилолита (месторождение Сокирница). Сканирующий электронный микроскоп

a — увел. 30 000; *б* — увел. 50 000



Микрокристаллиты клиноптилолита (месторождение Дзегви). Сканирующий электронный микроскоп
а – увел. 50 000; б – увел. 80 000

жидких радиоактивных отходов ведутся также в ФРГ, Болгарии и других странах. В частности, в Болгарии на АЭС "Козлодуй" с положительными результатами проведен цикл работ по очистке вод спецпрачечной и других растворов.

В японском Институте атомной энергии изучено применение порошкообразного клиноптилолита в сочетании с гидроокисью железа для удаления из жидких отходов АЭС цезия-137, стронция-90 и кобальта-60. Метод рекомендован для промышленного использования.

В СССР применение цеолитов для очистки жидких радиоактивных отходов изучено недостаточно. Из имеющихся немногочисленных работ укажем на исследование В.А. Никашиной [12], в котором определены величины K_p для цезия и стронция при сорбции их на клиноптилолите месторождения Дзегви (соответственно $5,5 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^3$). Определены коэффициенты диффузии и механизм сорбции, который является сложно-диффузионным. На основе полученных данных проведен расчет выходных кривых и установлено хорошее соответствие между расчетом и экспериментом.

Нами совместно с ИФХ АН СССР и НПО "Энергия" проведены исследования по очистке дебалансных вод АЭС от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr с помощью клиноптилолита, а также изучено влияние на сорбцию различных факторов (рН раствора, концентрация содержащихся в нем примесей и т.д.) [8].

Дебалансные воды АЭС — это избыточное количество воды, которое в данный момент нецелесообразно повторно использовать на АЭС, и его приходится выводить в окружающую среду. При этом к такой воде предъявляются жесткие требования по содержанию радиоактивных примесей (удельная радиоактивность воды не должна превышать $3 \cdot 10^{-10}$ Ки/л), и потому жидкие отходы подвергаются эффективной очистке. Конденсат, который получается от упаривания различных видов отходов (трапных вод), пропускается через механический фильтр, заполненный сульфогуглем, и затем подвергается ионообменному обессоливанию на колонках с катионитом и анионитом. Активность сбрасываемой воды тщательно контролируется, тем не менее в местах выброса воды на поля орошения имелись случаи загрязнения поверхностного слоя почвы в основном радиоактивным цезием в результате его сорбции. В случае сброса дебалансных вод в пруды возможно концентрирование цезия придонным слоем ила и попадание его в биосферу с растениями и живыми организмами.

В связи с этим целесообразна установка на линии сброса дебалансных вод дополнительных фильтров-гарантеров для исключения возможности сброса радиоактивных продуктов в окружающую среду в случае нарушения технологических параметров работы очистных сооружений АЭС.

Конечно, экономичное осуществление гарантийной очистки наиболее целесообразно при использовании достаточно эффективных дешевых природных сорбентов. Критериями для выбора наиболее подходящих сорбентов могут быть коэффициент распределения, коэффициент очистки при пропускании через колонку и объем раствора, пропущенного через единицу объема сорбента до достижения приемлемого коэффициента очистки.

В тех случаях, когда с достаточно эффективной степенью очистки

Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr на клиноптилолите
(фракция цеолита 0,08–0,123 мм, Ж/Т = 250, $C_{\text{Na}^+} = 17,6$ мг · экв./л)

Месторождение	^{137}Cs		^{90}Sr	
	K_p , мл/г	pH в конце опыта	K_p , мл/г	pH в конце опыта
Дзегви (ГССР)	16000	8,1	3700	8,5
Дзегви (ГССР)	10000	7,5	—	—
Новый Кохб (АрмССР)	6600	7,4	2750	7,4
Новый Кохб (АрмССР)	6350	7,7	5500	7,5
Сокирница (УССР)	—	—	1200	7,0
Дальневосточный	16500	7,0	—	—
Кырджали (Болгария)	5250	7,3	—	—
Кырджали (Болгария)	6500	7,3	—	—

($K_{\text{оч}} = 10^2 - 10^4$ раз) через колонку удается пропустить объем раствора в несколько тысяч раз больший, чем объем сорбента, регенерация сорбента при учете его невысокой стоимости становится нецелесообразной. Поэтому исследования по использованию клиноптилолита для этих целей представляют значительный интерес.

Изучение сорбционных свойств производилось в статических и динамических условиях.

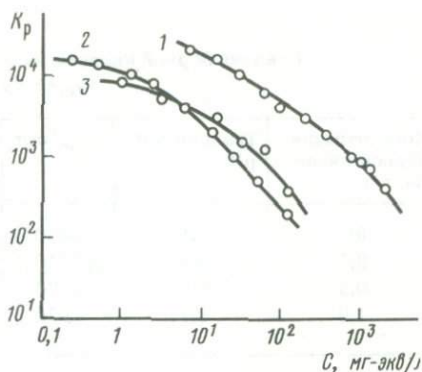
Учитывая, что радионуклиды в рассматриваемом нами случае находятся в чрезвычайно низкой концентрации (ниже $3 \cdot 10^{-9}$ мг/л), в статических условиях основной измеряемой величиной является коэффициент распределения $K_p = (K_{\text{оч}} - 1) V/m$, где $K_{\text{оч}}$ — коэффициент очистки; V — объем раствора, мл; m — масса сорбента, г. K_p удобен тем, что его величина в области низких концентраций сорбирующих ионов, соответствующих линейной части изотермы, является постоянной и не зависит от концентрации сорбирующего иона.

Ввиду непостоянства состава дебалансных вод АЭС все сравнительные сорбционные испытания в статических условиях были сделаны с раствором только одного электролита, являющегося фоновым. В качестве его был избран раствор нитрата натрия (1,5 г/л, или 17,6 мг · экв./г по иону натрия). Введение фонового электролита снизило сорбцию радионуклидов на стенках посуды и способствовало повышению точности измерений. Результаты исследований приведены в табл. 49.

Для дальнейших испытаний в динамических условиях выбраны три образца клиноптилолита (два — с месторождения Дзегви и один — с месторождения Сокирница).

Было исследовано влияние на сорбцию следующих примесей — натрия, калия, аммония, иона водорода, кальция, борной кислоты. Эти примеси при упаривании отходов АЭС в небольшой степени попадают в конденсат, который дополнительно очищается путем ионообменного обессоливания на смолах. В результате содержание солей в воде, часть которой сбрасывается в качестве дебалансной, сильно снижается, хотя в конце фильтрацикла,

Р и с. 33. Влияние ионов Na^+ (1), K^+ (2) и NH_4^+ (3) на сорбцию ^{137}Cs клиноптилолитом



когда катионит находится в основном в солевой форме, возможен проскок некоторого количества катионов. Поэтому диапазон изменения концентраций при исследовании взят достаточно широким.

Влияние примесей на сорбцию цезия-137 приведено на рис. 33 и в табл. 50 и 51.

Рассмотрение полученных результатов позволяет сделать вывод, что по влиянию на сорбцию цезия-137 одновалентные катионы могут быть расположены в ряд $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ \leq \text{K}^+$.

В области малых концентраций (1 мг · экв /л) влияние калия и аммония почти одинаково.

Борная кислота не оказывает заметного влияния на сорбцию цезия-137.

Концентрация водородных ионов, начиная с pH 3 и ниже, существенно уменьшает сорбцию цезия-137, что можно объяснить конкуренцией иона водорода и dealюминированием цеолита в кислой среде. В области pH от 3 до 10 сорбция цезия клиноптилолитом изменяется мало.

Влияние примесей аммония и кальция на сорбцию стронция-90 приведено в табл. 52, 54, величины pH — в табл. 53.

При сорбции стронция-90 ионы аммония и кальция оказывают конкурирующее воздействие и уменьшают величину K_p . Особенно это относится к кальцию. Как и в случае сорбции цезия-137, снижение pH ниже 3 значительно уменьшает сорбцию стронция-90. Увеличение pH до 10 и выше существенно увеличивает величину K_p . Поэтому удаление как стронция, так и цезия из слабощелочной среды происходит более полно.

Выходные кривые цезия-137 из колонок с различными образцами клиноптилолита (а также для сравнения — вермикулита и ферроцианида никеля на силикагеле) приведены на рис. 34, а соответствующие им коэффициенты очистки от цезия-137 — в табл. 55, 56.

Опыты проведены с сорбентами зернением 0,25–1 мм. Скорость пото-

Т а б л и ц а 50

Влияние концентрации цезия на его сорбцию клиноптилолитом.
Начальная часть изотермы $C_{\text{Na}^+} = 17,6 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$, pH 8,2–8,5

Равновесная концентрация цезия, мг · экв./л	K_p , мл/г	Равновесная концентрация цезия, мг · экв./л	K_p , мл/г	Равновесная концентрация цезия, мг · экв./л	K_p , мл/г
$1,6 \cdot 10^{-7}$	17800, 16000	$4,2 \cdot 10^{-5}$	8600	$7,5 \cdot 10^{-3}$	4500
$2,3 \cdot 10^{-6}$	15500	$1,7 \cdot 10^{-4}$	7600	$1,7 \cdot 10^{-1}$	2000
$1,2 \cdot 10^{-5}$	10400	$5,8 \cdot 10^{-4}$	6250		

Таблица 51

Влияние борной кислоты на сорбцию ^{137}Cs клиноптилолитом.
 $C_{\text{Na}^+} = 60 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$

Концентрация борной кислоты, г/л	Равновесное рН	K_p , мл/г	Концентрация борной кислоты, г/л	Равновесное рН	K_p , мл/г
0	7,1	9350	5,0	8,6	9120
0,1	8,5	7340	10,0	8,6	10950
0,5	8,6	8870	15,0	8,5	9170
1,0	8,7	8870			

Таблица 52

Влияние ионов кальция на сорбцию ^{90}Sr клиноптилолитом.
 $C_{\text{Na}^+} = 17,6 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$, рН 7,7–8,6

Ca^{2+} , мг · экв./л	K_p , мл/г	Ca^{2+} , мг · экв./л	K_p , мл/г	Ca^{2+} , мг · экв./л	K_p , мл/г
0	3750	2,50	700	25,0	100
0,5	2130	6,25	350	125,0	50
1,25	1450	12,5	175		

Таблица 53

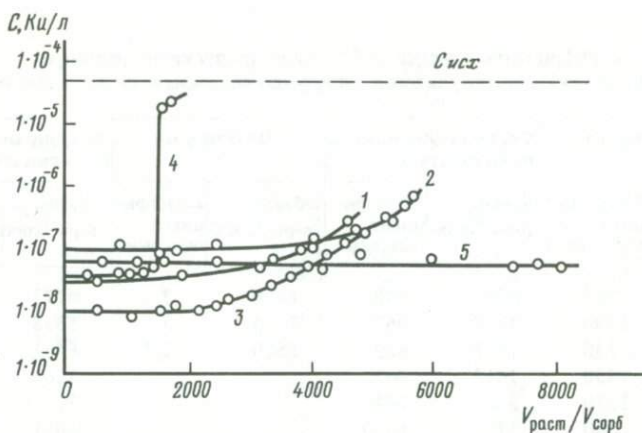
Влияние величины рН на сорбцию ^{90}Sr клиноптилолитом.
 $C_{\text{Na}^+} = 17,6 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$

рН _{равн}	K_p , мл/г	рН _{равн}	K_p , мл/г	рН _{равн}	K_p , мл/г
12,2	7750	7,7	3000	1,8	275
12,1	8000	6,7	1000	0,3	100
10,3	8250	2,7	625		

Таблица 54

Влияние ионов аммония на сорбцию ^{90}Sr клиноптилолитом.
 $C_{\text{Na}^+} = 17,6 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$, рН 7,6–8,6

NH_4^+ , мг · экв./л	K_p , мл/г	NH_4^+ , мг · экв./л	K_p , мл/г	NH_4^+ , мг · экв./л	K_p , мл/г
0	3250	6	1800	60	125
1	2880	15	650	120	75
3	2380	30	250		



Р и с. 34. Выходные кривые по ^{137}Cs для клиноптилолита (1–3), вермикулита (4) и ферроцианида никеля на силикагеле (5)

ка там, где это не оговорено, равнялась 5–5,5 колоночным объемам в час. Фоновым электролитом во всех случаях являлся нитрат натрия 1,5 г/л (17,6 мг · экв./л). Сорбция производилась из нейтральной среды.

Как видно из полученных результатов, цезий-137 из разбавленного раствора нитрата натрия (1,5 г/л) довольно эффективно удаляется на исследованных клиноптилолитах. Для всех трех образцов $K_{\text{оч}} = 100$ достигается при пропускании 5000–5500 колоночных объемов. Несколько более полно сорбция цезия-137 происходит на образце 5 (месторождение Сокирница). В этом случае при пропускании 3600 объемов достигается очистка более чем в 1000 раз.

Вермикулит, который уже давно исследовался применительно к очист-

Таблица 55

Коэффициенты очистки от ^{137}Cs при пропускании раствора через колонки с клиноптилолитом

Дзегви		Дзегви		Сокирница	
Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Коэффициент очистки
456	1640	877	462	492	6300
1083	1290	1755	609	1050	7260
1834	1190	2468	481	1634	4490
2578	970	3525	532	2250	4070
3356	820	3975	330	2824	3220
4057	430	4763	278	3300	1980
4622	190	5350	140	3636	1440
		5577	105	4083	830
		5630	91	4717	360
				5535	144
				6174	69
				6428	50

Коэффициенты очистки от ^{137}Cs при пропускании раствора через колонки с вермикулитом и с ферроцианидом никеля на силикагеле

Вермикулит		Ферроцианид никеля на силикагеле		Вермикулит		Ферроцианид никеля на силикагеле	
Объем, $V_{p-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{p-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{p-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{p-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки
153	1710	535	898	1480	7	4773	703
339	1290	1107	962	1524	3	5358	1064
795	1350	1553	839	1560	2,7	6461	806
985	1430	2413	942			7266	975
1187	1370	3269	1040			7703	938
1320	1060	4174	1050			8071	980

ке радиоактивных растворов, позволяет извлечь цезий-137 только из 1300 объемов раствора, после чего наступает проскок. Наилучший результат показал исследованный для сравнения ферроцианид никеля на силикагеле. В этом случае при пропускании более 8000 объемов еще отсутствовала тенденция к проскоку цезия-137. Однако для оценки использования этого сорбента с целью очистки дебалансных вод нужно иметь в виду, что стоимость его значительно выше, чем природного клиноптилолита.

Эффективность сорбционной очистки при динамических испытаниях, как известно, зависит от таких факторов, как скорость потока, размер гранул и др.

Некоторое представление о влиянии указанных факторов видно из табл. 57.

Из данных табл. 57 можно сделать вывод, что использование более крупного сорбента (0,5–2 мм) существенно снижает степень очистки. Однако разница в степени очистки при крупном и мелком зернении становится меньше, если опыт с крупным зернением проводится при вдвое меньшей скорости. Поскольку зернение сорбента и скорость пропускания раствора являются взаимосвязанными факторами, в дальнейшем в условиях эксплуатации целесообразна оптимизация динамического процесса по этим параметрам.

Динамические опыты по очистке растворов от стронция-90 производились в таких же условиях, как и в случае цезия-137. Раствор содержал 1,5 г/л нитрата натрия (17,6 мг · экв./л), скорость пропускания раствора была 5–5,3 об/ч, а зернение клиноптилолита – 0,25–1 мм. Величина pH выходящего раствора была в пределах 7–8. Исследовалась сорбция стронция-90 на клиноптилолите. Один из сорбентов предварительно был переведен в натриевую форму (табл. 58).

Полученные результаты свидетельствуют о весьма эффективной очистке растворов от стронция-90. Сорбент в натриевой форме поглощает стронций-90 несколько лучше, чем природный.

Поскольку состав дебалансных вод может сильно колебаться, в ка-

Сорбция ^{137}Cs клиноптилолитом при разном зернении сорбента и скорости потока ($C_{\text{Na}^+} = 17,6 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$)

Клиноптилолит (обр. 1)				Клиноптилолит (обр. 5)			
0,5–2 мм, 5,6 кол.об/ч		0,25–1 мм, 4,9 кол.об/ч		0,5–2 мм, 2,7 кол.об/ч		0,25–1 мм, 5,4 кол.об/ч	
Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки
193	255	456	1640	337	12400	492	6300
467	317	1083	1290	637	8600	1050	7200
991	329	1834	1190	1018	4860	1634	4490
1275	326	2578	970	1480	3450	2250	4070
1578	192	3356	820	1965	2090	2824	3220
1997	172	4057	430	2375	1590	3300	1980
2454	114	4622	190	3224	460	3636	1440
				3710	248	4083	830
				4207	165	4717	360
						5535	144
						6174	69

Таблица 58

Кэффициенты очистки от ^{90}Sr при пропускании раствора через колонки с клиноптилолитом

Клиноптилолит при-родный		Клиноптилолит в Na-форме		Клиноптилолит при-родный		Клиноптилолит в Na-форме	
Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки	Объем, $V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}$	Кэф-фици-ент очист-ки
272	18000	276	30000	1058	370	1240	1780
404	10500	408	12000	1400	340	1580	1150
740	5000	750	9500	1830	340	1730	530
900	4500	900	8200	1940	380	2010	330
966	3400	976	6500			2150	360

честве модельного раствора был принят приблизительный состав конденса-та от упарки трапных вод, который поступает на ионообменную очистку. Так как солесодержание дебалансных вод в среднем во много раз ниже в результате ионообменного обессоливания, можно ожидать, что в действительности очистка дебалансных вод будет лучше полученной в этих же опытах из-за меньшего конкурирующего влияния примесей.

Сорбция ^{137}Cs в колонке с клиноптилолитом
из модельных растворов

Раствор 1		Раствор 2		Раствор 1		Раствор 2	
Объем, $V_{р-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{р-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{р-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки	Объем, $V_{р-ра}/V_{сорб}$	Коэффициент очистки
143	21900	—	—	1660	11900	1540	16300
645	33000	650	31400	1960	14400	1680	13500
943	27400	960	20000			1930	8180
1250	28100	1250	18800			2040	9080
1550	18450	1450	14800			2130	10200

Опыты были поставлены с двумя растворами, отличающимися содержанием аммония:

	Раствор 1	Раствор 2
Натрий	40 мг/л	40 мг/л
Калий	20 мг/л	20 мг/л
Аммоний	20 мг/л	50 мг/л

В раствор вводился цезий-137 в количествах, необходимых для контроля степени очистки ($3,5 \cdot 10^{-5}$ Ки/л).

Борная кислота в раствор не вводилась, так как ранее было установлено, что она не ухудшает сорбцию (см. табл. 51).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что из растворов приведенного состава сорбция цезия-137 протекает более полно, чем при содержании нитрата натрия 1,5 г/л, и коэффициент очистки от цезия-137 для 2000 объемов, как правило, превышает 10 000. Это можно объяснить снижением концентрации солей, в частности натрия, в 10 раз (табл. 59).

Можно сделать вывод, что в растворах с малой концентрацией солей клиноптилолит является ценным средством для очистки растворов от цезия-137, цезия-134, которые являются преобладающими радионуклидами в отходах.

На основании проведенных экспериментов можно рекомендовать для очистки дебалансных вод АЭС от радионуклидов цезия и стронция клиноптилолит месторождений Дзегви (ГССР) и Сокирница (УССР). В установке для очистки активных вод следует использовать клиноптилолит с зернением 0,25–1 мм. Рабочий диапазон pH очищаемых растворов ~ 8. Скорость протекания растворов не должна превышать 5 колоночных объемов в час.

Установка для очистки дебалансных вод АЭС должна включать в себя следующие элементы: колонку для сорбента, систему гидрозагрузки, систему пневмогидровыгрузки, емкость для отработанного сорбента. Порядок подготовки установки к работе: загрузка клиноптилолита через систему гидрозагрузки; отмывка сорбента от пылевидной фракции

обратным током обессоленной воды с периодическим (через 15 мин) взрыхлением его до прозрачности отмывочного раствора 90%; отмывка сорбента прямым током до прозрачности 100%.

После этого на установке производится очистка сбросных вод АЭС.

Ресурс работы установки при непрерывном режиме составляет не менее 1,5–2 мес. с коэффициентом очистки по радионуклидам не менее 100.

Приведенные результаты показывают эффективность высококремнистых природных цеолитов при их использовании в качестве сорбента для очистки малоактивных вод. Наряду с дебалансными водами АЭС клиноптилолит и другие высококремнистые цеолиты могут быть рекомендованы для глубокой дезактивации питьевой воды и жидких молочных продуктов.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ АММОНИЙНОГО АЗОТА И СОПУТСТВУЮЩИХ КАТИОНОВ

Актуальность проблем, связанных с охраной окружающей среды, в настоящее время не вызывает сомнений. Одной из таких проблем является очистка сточных вод от аммонийного азота и сопутствующих катионов токсичных металлов, так как избыточное содержание азота в водоемах нарушает баланс питательных веществ и приводит к росту биологической активности водоемов (эвтрофикации) [10]. С целью предотвращения эвтрофикации проводится очистка бытовых стоков путем коагуляции, отстаивания и последующей фильтрации через песчаный фильтр. Однако после такой очистки вода содержит более 30 мг/л аммонийного азота, тогда как предельно допустимые концентрации на этот элемент значительно ниже. В водах хозяйственно-бытового назначения концентрация аммонийного азота не должна превышать 2 мг/л, а в водах рыбохозяйственного значения — 0,05 мг/л [10]. Поэтому требуется дополнительная очистка этих вод от аммонийного азота, а также от сопутствующих катионов токсичных металлов. Значительные объемы этих вод требуют, чтобы методы их очистки имели низкую стоимость и высокую эффективность. С этой точки зрения значительный интерес представляет использование для этих целей высококремнистых природных цеолитов.

Широкие исследования по использованию цеолитов для очистки сточных вод от аммонийного азота проводились в США, как в лабораторных условиях, так и на пилотных станциях.

Изучалась селективность нескольких цеолитов по отношению к аммонии из бинарных систем $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$, $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$, $2\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+}$, $2\text{NH}_4^+ - \text{Mg}^{2+}$ [47]. Было показано, что двухвалентные катионы ухудшают удаление аммонийного азота. Коэффициент селективности $K(\text{Kat}^+/\text{NH}_4^+)$ для чистых бинарных растворов, вычисленный из равновесных значений для клиноптилолита при отношении $\text{Kat}^+/\text{NH}_4^+$, равно 1:

$$K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Na}} = 4,5-6,8; K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Ca}} = 64-72, K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Mg}} = 250, K_{\text{NH}_4^+}^{\text{K}} = 0,37-0,43,$$

при отношении $\text{Kat}^+/\text{NH}_4^+ = 10$:

$$K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Na}} = 9,2-10, K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Ca}} = 100, K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Mg}} = 300-320, K_{\text{NH}_4^+}^{\text{K}} = 0,5.$$

Из всех изученных цеолитов наилучшим оказался природный высококремнистый цеолит — клиноптилолит. Исследовано также соотношение между объемом цеолита и пропущенных сточных вод и влияние концентрации NH_4^+ в сточной воде, температуры ($2-12^\circ\text{C}$) и скорости фильтрования на величину сорбционной емкости клиноптилолита. По данным разных исследователей, минимальный объем пропущенных через цеолит сточных вод до проскока в фильтрат NH_4^+ колеблется в зависимости от состава сточной воды от 11–20 до 150–200 колоночных объемов.

Наибольшее влияние на емкость оказывает исходная концентрация NH_4^+ в сточных водах. При увеличении последней с 14 до 70 мг/л сорбционная емкость примерно удваивается. Емкость возрастает и при повышении температуры, но это заметно только при высоких концентрациях NH_4^+ (70 мг/л). Увеличение скорости фильтрования в 2 раза снижает величину емкости примерно на 10%.

Обширные экспериментальные исследования были выполнены на станции г. Ричланда (США, штат Вашингтон). Исследования проводились в лабораторных условиях с водой, обработанной известью, с последующим отстаиванием и фильтрованием. Содержание аммонийного азота находилось в пределах 10–19 мг/л. Эффективность удаления NH_4^+ при фильтровании через две колонки (ϕ 5 см, $H = 61$ см), загруженные клиноптилолитом с размером зерен 20–50 меш, равнялась 97–99% (остаточная концентрация NH_4^+ в очищенной воде — 0,53 мг/л).

Лабораторные исследования, выполненные в г. Ричланде и других местах, показали, что органические загрязнения уменьшают обменную емкость цеолита по аммонийному азоту на 25%, поэтому рекомендуется использовать ионный обмен только после предварительного осветления и фильтрования воды.

Очистка бытовых сточных вод от аммонийного азота изучалась в течение четырех месяцев на опытной установке производительностью 189 м³/сут, работавшей по схеме физико-химической очистки. Фильтрование воды через ионообменные колонки, загруженные клиноптилолитом с размером зерен 16×50 меш, проводилось до или после контакта с активным углем. Очищенная вода содержала 1,7–3,3 мг/л аммонийного азота, 4,1–5,3 мг/л общего азота. Эффект удаления NH_4^+ составлял 75%.

В настоящее время применение клиноптилолита для этих целей не получило еще широкого распространения. Намечается применить фильтры с клиноптилолитом на нескольких проектируемых и строящихся станциях очистки сточных вод в США.

При регенерации цеолита в качестве регенерационных растворов использовались хлориды кальция, натрия и калия в нейтральной и сильнощелочной среде (рН 11,0–12,5). Значения рН повышались добавлением едкого натра или извести. Установлено, что регенерация цеолита более эффективна при использовании растворов NaCl и NaOH, содержащих 12–20 г/л соли, при рН 11,5–12.

При регенерации клиноптилолита раствором NaCl в сочетании с известью или только известью раствор подается двумя порциями [47]. Первая порция циркулирует через колонку до тех пор, пока концентрация аммиака в ней не превысит 600 мг/л, затем продувается воздухом до снижения концентрации $\text{NH}_3 < 10$ мг/л. Вторая порция пропускается

через цеолит до ее полной регенерации и содержит после рециркуляции 100–150 мг/л $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, эта порция используется без продувки при следующей регенерации. Расход регенерационного раствора 4–10 колоночных объемов.

Потери в весе клиноптилолита за цикл регенерации при подщелачивании NaOH составляют 0,15–0,4% при подщелачивании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,24–0,57%.

Проведенные исследования имели своей целью оценить эффективность использования цеолитов месторождений СССР для очистки бытовых сточных вод от аммонийного азота и сопутствующих катионов токсичных металлов.

Проведенные опыты по извлечению аммонийного азота и сопутствующих катионов из модельного раствора, состав и содержание катионов в котором примерно соответствуют возможному нахождению их в сточной воде, на исследуемых цеолитах показали, что лучшие результаты достигаются при использовании Na -форм клиноптилолита и эрионита, на которых происходит значительное извлечение как аммонийного азота, так и сопутствующих катионов. Опыты проводились на необогащенных образцах с содержанием цеолита ~80%, фракции 1–2 мм при температуре 20 °С; скорость протекания раствора составляла 4 м/ч.

Состав модельного раствора:

Катион	NH_4^+	Pb^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Концентрация (в мг/л)	40,0	2,95	3,68	1,65	2,15	2,20	2,5	2,5	1,2.

Если исходить из 95% извлечения NH_4^+ , что является вполне достаточным для данных целей, то при использовании Na -формы клиноптилолита объем очищенного модельного раствора примерно в 150–200 раз превышает объем слоя цеолита. При этом происходит практически 100%-ное извлечение крупных катионов Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и ~93%-ное катионов цветных металлов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Приблизительно такие же показатели по извлечению аммония и крупных катионов получились и при использовании Na -форм эрионита, однако сорбция небольших по размеру катионов происходит немного хуже и составляет ~85%, что, в общем, является хорошим показателем, учитывая низкую концентрацию этих ионов в растворе.

Применение морденита для очистки сточных вод от аммонийного азота представляется нецелесообразным, ввиду низкой степени извлечения, что и следовало ожидать исходя из полученных результатов по равновесию и кинетике ионного обмена NH_4^+ на этом цеолите.

На мордените также наблюдается и невысокая сорбция небольших по размеру катионов цветных металлов. Однако для извлечения крупных катионов он может быть успешно использован.

Наиболее плохие результаты были получены при использовании Ca -формы клиноптилолита. Исходя из приведенных данных по равновесию и кинетике ионного обмена $1/2 \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{NH}_4^+$ можно предположить, что такое низкое извлечение обусловлено кинетическими факторами, так как скорость обмена одно-двухвалентных катионов примерно на порядок меньше, чем скорость одновалентных, тогда как коэффициенты раз-

Катионный состав сточных вод

Вид раствора	Содержание катионов, мг/л					
	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Ba^{2+}
Сточная вода	22,8	48,1	15,8	52,1	2,8	3,1

Вид раствора	Содержание катионов, мг/л					
	Sr^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Сточная вода	2,7	2,3	1,3	3,2	3,0	2,7

деления аммония на Са-форме клиноптилолита сравнимы с Na-формой и выше, чем на эрионите и мордените.

Поэтому, исходя из полученных результатов и учитывая отсутствие к настоящему времени крупных месторождений эрионита в СССР, дальнейшие исследования проводились либо на Na-форме клиноптилолита, либо на исходных образцах с преимущественным содержанием Na^+ в качестве обменных катионов.

Изучение влияния катионов сопутствующих металлов на извлечение аммония из сточных вод, состав которых приведен в табл. 60, на клиноптилолите показало, что до 95% извлечения NH_4^+ их присутствие практически не сказывается. При этом происходит почти 100%-ное поглощение крупных катионов Pb^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} , однако катионы меньшего размера извлекаются значительно слабее, чем из модельного раствора, ввиду конкурирующего влияния ионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , присутствующих в реальной сточной воде.

Увеличение размера частиц и скорости течения раствора приводит к некоторому ухудшению процесса извлечения NH_4^+ из сточной воды. Следует отметить, что во всех опытах с оптимальными параметрами минимальный объем сточной воды, пропущенной через клиноптилолит до проскока в фильтрат NH_4^+ , в 150–200 раз превышал объем слоя цеолита. При этом, как видно из таблицы 60, концентрация аммонийного азота в поступающей воде была достаточно высока. Найденная в опытах обменная емкость клиноптилолита при расчете на 100%-ное удаление аммонийного азота из сточной воды составляет 0,5 мг·экв./г (или 7 мг на 1 г сорбента). В опытах с раствором хлористого аммония обменная емкость оказалась значительно выше — до 16,9 мг/г (1,21 мг·экв./г). При добавлении к этому раствору солей двухвалентных металлов обменная емкость клиноптилолита по NH_4^+ незначительно уменьшилась (13,6 мг/г), однако суммарная емкость по NH_4^+ и сопутствующим катионам возросла до 18,3 мг/г.

Исследования по регенерации отработанного клиноптилолита показали, что в результате регенерации 5,0%-ным раствором NaCl до полного уда-

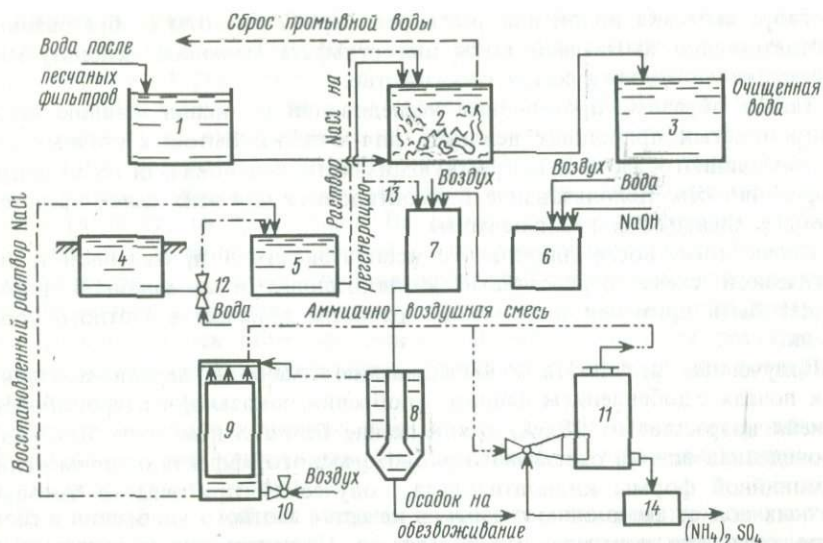


Рис. 35. Технологическая схема очистки сточных вод от аммонийного азота

1 — резервуар с водой после песчаных фильтров; 2 — фильтр, заполненный клиноптилолитом; 3 — контактный резервуар; 4 — бак мокрого хранения NaCl; 5 — резервуар 10%-ного раствора NaCl; 6 — резервуар 10%-ного раствора NaOH; 7 — смеситель; 8 — отстойник; 9 — вентиляционная градирня; 10 — вентилятор; 11 — абсорбер; 12 — эжектор; 13 — отработанный регенерационный раствор; 14 — конденсатор

ления NH_4^+ обменная емкость клиноптилолита восстанавливается полностью. Увеличение концентрации раствора NaCl с 5 до 10% практически не влияет на емкость клиноптилолита. Время регенерации составляет 18–20 ч при скорости течения раствора 4 м/ч. При этом основная масса иона аммония извлекается из клиноптилолита в течение первых трех часов. Концентрация аммонийного азота в отработанном регенерационном растворе после первого часа регенерации составляет 130–570 мг/л, после второго часа — 45–160 мг/л и после третьего — 17–54 мг/л. Данный раствор может быть повторно использован после восстановления. Раствор, пропускавшийся через клиноптилолит в течение последующих 15–17 ч, может быть непосредственно использован на начальных стадиях регенерации. Основываясь на полученных данных, можно рекомендовать вести регенерацию в течение 3–5 ч с последующим восстановлением отработанного раствора путем отдувки аммиака воздухом.

Разработанная технологическая схема опытно-производственной установки для очистки городских сточных вод от аммонийного азота (рис. 35) включает следующие процессы.

1. Очистка сточных вод от аммонийного азота путем фильтрования через фильтры, загруженные клиноптилолитом.

2. Регенерация отработанной загрузки фильтра раствором поваренной соли.

3. Восстановление регенерационного раствора для повторного использования путем отдувки аммиака воздухом из щелочного раствора.

4. Поглощение выделяющегося при восстановлении регенерационного

раствора аммиака водой или раствором серной кислоты с образованием соответственно аммиачной воды или сульфата аммония, используемых в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Таким образом, проведенные исследования по использованию высококремнистых природных цеолитов для очистки бытовых сточных вод от аммонийного азота и сопутствующих катионов показали их высокую эффективность. Использование клиноптилолита для этих целей представляется реальным в ближайшие годы.

Кроме того, после длительного использования в приведенной технологической схеме отработанный клиноптилолит в аммонийной форме может быть применен в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения.

Полученные результаты по выращиванию ячменя на дерново-подзолистых почвах с добавлением данного удобрения показали, что урожайность ячменя возрастает на 38,6%, а содержание белка в нем — на 50% [28]. Проведенная оценка ожидаемого экономического эффекта от применения аммонийной формы клиноптилолита, получаемой при очистке бытовых сточных вод от аммонийного азота, в качестве азотного удобрения в сельском хозяйстве показала, что только по 12 центрально-нечерноземным областям РСФСР он составит примерно 243,6 млн руб./год [35].

СОРБЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СБРОСНЫХ ВОД

Проблема извлечения цветных металлов из сбросных и природных вод имеет важное значение как с точки зрения охраны окружающей среды, так и для дополнительного получения этих металлов, безвозвратно теряемых в настоящее время.

Одним из наиболее эффективных методов извлечения металлов из растворов является метод сорбции их на различных сорбентах. С этой точки зрения значительный интерес представляет изучение возможности использования для этих целей дешевых природных сорбентов, и в частности высококремнистых природных цеолитов.

Как было показано, по своим кинетическим и равновесным параметрам высококремнистые природные цеолиты могут быть использованы для извлечения ионов цветных металлов из растворов сложного состава. Однако с учетом реальных перспектив применения цеолитов в ионообменной технологии опыты по извлечению цветных металлов из сбросных вод проводились только на клиноптилолите.

Была проведена серия опытов по извлечению цветных металлов из модельных растворов и сточных вод электролизного производства на клиноптилолите и десорбции извлеченных металлов.

Для оценки селективности клиноптилолита к ионам цветных металлов при низких содержаниях их в растворе проведен фронтальный анализ ионов свинца, меди, цинка, кадмия, кобальта и никеля из растворов с суммарной концентрацией 0,01 мг·экв./мл. Концентрация каждого элемента составила 0,0016 мг·экв./мл, pH раствора 5.

Раствор пропускать через колонку ($h = 15$ см, $d = 1$ см, объем 15 см³), заполненную 18 г Na-формы клиноптилолита месторождения Сокирица, фракции 0,25–0,5 мм, со скоростью 50 мл/ч.

Анализ полученных данных (рис. 36) показывает, что селективность клиноптилолита к цветным металлам при низком содержании их в растворе возрастает в ряду $Ni < Co < Lп < Cu \ll Pb$, т.е. с увеличением размера сорбируемого катиона. При этом селективность клиноптилолита к иону Pb^{2+} значительно выше, чем к другим катионам цветных металлов. И более того, как показал дальнейший анализ раствора и твердой фазы, весь процесс сорбции цветных металлов на клиноптилолите можно условно разделить на две стадии. На первой стадии происходит сорбция всех цветных металлов, на второй, после реализации обменной емкости клиноптилолита, — только сорбция ионов Pb^{2+} за счет вытеснения ранее сорбированных катионов других цветных металлов. И после достижения равновесия вся обменная емкость на клиноптилолите реализована только за счет свинца, присутствие других цветных металлов в твердой фазе не обнаружено.

Однако основное внимание нами было уделено оценке возможности использования клиноптилолита для извлечения ионов меди и цинка из растворов сложного состава.

Все опыты по сорбции меди и цинка из растворов проводились на NH_4 -форме клиноптилолита, а десорбция осуществлялась раствором NH_4Cl различной концентрации. Это обусловлено следующими причинами: во-первых, хорошими результатами, полученными при сорбции меди и цинка на NH_4 -форме клиноптилолита, во-вторых, тем, что ионы NH_4 могут быть относительно легко удалены из раствора различными способами, что имеет важное значение для повторного использования получаемых Cu - и Zn -содержащих растворов в электролизном производстве, где присутствие других ионов крайне нежелательно.

Сорбция и десорбция меди (рис. 37). Через колонку объемом 25 см³, заполненную 20 г клиноптилолита в NH_4 -форме, пропускался раствор, содержащий 8,95 мг/л Cu^{2+} . Содержание других конкурирующих катионов во всех опытах было постоянным и составляло (мг/л): $Na - 20,87$; $K - 6,50$; $Ca - 4,95$; $Mg - 9,3$; $Fe - 0,3$.

После прохождения 300 колоночных объемов пропускание раствора было прекращено, причем заметного проскока меди не обнаружено. Степень извлечения оставалась практически 100%-ной (рис. 37, а).

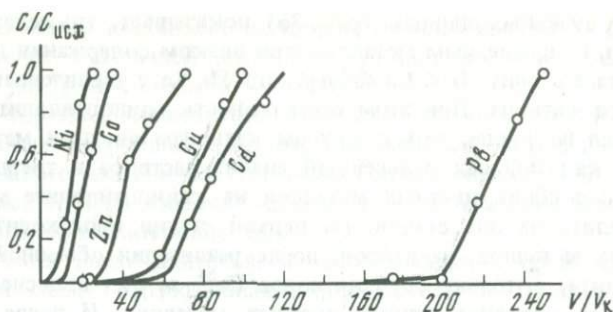
Десорбция меди проводилась путем пропускания через колонку 0,1 М раствора $(NH_4)_2SO_4$ со скоростью 50 мл/ч.

Результаты анализов показали, что основное количество меди, извлеченной из раствора, десорбируется при пропускании тринадцати колоночных объемов раствора десорбции — 60,6%, при валовой десорбции — 63,4%, причем в первой пробе обнаружено 48,5% меди (рис. 37, б).

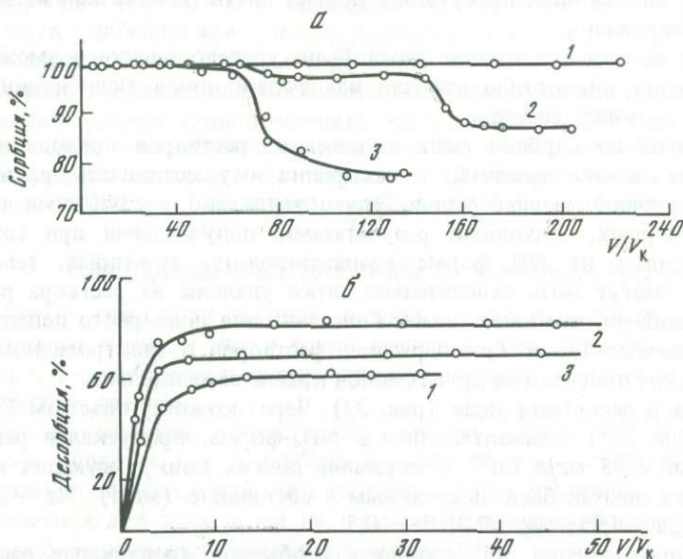
Содержание меди в растворе сорбции составляет 44,8 мг/л. Остальные параметры аналогичны предыдущему опыту.

В этом случае наблюдается проскок меди после пропускания 76,5 колоночных объемов раствора. Всего через колонку с клиноптилолитом в NH_4 -форме пропущено 5085 мл раствора, содержащего 227,6 мг меди. Сорбировано 217,6 мг, или 95,6% (рис. 37, а).

Десорбция сорбированной меди проводилась 0,25 М раствором $(NH_4)_2SO_4$ со скоростью 50 мл/ч. Судя по результатам анализов, как и в предыдущем опыте, максимальное количество меди снимается с кли-



Р и с. 36. Выходные кривые фронтального анализа цветных металлов на клиноптилолите



Р и с. 37. Сорбция и десорбция меди на NH_4 -форме клиноптилолита

а – сорбция в зависимости от концентрации раствора: 1 – 8,95 мг/л Cu^{2+} ; 2 – 44,8 мг/л Cu^{2+} ; 3 – 89,5 мг/л Cu^{2+} ; *б* – зависимость десорбции меди из клиноптилолита от концентрации сульфата аммония: 1 – 0,1 М; 2 – 0,25 М; 3 – 0,5 М

ноптилолита в первой пробе (52,9%), равной двум колоночным объемам раствора десорбции. Десорбция практически прекращается после пропускания 12 колоночных объемов, достигая при этом 82,5%.

После пропускания 66,5 колоночных объемов раствора десорбции извлекалось 84,5% от всей сорбированной меди, т.е. повышение концентрации раствора десорбции увеличило и степень десорбции более чем на 20% по сравнению с использованием 0,1М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (см. рис. 37, б).

Содержание меди в растворе сорбции составляет 89,5 мг/л.

За 38 ч опыта было пропущено 3250 мл раствора, содержащего 292,7 мг меди. Проскок меди появился после пропускания 69 колоночных объемов (см. рис. 37, а). Сорбировалось 89,6% меди.

Десорбция сорбированной меди проводилась 0,5М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ со скоростью 50 мл/ч. Основная масса меди (64,4%) десорбирована с клиноптилолита после пропускания 4 колоночных объемов десорбента; прошедшие через колонку 1700 мл раствора (84 кол. об.) десорбировали 72,6% меди (см. рис. 37, б).

Далее был поставлен опыт, моделирующий процесс очистки сточных вод в системе трех колонок (1–3).

Через систему, состоящую из трех колонок, каждая объемом 15 см³ и содержащая 20 г клиноптилолита в NH_4 -форме, фракции 0,5–2 мм, пропускали модельный раствор, содержащий 100 мг/л меди, со скоростью 80 мл/ч. Раствор, прошедший через первую колонку, подавался на вторую. Каждые 4 ч из первой колонки отбирались последние 5 мл для определения проскока меди. Из второй колонки каждые 2 ч отбиралась средняя проба раствора для выявления проскока. После обнаружения меди во второй колонке первая отключалась для регенерации клиноптилолита. Исходный раствор подавался на вторую колонку, а раствор, прошедший вторую колонку, подавался на третью. Пробы отбирались так же, как и при работе первой и второй колонок.

Клиноптилолит в первой колонке регенерировался пропусканием 0,5М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

После появления проскока меди в растворе, прошедшем через третью колонку, отключалась вторая с последующей регенерацией в ней клиноптилолита, а раствор с третьей колонки подавался на первую. После выявления меди в растворе, прошедшем через первую колонку, отключалась для регенерации третья, а исходный раствор подавался вновь на первую колонку и т.д.

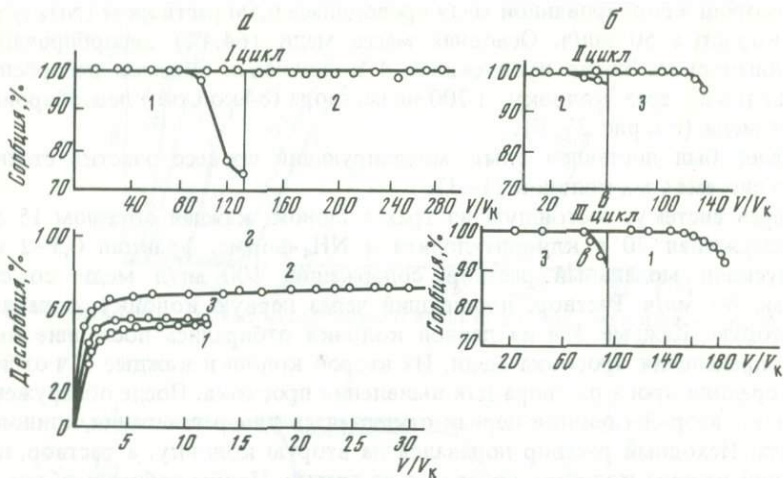
Результаты опыта, представленные на рис. 38, показывают, что в первом (I) цикле после пропускания через первую колонку 1950 мл раствора (или 130 колоночных объемов) из содержащихся в них 195,7 мг меди сорбировалось 181,9 мг, или 93,4%; через клиноптилолит второй колонки было пропущено 1810 мг (120,7 кол. об.); в растворе, прошедшем через колонку, обнаружено всего 0,87 мг меди; сорбировано 180,1 мг, или 99,5%, меди.

Во втором (II) цикле через вторую колонку было пропущено 1440 мл раствора сорбции (96,2 кол.об.), сорбировалось 121,1 мг меди, или 83,9%. На третью колонку было подано 830 мл (55,3 кол.об.) раствора, содержащего 83 мг меди. Найдено, что сорбировалось 63,0 мг, или 75,9%, меди.

Через третью колонку (III цикл) было пропущено 1410 мл (94,3 кол.об.) раствора сорбции с содержанием меди 141,4 мг. В растворе, прошедшем через колонку, обнаружено 40 мг меди, так как сорбировалось 101,4 мг или 71,69%. Из поданного на регенерированную первую колонку раствора сорбция составила 87,7% меди.

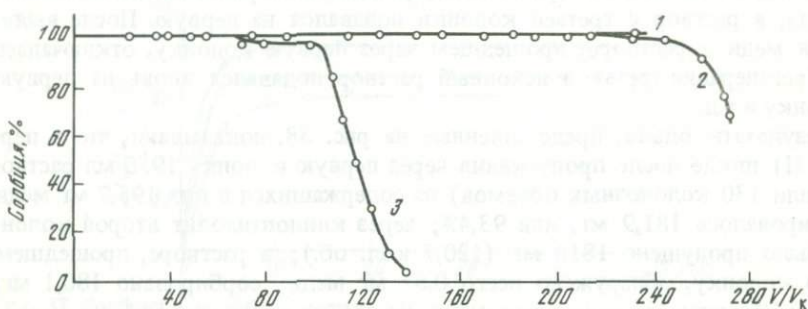
Медь, сорбированная на колонках, десорбировалась 0,25 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который пропускался со скоростью 25 мл/ч.

Найдено, что медь, сорбированная клиноптилолитом первой колонки, после пропускания 705 мл, или 47 колоночных объемов, раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ элюировалась на 59%; со второй колонки – на 72,7%; с третьей – на 59% (рис. 38, г).



Р и с. 38. Сорбция (а, б, в) и десорбция (г) меди на NH₄-форме клиноптилолита при двухступенчатом процессе

а — колонки 1 и 2; б — колонки 2 и 3; в — колонки 3 и 1; г — десорбция меди из клиноптилолита 0,25 M раствором (NH₄)₂SO₄: 1 — с 1-й колонки; 2 — со 2-й колонки; 3 — с 3-й колонки



Р и с. 39. Сорбция цинка на NH₄-форме клиноптилолита в зависимости от концентрации раствора

1 — 11 мг/л; 2 — 46 мг/л; 3 — 105 мг/л

Однако, несмотря на то что десорбция меди составляет всего 60–70%, вероятно, ввиду образования аммиакатов меди в твердой фазе повторная сорбция на регенерированном клиноптилолите дает такие же результаты, как и на NH₄-форме. Причем примененный метод двухступенчатой сорбции является весьма эффективным.

Сорбция и десорбция цинка. Все параметры проведения процесса, а также содержания в растворе конкурирующих катионов такие же, как и в опытах по сорбции и десорбции меди.

Концентрация цинка в растворе сорбции — 11 мг/л. За 92 ч опыта через колонку с клиноптилолитом пропущено 7420 мл (295,5 кол. об.) раствора, содержащего 81,7 мг цинка. Проскока цинка в растворе не обнаружено, т.е. извлечение цинка является 100%-ным (рис. 39).

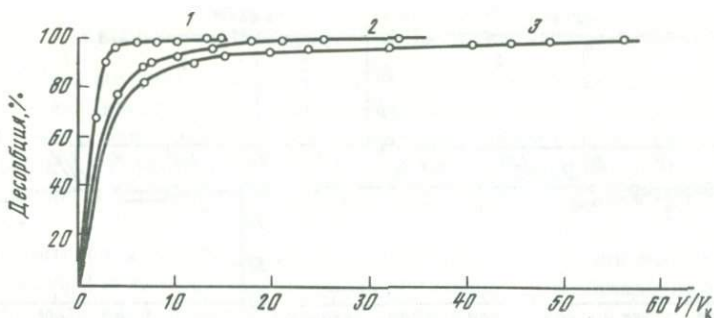


Рис. 40. Зависимость десорбции цинка из клиноптилолита 0,25 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от скорости течения раствора десорбции
1 — 25 мл/ч; 2 — 50 мл/ч; 3 — 100 мл/ч

Сорбированный цинк десорбировался 0,25 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ со скоростью 25 мл/ч. После пропускания шести объемов десорбента было извлечено 98,4% цинка, сорбированного клиноптилолитом. Весь цинк был десорбирован после пропускания 13 колоночных объемов (рис. 40).

Концентрация цинка в растворе сорбции — 46 мг/л; через колонку с клиноптилолитом NH_4 -форме пропущено 7420 мл, или 292 колоночных объема, содержащих 343,1 мг Zn. При этом проскок цинка в раствор, прошедший через колонку, обнаруживается только по прохождении 231 кол.об., через 200 ч здесь сорбция снижается до 98,9%, а после прохождения 292 кол.об., к моменту прекращения пропускания извлечение цинка, снижается до 78,3% (см. рис. 39).

Извлеченный из раствора цинк десорбировался 0,25 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, проходящим через колонку со скоростью 50 мл/ч.

В этом случае также наблюдается 100%-ная десорбция, причем в первых трех колоночных объемах обнаружено 62,1% извлеченного цинка, в 18 колоночных объемах — 99,3% (см. рис. 40).

Концентрация цинка — 105 мг/л. Пропущено 5470 мл раствора, содержащего 573,9 мг Zn. При данной концентрации цинка в растворе проскок наблюдается значительно раньше — после 65 колоночных объемов, а после пропускания 117 кол.об. извлечение цинка составило 74% (см. рис. 39).

Десорбция цинка велась 0,25 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ со скоростью 100 мл/ч. После пропускания 1415 мл раствора десорбции в раствор перешло 90,70% Zn (365,9 мг) (см. рис. 40).

Далее, по аналогии с сорбцией меди изучалась сорбция цинка на клиноптилолите в NH_4 -форме в системе трех колонок. Все условия опыта идентичны описанным. Но опыт был несколько продолжен — после обнаружения проскока цинка в растворе, прошедшем через первую колонку, элюат подается на регенерированную вторую колонку.

Результаты опыта, представленные на рис. 41, показывают, что клиноптилолитом первой колонки сорбировано 130,7 мг цинка, или 98,2% исходного содержания цинка в растворе (133 мг), второй колонки — 83,64 мг, или 97,4% (пропущено 85,9 мг Zn), а третьей колонки — 237,5 мг — 88,6%. Регенерированным клиноптилолитом первой колонки сорбировано 80,7% исходного Zn (151,4 мг из 188,3).

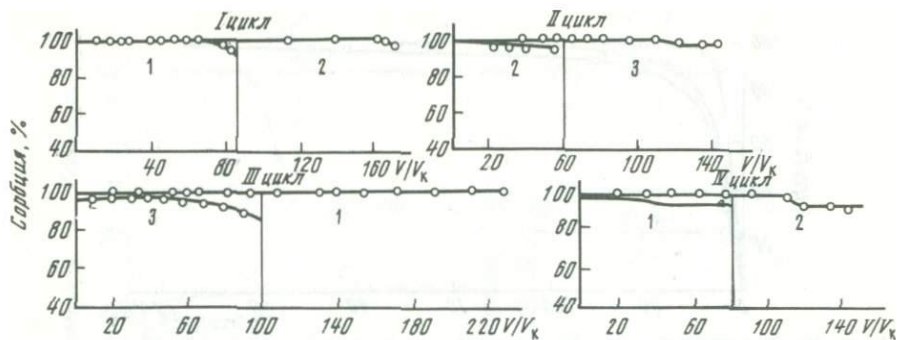


Рис. 41. Сорбция цинка на NH_4 -форме клиноптилолита при двухступенчатом процессе

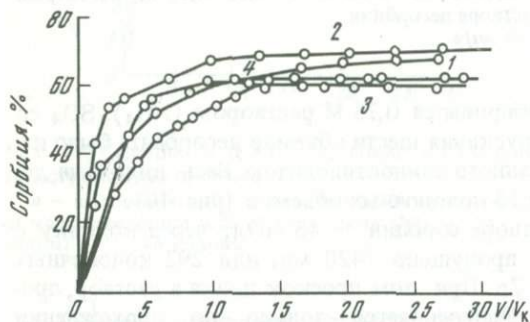


Рис. 42. Десорбция цинка из клиноптилолита 0,25 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

1 — с 1-й колонки; 2 — со 2-й колонки; 3 — с 3-й колонки; 4 — с 1-й колонки 0,5 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Десорбция цинка, извлеченного из раствора, проводилась путем пропускания 0,25 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ через колонку со скоростью 50 мл/ч. Окончание десорбции контролировалось качественной реакцией на Zn (с ДДК-Na). Цинк вторично десорбировался с первой колонки 0,5 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, проходящим со скоростью 25 мл/ч.

Результаты опыта свидетельствуют, что с клиноптилолита первой колонки десорбировано 64,5% извлеченного Zn (84,3 мг); со второй колонки — 71,6% (59,9 мг из 83,6 извлеченного); с третьей колонки — 154,0 мг из 237,5 или 64,9%; вторично с первой колонки десорбировано 68,2% (103,2 мг, или 151,4 мг сорбированного Zn) (рис. 42).

Проведенные исследования показали эффективность использования природных цеолитов для извлечения цветных металлов из сбросных вод предприятий цветной металлургии, металлообработки, а также из рудничных и подземных вод. При этом низкая себестоимость природных цеолитов позволяет ставить вопрос об их использовании в сорбционных процессах как с регенерацией, так и без регенерации с последующим использованием цеолитов в качестве флюса или цементного сырья.

Селективность природных цеолитов к цветным металлам определяет дополнительный положительный эффект при использовании их в качестве фильтрующих материалов при водоподготовке. При этом наблюдается одновременная сорбция цветных металлов с последующей самоочисткой цеолитовых фильтров, обеспечиваемой периодичностью поступления загрязнений.

ОБ ИОНООБМЕННОЙ ПРИРОДЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КЛИНОПТИЛОЛИТА.

За последние годы накоплен большой фактический материал по биологической активности природного клиноптилолита в процессах развития растений и животных [28, 48]. Положительный эффект от использования клиноптилолита в растениеводстве и животноводстве стимулировал резкое расширение работ по использованию природных цеолитов в сельском хозяйстве.

Сравнительная характеристика клиноптилолита из различных месторождений в туфогенно-осадочных породах показывает, что составы пирокластического материала, подвергшегося цеолитизации, близки в различных районах. Основными реликтовыми минералами являются кварц, полевые шпаты, хлоритизированный биотит, магнетит, пирит и гидроксиды железа и марганца. Могут присутствовать значительные количества монтмориллонита и кальцита, а также некоторые другие цеолиты, в первую очередь морденит. Высокие содержания клиноптилолита в туфах (50–90 мас. %) позволяют использовать их в сельском хозяйстве без предварительного обогащения. Таким образом, клиноптилолит является основным минералом, определяющим сорбционные свойства цеолитовых туфов, в то время как главные реликтовые минералы (кварц, полевые шпаты) являются инертными примесями. Основная масса подвижных микроэлементов связана с гидроксидами железа и марганца.

Как было показано, клиноптилолит является ионообменником, обладающим резкой селективностью к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и цветных металлов, а также к иону аммония. Адсорбция газов клиноптилолитом в гидратированной форме не происходит. Это позволяет сделать вывод об ионообменном механизме биологической активности клиноптилолита.

Рассмотрим сначала вопрос о влиянии клиноптилолита на свойства почв. Клиноптилолитовые туфы имеют обменную емкость около 2 мг экв/г и содержание цеолитной воды около 15 мас. %. Общая влагоемкость за счет вторичной пористости пород достигает 45 мас. % Поэтому внесение клиноптилолита в почву существенно увеличивает ее обменную емкость и влагоемкость, что особенно важно для низкоурожайных дерново-подзолистых, супесчаных и песчаных почв. Кинетические особенности ионного обмена на клиноптилолите указывают на весьма высокие скорости и обратимость обменных реакций, выгодно отличающиеся от кинетики ионного обмена на глинистых минералах, определяющих, как правило, обменную емкость почв. Важной отличительной особенностью ионного обмена на клиноптилолите является резкая селективность к таким крупным катионам, как K^+ и NH_4^+ , являющимся основными действующими веществами минеральных удобрений. Высокая селективность клиноптилолита к этим веществам определяет постепенный их переход в почву, задерживает вынос грунтовыми и дождевыми водами и увеличивает длительность действия удобрений [28].

Высокая обменная емкость, селективность к ионам калия и аммония, а также высокие скорости обменных реакций позволяют рассматривать клиноптилолит как катионную составляющую искусственных почв. При этом желательное предварительное насыщение клиноптилолита компонентами пи-

Влияние количества и степени измельчения клиноптилолита на урожайность ячменя (вегетационный опыт)

Фракция, мм	Количество, г/сосуд ¹	Вес зерна, г/сосуд	Содержание белка, %	Повышение урожайности, %	Вынос белка с урожаем, г/сосуд
От 3 до 1	600	12,22	9,46	130,5	1,15
	300	11,50	9,78	122,8	1,12
	60	10,76	10,62	114,9	1,14
	30	10,50	12,52	122,2	1,30
От 1 до 0,5	600	13,33	9,83	142,0	1,31
	300	11,54	10,43	123,2	1,20
	60	10,93	11,00	116,8	1,20
	30	10,50	12,17	112,8	1,28
От 0,5 до 0,25	600	12,70	10,83	135,6	1,37
	300	12,83	10,04	137,0	1,29
	60	11,32	10,85	120,9	1,23
	30	9,64	12,34	103,0	1,19
Менее 0,25	600	12,67	9,96	135,3	1,26
	300	10,97	11,72	117,2	1,29
	60	10,62	11,38	113,4	1,19
	30	9,28	11,21	99,1	0,93
Контроль		9,36	11,77	100,0	1,10

¹ Один сосуд содержит 6 кг почвы.

тательных веществ, в частности для этих целей может быть использована калий-аммонийная форма клиноптилолита. Установленная опытным путем высокая биологическая активность аммонийной формы, выраженная в значительном повышении урожайности и содержания белка в зерне, позволяет рассматривать клиноптилолит в аммонийной или калий-аммонийной форме как весьма эффективное удобрение длительного действия, которое может быть получено попутно при очистке бытовых и сельскохозяйственных стоков от аммонийного азота [35].

Адсорбированная вторичными порами вода является действенным резервом почвенной влаги, так как при нормальных условиях может участвовать только в обменных реакциях и не будет испаряться или перемещаться в нижние горизонты за счет фильтрации. Этот эффект особенно важен для песчаных почв с пониженной влагоемкостью.

Значительное сродство клиноптилолита к протону, выраженное в нейтрализации кислых растворов и кислых почв, также представляет значительный интерес, так как путем внесения клиноптилолита можно добиться не только повышения эффективности действия удобрений, но и понижения кислотности почв, что особенно важно для кислых дерново-подзолистых почв, требующих известкования. Кроме того, путем внесения в почву клиноптилолита вместе с кислотными удобрениями можно уменьшить неблагоприятный эффект подкисления почв. Сохранение нейтрализующего дейст-

Влияние катионной формы клиноптилолита на урожайность ячменя (вегетационный опыт) *

Катионная форма	Количество, г/сосуд	Вес зерна, г/сосуд	Содержание белка, %	Повышение урожайности, %	Вынос белка с урожаем, г/сосуд
Na ⁺	300	9,68	11,54	103,4	1,12
	60	10,18	10,62	108,8	1,08
	30	10,30	9,78	110,0	1,01
Ca ⁺⁺	300	10,23	11,77	109,3	1,20
	60	11,40	9,89	121,8	1,13
	30	10,79	11,43	115,3	1,23
K ⁺	300	10,94	11,05	116,9	1,21
	60	11,01	10,09	117,6	1,11
	30	10,60	11,85	111,3	1,25
NH ₄ ⁺	300	10,10	18,35	107,9	1,85
	60	12,97	17,61	138,6	2,28
	30	12,47	16,31	133,2	2,03
Контроль		9,36	11,74	100,0	1,10

* Фракция цеолита от 2 до 1 мм.

вия клиноптилолита по второму и последующим годам может быть объяснено переходом протона из обменной катионной позиции в кислородную матрицу с образованием гидроксильных групп, не участвующих в обмене [21].

Влияние клиноптилолита на урожайность зерновых культур иллюстрируют данные вегетационных опытов по выращиванию ячменя на дерново-подзолистых почвах [28].

Результаты исследования показали, что внесение в почву клиноптилолита оказывает значительное влияние на характер развития растений в различные периоды роста и урожайность. Установлено, что объем зеленой массы и урожайность зависят как от количества вносимого клиноптилолита, так и от его фракций (табл. 61). При этом наблюдаются увеличение веса зеленой массы растений и повышение урожайности в первом приближении пропорционально количеству внесенного клиноптилолита. Эта закономерность наиболее отчетливо проявляется для крупных фракций (больше 1 мм). Для мелких фракций (меньше 1 мм) характерно значительное общее повышение урожайности при более слабой ее зависимости от количества клиноптилолита, что позволяет рассматривать наиболее предпочтительной эту фракцию, вносимую в количестве 5–10 г на 1 кг почвы.

Оценка зависимости урожайности от катионной формы клиноптилолита была проведена на материале фракции от 2 до 1 мм в натриевой, калиевой, кальциевой и аммонийной формах (табл. 62). Катионная форма оказывает значительное влияние на количество зеленой массы и урожайность, наибольшее их возрастание наблюдается при аммонийной и калиевой формах; кальциевая также существенно повышает урожайность; что касается натриевой формы, то она в этой фракции меньше других влияет на урожайность.

Влияние количества и степени измельчения клиноптилолита на актуальную кислотность почвы

Фракция, мм	Количество, г/сосуд	pH	Фракция, мм	Количество, г/сосуд	pH
От 3 до 1	600	7,32	От 0,5 до 0,25	600	7,45
	300	7,12		300	7,10
	60	6,40		60	6,42
	30	6,00		30	6,20
От 1 до 0,5	600	7,17	Контроль	—	6,10
	300	7,03			
	60	6,61			
	30	6,40			

Внесение в почву клиноптилолита оказывает значительное влияние на ее кислотность. По данным вегетационного опыта, pH водных вытяжек значительно повышается при внесении в почву клиноптилолита (табл. 63). Кислотность ее уменьшается с возрастанием количества клиноптилолита, и при содержании цеолита 300 г/сосуд почва становится нейтральной. Таким образом, внесение в кислые дерново-подзолистые почвы клиноптилолитовых туфов дает эффект, аналогичный получаемому от известкования.

Применение клиноптилолита не только увеличивает урожайность, но и улучшает всхожесть семян и повышает устойчивость растений к заболеланиям, в частности к такому типичному для ячменя, как мучнистая роса. Качество зерна при внесении клиноптилолита существенно не изменяется. Исключение составляет аммонийная форма, при использовании которой содержание белка в зерне значительно увеличивается.

Наши данные о влиянии молотых клиноптилолитовых туфов на урожайность зерновых культур показали, что внесение клиноптилолита в дерново-подзолистые почвы позволяет намного повысить урожайность ячменя. Это явление может быть связано с увеличением эффективности действия удобрений в результате длительного удержания полезных компонентов и воды в почве, а также нейтрализации кислых почв.

Резкое сродство клиноптилолита к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и цветных металлов определяет защитные свойства клиноптилолита, выраженные в выводе токсичных металлов из пищевых цепей [28]. Клинноптилолит оказывает существенное влияние на распределение микроэлементов в системе почва—растение, резко снижая содержание токсичных металлов в зеленой массе и зерне. При этом длительность защитного действия клиноптилолита определяется явлением самоочистки, обусловленным периодичностью поступления загрязнений [20]. Особое значение это свойство клиноптилолита приобретает при использовании в растениеводстве компостов, поливных вод и удобрений, зараженных токсичными веществами.

Данные по нетоксичности клиноптилолита в весьма высоких выдерживаемых дозах (до 8 г/кг) и положительному влиянию на развитие животных при добавлении в корма указывают на значительную биологическую

Влияние добавок клиноптилолита* на продуктивность свиней

Количество цеолита, г/кг	Кормодин	Валовой привес, кг	Среднесуточный привес, г	Повышение продуктивности, %
0,5	670	405	621	101
1,3	720	463	661	107
1,5	673	490	729	118
2,0	720	436	606	99
Контроль	720	443	615	100

* Фракция цеолита меньше 2 мм.

активность клиноптилолита в процессах пищеварения [28]. Повышение усвояемости кормов в присутствии клиноптилолита может быть связано с внесением в легкоусвояемой подвижной форме калия, кальция и некоторых микрокомпонентов, с буферным эффектом клиноптилолита, стабилизирующим кислотность желудочного сока и содержание аммонийного азота, а также поглощением и выносом из организма токсичных продуктов пищеварения и токсичных веществ, вносимых с кормами. Особое значение этот эффект может иметь при скармливании жидких пищевых отходов, загрязненных токсичными веществами.

Опыты по использованию молотых цеолитовых туфов в качестве добавок в жидкие кормовые смеси для свиней показали, что при добавлении цеолита в количестве 1–1,5 г на 1 кг живого веса наблюдается существенное увеличение среднесуточного привеса (табл. 64).

При использовании молотых клиноптилолитовых туфов в качестве минеральной подкормки вместе с клиноптилолитом вносят в корм в легкоусвояемой подвижной форме такие важные минеральные вещества, как кальций, калий и натрий, а также некоторые микроэлементы. КлинOPTИЛОЛИТ оказывает также положительное влияние на процесс пищеварения и повышает усвояемость кормов. Количество клиноптилолита, вносимого в качестве минеральной добавки к кормам, может составлять от 5 до 20%.

При использовании природных цеолитов в качестве добавок к кормам необходимо учитывать состав обменных катионов цеолита. Высокая селективность клиноптилолита к иону аммония позволяет значительно повысить дозу аммонийного азота в кормовых смесях. Кроме того, аммонийная форма клиноптилолита может быть использована в качестве аммонизированной кормовой добавки в животноводстве.

Наряду с положительным эффектом использования клиноптилолитовых кормовых добавок клиноптилолит в дегидратированной форме может быть с успехом применен в животноводческих хозяйствах в качестве дезодоранта, поглощающего из атмосферы сернистый газ, сероводород, аммиак и другие газообразные продукты. Очевидна также возможность использования клиноптилолита для очистки сбросных вод животноводческих хозяйств от аммонийного азота. Особое значение эти области применения клиноптилолита приобретают для крупных животноводческих комплексов.

Загрязнение окружающей среды промышленными отходами приводит

к накоплению целого ряда токсичных веществ в зеленой массе и зерне растений и попаданию их этим путем в пищевые цепи человека. В первую очередь это относится к радиоактивным долгоживущим изотопам ^{137}Cs , ^{90}Sr , а также высокотоксичным металлам, таким, как Cd, Zn, Pb, Hg и др. В связи с рекомендациями по использованию молотых цеолитизированных туфов в растениеводстве важное значение приобретает изучение распределения катионов перечисленных металлов между почвами при внесении в них клиноптилолита и в растениях с целью оценки защитных свойств клиноптилолита.

Использование бытовых и промышленных стоков и илов очистных сооружений в сельскохозяйственном производстве для полива и изготовления компостов может приводить к попаданию токсичных металлов (свинца, цинка, кадмия, ртути, а также долгоживущих радиоактивных изотопов) в пищевые цепи скота.

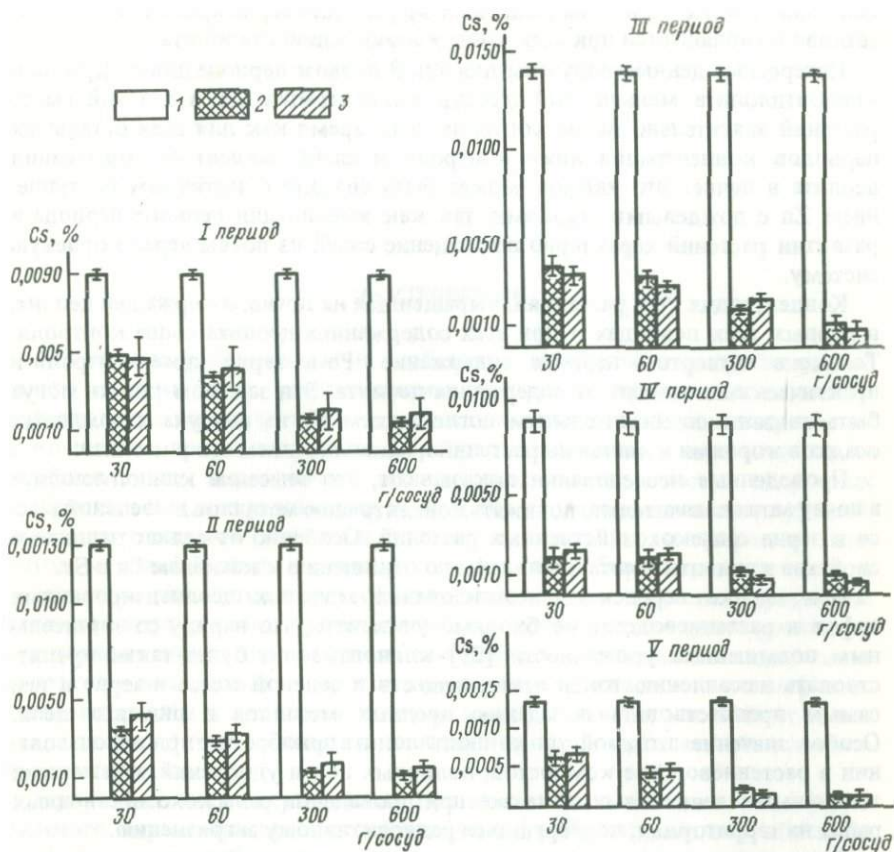
Высокая селективность природных высококремнистых цеолитов к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов позволяет значительно снизить содержание токсичных металлов в зеленой массе и плодах сельскохозяйственных растений при внесении в почву молотых цеолитовых туфов.

Специально проведенные исследования показали, что за счет сорбции на клиноптилолите можно значительно понизить содержание цезия, стронция, кадмия и цинка в зерне. На примере ячменя подробно рассмотрен характер распределения металлов на всех стадиях развития растений, от выхода в трубку до урожая.

Были проведены вегетационные опыты по выращиванию ячменя на дерново-подзолистых почвах, зараженных солями тяжелых металлов, с добавлением молотых цеолитизированных туфов месторождений Дзегви и Ай-Даг. Опыты проводились в сосудах Мичерлиха емкостью на 6 кг почвы. В почву вместе со стандартными удобрениями дополнительно вводили микроэлементы в виде нитратов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3 из расчета нитрата металла 0,1 мг · экв/кг почвы.

Было отмечено, что введение солей тяжелых металлов, а также солей, содержащих Sr и Cs, не имело отрицательного эффекта на развитие растений. В различные периоды роста растений: в фазе выхода в трубку — I период, фазе кущения — II период, фазе цветения — III период, фазе созревания — IV период, в зерне — V период, было изучено распределение микроэлементов между почвой, клиноптилолитом и растениями. Срезанные растения высушивались и после тонкого помола озолялись в муфельных печах. Зола анализировалась на микрокомпоненты методами фотометрии пламени и атомной абсорбции.

Вегетационные опыты показали, что для всех периодов содержание Cs в растениях, выращенных на почвах с добавками клиноптилолита, было значительно ниже контроля (рис. 43). Данные по зависимости содержания Cs в растениях и зерне от количества клиноптилолита, вносимого в почву, показывают, что в интервале содержаний от 30 до 300 г/сосуд происходит значительное понижение содержания Cs, в то время как дальнейшее увеличение содержания клиноптилолита существенно не влияет на содержание Cs в растениях. Таким образом, оптимальным содержанием цеолита является около 300 г/сосуд. Защитный эффект проявлен во всех периодах



Р и с. 43. Зависимость содержания цезия в зеленой массе и зерне от количества клиноптилолита, вносимого в почву

1 — контроль; 2 — Дзегви; 3 — Ай-Даг

развития растений и более значителен для клиноптилолита с месторождения Дзегви.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для поведения Sr. Так же как и для Cs, для Sr при всех значениях содержания клиноптилолита концентрация его в почве ниже контроля. При этом увеличение содержания клиноптилолита более 60 г/сосуд не оказывает существенного влияния на концентрацию Sr, что позволяет оценить оптимальное содержание цеолита около 100 г/сосуд. При этом защитный эффект более отчетливо выражен для ранних периодов развития растений и практически одинаков для клиноптилолита с месторождений Дзегви и Ай-Даг.

В поведении Cd наблюдается существенная особенность, выраженная в том, что при низких содержаниях клиноптилолита в почве (меньше 60–100 г/сосуд) концентрация Cd в растениях для всех периодов несколько превышает контроль. Однако при более высоких содержаниях цеолита концентрация Cd опускается значительно ниже контроля. В качестве оптимального можно рекомендовать содержание клиноптилолита в

200–300 г/сосуд. При этом защитный эффект для зерна проявлен более отчетливо и наблюдается при всех содержаниях клиноптилолита.

Интересные данные получены для Zn. В первом периоде для содержаний клиноптилолита меньше 600 г/сосуд концентрация Zn в зеленой массе растений значительно выше контроля, в то время как для всех остальных периодов концентрация ниже контроля и слабо зависит от содержания цеолита в почве. Это явление может быть связано с частичным поступлением Zn с дождевыми осадками, так как именно для первого периода в развитии растений характерно поглощение солей из почвы через корневую систему.

Концентрация Pb в растениях, выращенных на почве, содержащей цеолит, в первых трех периодах и при всех содержаниях цеолита выше контроля. Только в четвертом периоде содержание Pb в зерне ниже контроля и практически не зависит от содержания цеолита. Эти закономерности могут быть связаны со значительным поглощением Pb из воздуха и дождевых осадков корнями и листьями растений и накоплением его в цеолите.

Проведенные исследования показывают, что внесение клиноптилолита в почву может значительно понижать концентрацию металлов в зеленой массе и зерне сельскохозяйственных растений. Особенно отчетливо защитные свойства клиноптилолита проявлены по отношению к катионам Cs и Sr.

При оценке перспектив использования молодых цеолитизированных туфов в растениеводстве необходимо учитывать, что наряду со значительным повышением урожайности [29] клиноптилолит будет также препятствовать накоплению токсических веществ в зеленой массе и зерне и тем самым препятствовать попаданию вредных металлов в пищевые цепи. Особое значение это свойство клиноптилолита приобретает при использовании в растениеводстве компостов, поливных вод и удобрений, зараженных токсичными веществами, а также при проведении сельскохозяйственных работ на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению.

Значительное сродство клиноптилолита к крупным катионам позволяет ставить вопрос о концентрировании металлов из биологических материалов (плазма крови, моча) в аналитических целях. Кроме того, молекулярно-ситовые свойства клиноптилолита могут найти применение для очистки крови от токсичных веществ с целью ее повторного использования и в аппаратах искусственного жизнеобеспечения.

Таким образом, проведенные исследования указывают на значительную активность клиноптилолита в целом ряде биологических процессов, обусловленную уникальными ионообменными и адсорбционными свойствами этого цеолита. Значительные запасы высококачественного цеолитового сырья позволяют ставить вопрос о широком использовании клиноптилолита в растениеводстве для повышения эффективности действия удобрений и нейтрализации кислых почв в животноводстве в качестве кормовой добавки и дезодоранта, а также для решения ряда медико-биологических проблем. Особое значение использование клиноптилолита приобретает в связи с экологическими проблемами, так как использование этого цеолита открывает широкие возможности для вывода токсичных веществ из пищевых цепей человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обострение региональных и глобальных экологических проблем, связанное с постоянным ростом промышленного и сельскохозяйственного производства, определяет всевозрастающую роль ионообменных процессов в комплексе природоохранных мероприятий. В связи с огромными масштабами таких мероприятий, как водоподготовка, очистка оборотных и сбросных вод, рекультивация земель, кондиционирование низкоурожайных и загрязненных почв и т.д., только за счет дешевых природных цеолитов можно обеспечить всевозрастающие потребности промышленности и сельского хозяйства в ионообменных материалах. Дешевые природные цеолиты могут широко применяться в процессах, не предусматривающих регенерацию ионита. Возможность одноразового использования природных цеолитов с последующим захоронением или применением в качестве флюса, стройматериалов и др. обеспечивает их широкое применение в таких областях, где синтетические цеолиты не могут быть использованы по экономическим причинам.

Природные высококремнистые цеолиты являются новым типом минерального сырья многоцелевого использования. Уникальные ионообменные свойства, низкая себестоимость и практически неограниченные запасы определяют значительно более широкие возможности их применения в народном хозяйстве по сравнению с синтетическими цеолитами.

Систематическое изучение ионообменных свойств природных высококремнистых цеолитов позволило наметить следующие основные области их использования в качестве ионитов: 1) дезактивация малоактивных оборотных и сбросных вод, а также питьевой воды и жидких пищевых продуктов; 2) очистка оборотных и сбросных вод от аммонийного азота; 3) очистка оборотных и сбросных вод от цветных металлов; 4) концентрирование и разделение редких щелочных металлов в технологических и аналитических целях; 5) цеолитизация низкоурожайных и загрязненных почв; 6) цеолитовые почвенные субстраты; 7) цеолитовые кормовые добавки; 8) цеолитовая составляющая композиционных ионообменных материалов.

Необходимо также учитывать широкие возможности одновременного многоцелевого использования природных цеолитов в качестве не только ионита, но и адсорбента и фильтрующего материала в различных технологических процессах и природоохранных мероприятиях. Особое значение использование природных цеолитов приобретает при решении природоохранных задач, связанных с атомной энергетикой.

Многоуровневое строение цеолитизированных туфов, выраженное

в полимодальном распределении размеров микрокристаллитов и вторичной пористости наряду с видом цеолита, определяет индивидуальность технологических свойств цеолитовых пород из различных месторождений. Динамическая обменная емкость определяется не только валовым содержанием цеолита в породе, но и содержанием микрокристаллитов, слагающих межжеодовое пространство, в то время как относительно крупные кристаллы цеолитов в жеодах по кинетическим причинам практически не участвуют в обменных реакциях.

Различная подвижность обменных катионов в кристаллической структуре цеолитов определяет существенное влияние природного катионного состава цеолитовых пород на технологические свойства этих пород. Для использования в качестве ионитов предпочтительными являются природные цеолиты, имеющие существенно натриевую катионную специфику; это необходимо учитывать при определении предпочтительных областей использования цеолитовых пород конкретных месторождений. Кроме того, эффективным является модифицирование природных цеолитов путем перевода их в натриевую или аммонийную форму. Модифицированные цеолиты характеризуются существенно лучшими кинетическими параметрами, чем исходные породы. Этот эффект связан не только с изменением катионного состава, но и с "раскачкой" активных центров обмена.

Приведенные результаты систематического исследования ионообменных свойств природных высококремнистых цеолитов, а также конкретные примеры их использования в промышленности, сельском хозяйстве и при проведении природоохранных мероприятий позволяют ставить вопрос о необходимости создания на базе выявленных месторождений крупных промышленных предприятий по добыче и переработке цеолитовых туфов. При этом необходимо подчеркнуть, что совершенствование методов подготовки, глубокого обогащения, гранулирования и модифицирования цеолитовых туфов будет способствовать расширению областей применения природных цеолитов в качестве ионитов и адсорбентов.

Скорейшее промышленное освоение природных цеолитов приобретает особое значение в связи с обострением экологических проблем. Большой круг задач по защите почв, водоемов и воздушного пространства от техногенных загрязнений может быть решен за счет использования природных цеолитов. Цеолитная технология может явиться основой комплекса природоохранных мероприятий для крупных городов, промышленных центров и сельскохозяйственных территорий, а также для зон, примыкающих к АЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 778 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 80 с.
3. Голубев В.С., Гарибьянц А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968. 191 с.
4. Гривкова А.И., Зайцев Б.А. Изучение равновесия обмена одновалентных ионов на синтетическом мордените // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47, № 4. С. 952–955.
5. Грисбах Д. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 339 с.
6. Дубинин М.М., Ложкова И.С., Опуштайс Б.А. Особенности адсорбционных свойств клиноптилолита // Клиноптилолит. Тбилиси: Мещниереба, 1977. С. 5–11.
7. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. 158 с.
8. Зайцев Б.Г., Кулаков С.И., Челищев Н.Ф. и др. Использование клиноптилолита для очистки малоактивных вод АЭС // Waste management research abstracts. Vienna: JAEA, 1984. N 15. P. 294.
9. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
10. Кравцова Н.В., Соколова Е.В., Стерина Р.М. Очистка сточных вод от соединений азота. М.: НИИТЭХИМ, 1977. 55 с.
11. Михайлов А.С., Шитовкин Н.Т., Аблямитов П.О., Буров А.И. Природные цеолиты Закавказья и перспективы их использования. М.: ВИЭМС, 1981. 39 с.
12. Никашина В.А., Заборская Е.Ю. Равновесные и кинетические характеристики клиноптилолита при селективном извлечении ионов из водных растворов // Клиноптилолит. Тбилиси: Мещниереба, 1977. С. 109–112.
13. Плаченев Т.Г., Себалло А.А., Рыбкина Л.А. Исследование пористой структуры и адсорбционно-десорбционных свойств природных цеолитов по парам воды // Там же. С. 102–108.
14. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 364 с.
15. Природные цеолиты // Тр. Сов.-Болг. симпоз. по исслед. физ.-хим. свойств природ. цеолитов. Тбилиси: Мещниереба, 1979. 333 с.
16. Природные цеолиты / Под ред. А.Г. Косовской. М.: Наука, 1980. 224 с.
17. Рачинский В.В., Салдадзе К.М. Теория и практика ионного обмена. М.: Наука, 1968. 210 с.
18. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.
19. Толмачев А.М. Исследование цеолитов как селективных ионообменников для разделения смесей близких по свойствам веществ и изотопов // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1978. Т. 10. С. 134–191.
20. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов // Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45–63.
21. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 202 с.
22. Челищев Н.Ф. О различной подвижности атомов в минералах при ионном обмене // Геохимия. 1986. № 3. С. 398–402.
23. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит: Обзор. Сер. IV. М.: ВИЭМС, 1974. 40 с.
24. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф. Кинетика ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на природном клиноптилолите // Геохимия. 1976. № 12. С. 1805–1813.
25. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф. Ионообменные свойства природного морденита // Докл. АН СССР, 1977. Т. 232, № 3. С. 649–652.
26. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф. Ионный обмен на природном мордените // Геохимия. 1978. № 11. С. 1661–1669.
27. Челищев Н.Ф., Маликов А.В. Многоуровневость в строении цеолитизированных туфов: (По данным сканирующей электронной микроскопии) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 7. С. 36.
28. Челищев Н.Ф., Челищева Р.В. Использование природных цеолитов // Вест. с.-х. науки. 1978. № 2. С. 126–131.
29. Челищев Н.Ф., Челищева Р.В. Способ получения удобрения длительного действия: А.С. СССР № 763310. Опубл. № 34. Бюл. 1978. С. 231.
30. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Равновесие и кинетика ионного обмена на клиноптилолите и мордените // Природные цеолиты. Тбилиси: Мещниереба, 1979. С. 172–177.
31. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Мартынова Н.С. Сравнительное изучение различных катионных форм клиноптилолита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 4. С. 704–708.
32. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г.,

- Смола В.И. Использование природных цеолитов для извлечения кислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов. М.: ВИЭМС, 1977. 53 с.
33. Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Крюков В.Л. Хроматографическое разделение щелочных металлов на клиноптилолите // Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 118-125.
 34. Челищев Н.Ф., Мартынова Н.С., Факцина Л.К., Беренштейн Б.Г. Ионный обмен тяжелых металлов на клиноптилолите // Докл. АН СССР. 1974. Т. 27, № 5. С. 1140-1141.
 35. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Челищева Р.В. и др. Удобрение длительного действия: А.С. СССР № 793964. Оpubл. № 1. Бюл. 1979. С. 164.
 36. Ames L.L. Effect of base cation on the cesium kinetics of clinoptilolite // Amer. Miner. 1962. Vol. 47. P. 1310-1317.
 37. Ames L.L. Mass action relationships of some zeolites in the region of high competing concentrations // Ibid. 1963. Vol. 48. P. 868-870.
 38. Ames L.L. Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations // Ibid. 1964. Vol. 49. P. 1099-1110.
 39. Barrer R.M., Bartholomec R.F., Rees L.V.C. Ion exchange in porous crystals. Pt II. The relationship between self and exchange diffusion coefficients // J. Phys. and Chem. Solids. 1963. Vol. 24. P. 309-317.
 40. Barrer R.M., Klinowski J. Ion exchange selectivity and electrolyte concentration // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. Pt I. 1974. Vol. 70. P. 2080-2091.
 41. Barrer R.M., Townsend R.P. Transition metal ion exchange in zeolites. Pt I. Thermodynamics of exchange of hydrated Mn^{2+} , Zo^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in ammonium mordenite // Ibid. 1976. Vol. 70. P. 661-673.
 42. Barrer R.M., Townsend R.P. Transition metal ion exchange in zeolites. Pt II. Ammines Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} in clinoptilolite, mordenite and phillipsite // Ibid. 1976. Vol. 72. P. 2650-2666.
 43. Barrer R.M., Klinowski J., Sherry H.S. Zeolite exchange // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1973. Vol. 69. P. 1669-1676.
 44. Barrer R.M., Papadopoulos R., Rees L.V.C. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 2047-2063.
 45. Fletcher P., Townsend R.P. Exchange of hydrated and ammoniated, silver (I) ions in synthetic zeolites X, Y and mordenite // J. Chromatogr. 1980. Vol. 201. P. 93-105.
 46. Fletcher P., Townsend R.P. Transition metal ion exchange in zeolites. Pt IV. Exchange of hydrated and ammoniated silver in sodium X and Y zeolites and mordenite // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I. 1981. Vol. 77. P. 497-509.
 47. McLaren J.R., Ferquhar G.J. Factors, affecting ammonia removal by clinoptilolite // J. Environ. Eng. Div. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng. 1973. Vol. 99. P. 429-446.
 48. Mumpton F.A. Worldwide deposits and utilisation of natural zeolites // Ind. Miner. 1973. Vol. 73. P. 30-36.
 49. Mumpton F.A. Natural zeolites: a new industrial mineral commodity // Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use. 1978. Oxford; New York: Pergamon press. P. 3-27.
 50. Rao A.V., Rees L.V.C. Kinetics of ion exchange in mordenite // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 2505-2507.
 51. Rees L.V.C., Rao A.V. Self-diffusion on various cations in natural mordenite // Ibid. P. 2103-2105.
 52. Wolf F., Fuertig H., Knoll H. Untersuchungen von Ionenaustauschgewichten an synthetischen Na^+ -Mordenit // Chem. Techn. 1971. N 4/5. S. 273-277.
 53. Wolf F., Gols C., Pilchowski K. Zum Zenenaustausch von Na^+ -Jonen gegen zweiwertige Kationen an synthetischen Mordenite. I. Gleichgewichte und Thermodynamik des Austausches Mg/Na , Ca/Na und Mn/Na // Ztschr. phys. Chem. 1976. Bd. 257. N 6. S. 1137-1147.
 54. Wolf F., Gols C., Pilchowski K. Zum Zenenaustausch von Na^+ -Jonen gegen zweiwertige kationen an synthetischen Mordenit. II. Zur Kinetik des Austausches Mg/Na , Ca/Na und Mn/Na // Ibid. S. 1148-1152.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ	9
Структура и химический состав	9
Вторичная пористость	15
Химико-механическая устойчивость	18
Кислотное декатионирование и dealюминирование	21
Глава 2. ИОНООБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ	25
Определение обменной емкости	25
Влияние физико-химических условий на обменную емкость высококремнистых природных цеолитов	29
Глава 3. КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА	32
Метод расчета кинетических параметров	32
Скорости ионного обмена	35
Влияние физико-химических условий на кинетические парамет- ры ионного обмена	38
Глава 4. ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ	45
Интерпретация ионообменных равновесий на основе закона дейст- вующих масс	45
Равновесия катионов щелочных металлов	52
Равновесия катионов аммония	60
Равновесия катионов щелочноземельных металлов	64
Равновесия катионов цветных и благородных металлов	68
Сравнительная характеристика ионообменных свойств	73
Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ИОНООБМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	76
Перспективы использования природных цеолитов в качестве ионообменников	76
Сорбция редких щелочных металлов (РЩМ) из растворов слож- ного состава	78
Десорбция редких щелочных металлов из цеолита	88
Очистка цезиевых солей от рубидия и калия	93
Очистка сбросных вод АЭС	96
Очистка сточных вод от аммонийного азота и сопутствующих катионов	105
Сорбция цветных металлов из сбросных вод	110
Об ионообменной природе биологической активности клинопти- лолита	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
ЛИТЕРАТУРА	127

2 р. 10 к.

5022