



## Об особенностях ионного обмена и математическом моделировании и расчете динамических ионообменных процессов на природных клиноптилолитах

Никашина В.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

### Аннотация

Клиноптилолитсодержащие туфы (КЛПТы) как ионообменники играют важную роль при решении различных задач очистки воды. Как известно, кратчайший научно-обоснованный путь определения оптимальных условий реализации любого ионообменного процесса лежит через математическое моделирование стадий сорбции и регенерации. Теория ионообменной динамики разрабатывалась много лет и используется для моделирования и расчета технологических задач, решаемых на ионообменных смолах. Имеется банк решений различных задач ионообменной динамики. Ионный обмен на КЛПТях характеризуется рядом особенностей, поэтому использование известных математических моделей для описания и расчета ионообменных процессов на цеолитах осложнено. На конкретных примерах показана возможность использования существующих математических моделей и решений задач ионообменной динамики для моделирования и расчета отдельных, практически важных динамических ионообменных процессов, реализуемых на КЛПТях, если сорбция целевого компонента описывается линейной или близкой к линейной изотермой

### Введение

Ярко выраженная селективность КЛПТов к целому ряду катионов – щелочных-цезий, щелочноземельных- стронций, ионов переходных металлов, например, медь, цинк, и таких, как ион аммония, весьма высокая для природных сорбентов катионообменная емкость (до 2 мг-экв/г), невысокая стоимость обуславливает целесообразность их использования для решения различных практических задач, что и подтверждается многочисленными исследованиями [ 1-5 ].

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, например, разработаны технологические схемы очистки природных питьевых вод от радиоактивных стронция и цезия, подземных питьевых вод от избыточного стабильного стронция и аммония, сточных вод азотнотукового производства от аммония, извлечения (концентрирования) некоторых компонентов морской воды (стронций, рубидий, калий и т.д.) с использованием КЛПТов. Поэтому обоснованный выбор условий и режимов проведения ионообменного процесса на КЛПТях, его оптимизация имеют существенное практическое значение. Как известно, наиболее короткий научно-обоснованный путь поиска оптимальных условий или прогнозирования результатов ионообменного процесса лежит через математическое моделирование каждого из его этапов (сорбции, регенерации). Моделирование позволяет,

исходя из минимального числа экспериментальных данных, рассчитать режимы динамического ионообменного процесса в зависимости от самых разных параметров (длины слоя сорбента, скорости потока, зернения сорбента, степени регенерации и т.д.). Именно поэтому при решении практических задач, в том числе с использованием природных цеолитов, в частности, КЛПТов различных месторождений, математическое моделирование становится важным этапом исследования.

## Теоретическая часть

### Выбор модели и математическое моделирование ионообменных процессов

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН в развитие более ранних работ [6-7] в течение многих лет разрабатывали теорию динамики ионного обмена с целью последующего моделирования и расчета различных ионообменных процессов. Как известно, динамика ионного обмена может быть описана системой дифференциальных уравнений, которая в общем виде представлена ниже:

$$v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial a_i}{\partial t} = 0 \quad \text{уравнение баланса (1)}$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = f(c_i, \bar{c}_i, a_i, d, v, D_{part}, D_{film}) \quad \text{уравнение кинетики (2)}$$

$$\bar{a}_i = \varphi_i(\bar{c}_i) \quad \text{уравнение изотермы (3)}$$

Получены решения этой системы уравнений в безразмерных переменных для однокомпонентных и многокомпонентных (до 3-х) задач в зависимости от вида изотермы и характера кинетики для соответствующих начальных и граничных условий [8-10].

Для иллюстрации на рис. 1 приводится решение наиболее простой задачи динамики сорбции для внешнедиффузионной кинетики и линейной изотермы в виде безразмерных выходных кривых.

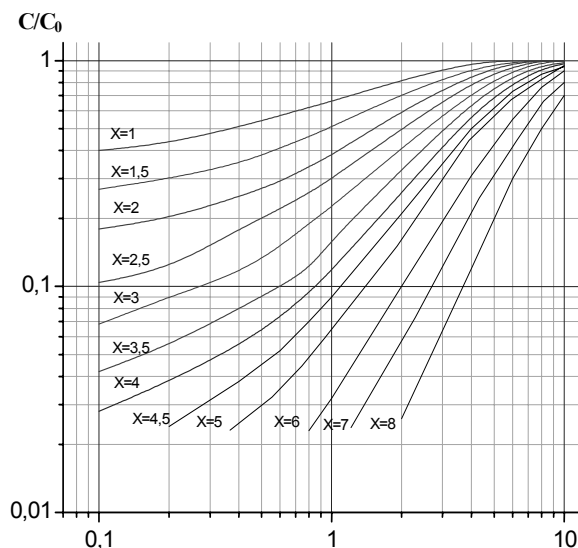


Рис. 1. Безразмерные выходные кривые динамики сорбции, описываемой внешнедиффузионной кинетикой и линейной изотермой ( $K=1$ )

Имеется банк решений задач динамики сорбции (ионного обмена) для однокомпонентных систем, описываемых внешней, внутренней, смешаннодиффузионной кинетикой и различными типами изотермы, а также для 2-х и 3-х компонентных систем в виде готовых программ. Решения могут быть представлены в виде графиков (семейства

безразмерных выходных кривых, дополненных несколькими простыми формулами, практическое использование которых не может вызвать затруднений).

Необходимые для расчета по этим графикам формулы, связывающие размерные и безразмерные параметры, следующие:

$$\text{Так, для внешнедиффузионной кинетики: } X_{\text{внеш}} = \frac{\beta \cdot L}{\nu} \quad (4); \quad T_{\text{внеш}} = \frac{\beta \cdot t}{\Gamma} \quad (5)$$

$$\text{Для внутридиффузионной кинетики: } X_{\text{внут}} = \frac{\Gamma \cdot D_a \cdot L}{\nu \cdot r^2} \quad (6); \quad T_{\text{внут}} = \frac{D_a \cdot t}{r^2} \quad (7)$$

$$\text{Для смешаннодиффузионных задач: } H = \frac{X_{\text{внеш}}}{X_{\text{внут}}} = \frac{T_{\text{внеш}}}{T_{\text{внут}}} = \frac{\beta \cdot r^2}{D_a \cdot \Gamma} \quad (8),$$

где  $X_{\text{внеш}}$ ,  $X_{\text{внут}}$  - безразмерная длина для случая внешне- и внутридиффузионной кинетики соответственно;  $T_{\text{внеш}}$  и  $T_{\text{внут}}$  - безразмерное время для тех же случаев,  $\beta$  - внешнедиффузионный кинетический коэффициент,  $\text{сек}^{-1}$ ;  $D$  - коэффициент внутренней диффузии,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $\Gamma$  - коэффициент распределения, безразмерный,  $t$  - время,  $\text{сек}$ ,  $r$  - радиус зерна сорбента,  $\text{см}$ ,  $\nu$  - линейная скорость течения раствора,  $\text{см}/\text{сек}$ ;  $L$  - длина слоя сорбента в колонке,  $\text{см}$ ;  $C_0$  - исходная концентрация иона в растворе,  $\text{мгэкв}/\text{мл}$ ;  $A$  - равновесная емкость сорбента,  $\text{мгэкв}/\text{г}$ ;  $H$  - параметр, характеризующий относительный вклад внешней и внутренней диффузии в динамический процесс. Если  $H > 100$ , скоростьопределяющей стадией является внутридиффузионная кинетика, если  $H < 1$  - внешнедиффузионная кинетика, если  $1 > H > 100$  - смешаннодиффузионная кинетика [8-10].

Банк данных позволяет рассчитывать весьма широкий круг практически важных задач. Это могут быть многокомпонентные системы, в которых сорбция целевых удаляемых компонентов описывается линейной изотермой (очистка воды от радионуклидов и пр.) или например, задача глубокой очистки воды, которая, как было показано, может быть сведена к простой однокомпонентной задаче [11]. В связи с этим выбор модели любого динамического ионообменного процесса базируется в первую очередь:

- на оценке компонентности исследуемой системы: реальной и теоретической, вытекающей из характера изотерм сорбируемых компонентов (линейная, изотерма Ленгмюра, прямоугольная и т.д.) и поставленной задачи (глубокая очистка раствора- выбор наименее сорбируемого иона и т.д.)
- определении необходимых для расчета равновесных характеристик целевых компонентов (констант обмена  $-K_{ij}$  или коэффициентов распределения  $-G_{ij}$ )
- кинетических характеристик исследуемых ионов (внешнедиффузионный кинетический коэффициент ( $\beta$ ) и коэффициент внутренней диффузии ( $D$ ). Эти характеристики могут быть получены как из независимого опыта (равновесные - из изотермы обмена, кинетические - методом «тонкого слоя» [12]), так и методом решения обратных задач - из динамических выходных кривых [13]. Величина  $\beta$  для разбавленных растворов может быть рассчитана также с использованием коэффициентов электропроводности обмениваемых ионов по формуле, приведенной в [8].
- оценке относительных вкладов в динамический процесс внешней и внутренней диффузии в зависимости от скорости потока, зернения сорбента и пр. (оценка критерия  $H = \beta r^2 / DG$ ), что определяет физико-химическую сущность модели.

Однако природные клиноптилолиты как ионообменники, характеризуются целым рядом особенностей, которые целесообразно рассмотреть более подробно.

#### **Особенности ионного обмена на цеолитах**

Равновесие ионного обмена, как известно, в отличие от ионного обмена, протекающего на органических смолах, ионный обмен на цеолитах характеризуется рядом особенностей.

Полная обменная емкость (ПОЕ) - это одна из главных равновесных характеристик, используемых для сравнительной оценки ионообменных свойств любых ионообменников, в

т.ч. природных цеолитов. Осложнения, которые возникают при определении ПОЕ природных цеолитов связаны, в первую очередь, с их структурными особенностями, обуславливающими медленное протекание ионообменного процесса даже в сравнительно концентрированных растворах, не учитываемое некоторыми исследователями. ГОСТ 10897-64 «Методы определения обменной емкости в статических условиях» для органических ионообменников в силу вышеупомянутых причин для природных цеолитов не пригоден.

Существует специально разработанная отраслевая методика определения ПОЕ природных цеолитов, разработанная Институтом минералогии и петрографии СО РАН, утвержденная Бюро Научного Совета по методам минералогических исследований при ВИМС 17 апреля 1991 года.

#### Изотерма ионного обмена

В зависимости от концентрации и природы обменивающихся ионов изотерма ионообменной сорбции на клиноптилолитовых породах может иметь различный характер [5, 20]. В частности, например, считают, что изотерма обмена меди на Na-форме клиноптилолита имеет S-характер. Однако нами было показано [20], что такая форма изотермы связана с кинетическим фактором. Через 6 мес. контакта раствора с КЛПТом изотерма обмена, как видно из рис 2., изменяет свой вид.

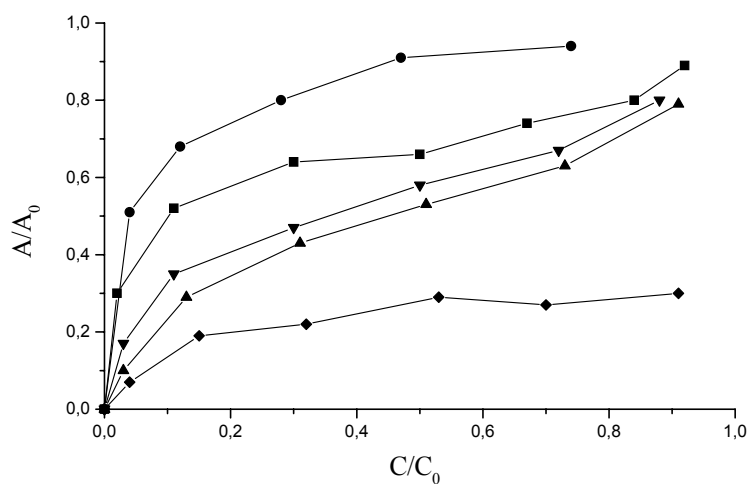


Рис. 2. Изотермы ионного обмена  $\text{Cu}^{2+}$  (■-■),  $\text{Sr}^{2+}$  (▼-▼),  $\text{Zn}^{2+}$  (▲-▲),  $\text{Ni}^{2+}$  (◆-◆) на Na-форме КЛПТ. Исходная концентрация растворов 0,1 N, pH = 5. Время контакта сорбента и раствора 3 недели; ●-●-  $\text{Cu}^{2+}$ , время контакта 6 месяцев

В меньшей степени этот эффект наблюдается и при сорбции стронция из 0,1n раствора и как видно из рис.3, практически не заметен или не имеет места при сорбции аммония.

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что время установления равновесия при обмене на различные катионы на КЛПТх очень различается. В целом ряде случаев за равновесие принимают псевдоравновесие и неправильно трактуют полученные результаты.

- Кинетика ионного обмена на клиноптилолитах. Отличительной особенностью ионного обмена на природных клиноптилолитах, наиболее заметной в разбавленных растворах, является 2-х стадийность кинетики, существование которой было многократно доказано экспериментально [14-17, 23]. На рис.4 показана кинетическая зависимость сорбции стронция из раствора, имитирующего природную питьевую воду, на КЛПТх различных месторождений. На рис 5 - кинетика сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТе в зависимости от его исходной катионной формы (Na- или природная), от состава раствора и размера зерен сорбента. На рис 6 представлена кинетика сорбции  $\text{NH}_4^+$  на КЛПТе различного зёрнения из растворов различного состава.

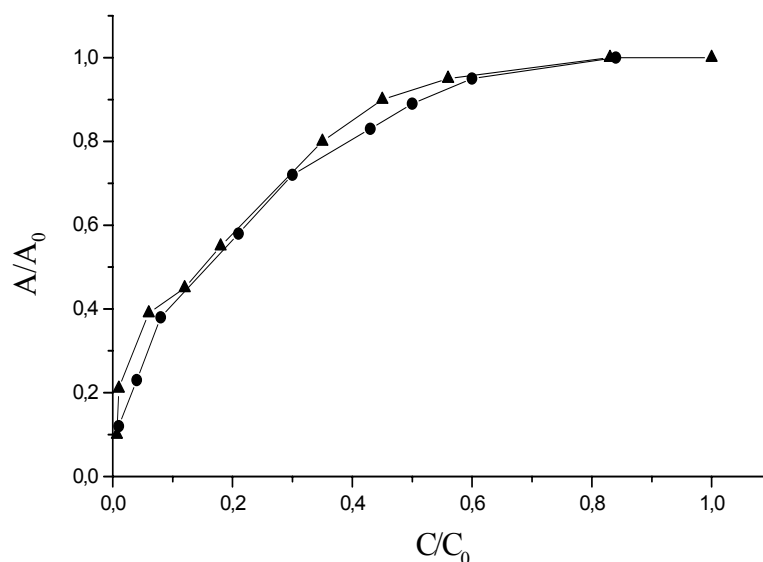


Рис. 3. Изотерма ионного обмена  $\text{NH}_4^+$  на Na-форме КЛПТa Тедзами из растворов различной концентрации. ▲-▲  $\Sigma \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ = 0.1 \text{ N}$ ;  $A_0 = 2.01 \text{ мгэкв/г}$ ; ◆-◆  $\Sigma \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ = 0.04 \text{ N}$ ;  $A_0 = 1.40 \text{ мгэкв/г}$ ; Время контакта 2 недели

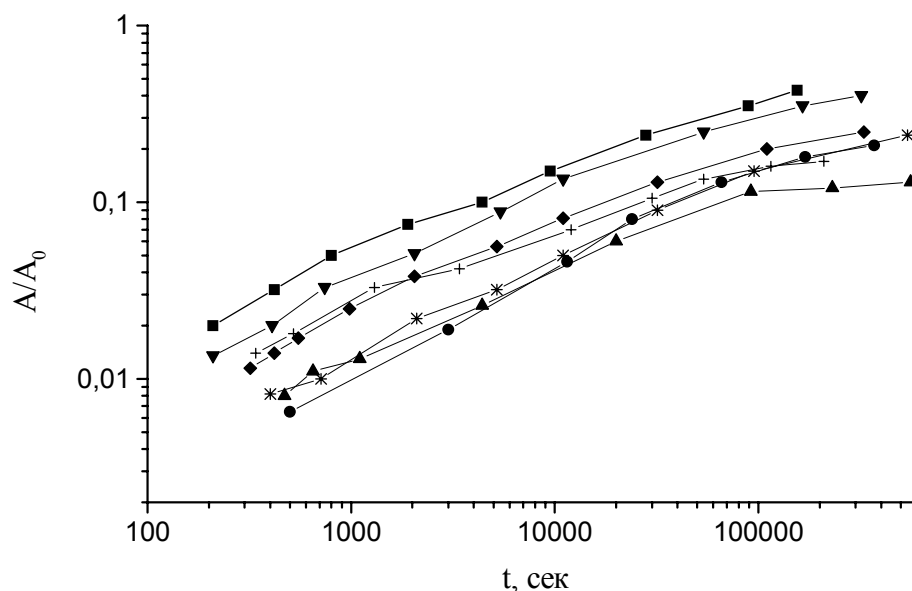


Рис. 4 Сорбция  $\text{Sr}^{2+}$  в зависимости от времени на Na-форме КЛПТов различных месторождений из модельного раствора поверхностной питьевой воды .  
 ■-■ –Белый Пласт (Болгария); ▼-▼- Тедзами (Грузия); ▲-▲- Сокирница (Украина);  
 ◆-◆ - Ай-Даг (Азербайджан); +-+ - Ягоднинское (Россия); ×-×- Дзевги (Грузия);  
 ●-●- Невада (США)

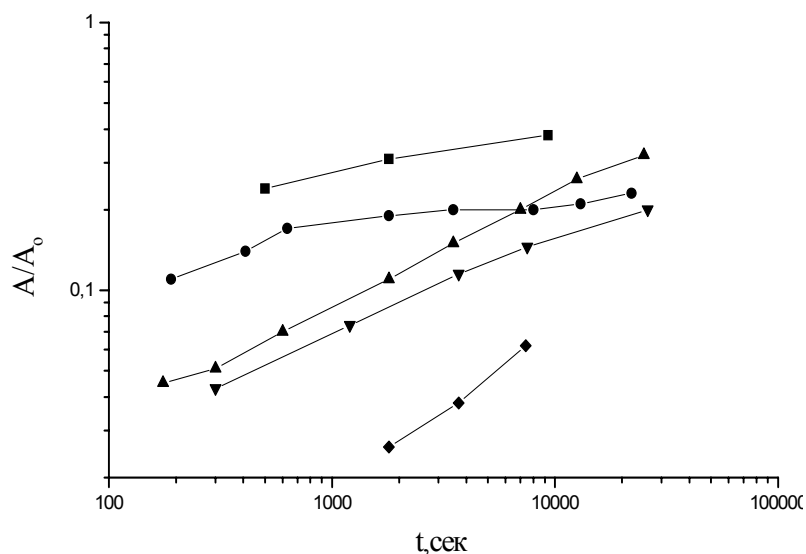


Рис. 5. Кинетика сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на Na- и природной формах КЛПТa в зависимости от состава раствора и размера зерен сорбента. а) 0.01 N  $\text{Sr}(\text{NO}_3)$ ,  $d=-0.07+0.04$  см ; ■-■ -Na-форма; ●-●- природная форма; б) 10 мг/л  $\text{Sr}^{2+}$  +0.7 N NaCl ;  $d=-0.07+0.04$  см; ▲-▲ -Na-форма; ▼-▼ - природная форма; ◆-◆ - природная форма,  $d=0.2$  см

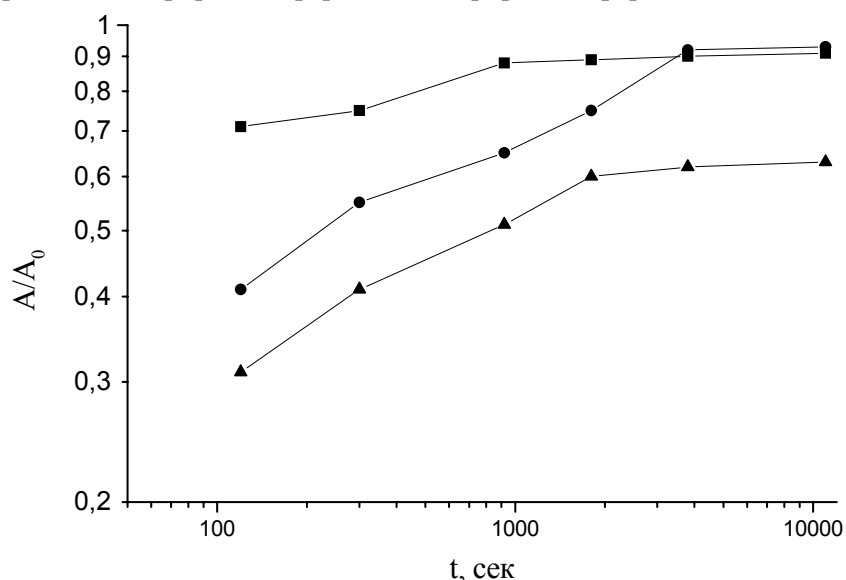


Рис.6. Кинетика сорбции  $\text{NH}_4^+$  на Na-форме КЛПТa различного зернения из растворов различного состава. ■-■-0.1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , размер зерна  $d=0.03-0.04$  см; ●-● - 0.1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; ▲-▲ -200мг/л  $\text{NH}_4^+$  + 1.6 г/л NaCl. , размер зерна  $d=0.05-0.07$  см

Из рис.4 и 5 видно, как резко замедляется процесс сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на некоторых КЛПТaх в области  $A/A_0=0,1-0,2$ . Причем, в зависимости от концентрации исследуемого раствора и природы иона эта особенность проявляется в различной степени. Например, при сорбции иона аммония из 0,1 н раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на клиноптилолите Тедзами в Na-форме (см. рис.6) равновесие достигается за 60-80 минут. 1-ая кинетическая стадия из-за большой скорости ее протекания практически не может быть зафиксирована. При сорбции на том же КЛПТe из модельного раствора сточной воды азотно-тукового производства, где содержание иона аммония на порядок ниже (200 мг/л = 0,01 н), замедление процесса наблюдается в области  $A/A_0 = 0,5-0,6$ . Не все природные КЛПТ ведут себя одинаково. Так например, сорбция стронция на клиноптилолите Белый Пласт (Болгария),рис.4, в области  $A/A_0 = 0,1-0,2$  не замедляется (или замедляется не так резко). Исследователи считают, что 1-

ая кинетическая стадия связана с диффузией ионов в макропоры цеолита, 2 ая - с внутрикристаллической диффузией [15-16, 23]. Особенности кинетики проявляются и при регенерации цеолитов. Существование 2-х кинетических стадий, характерных для ионного обмена на КЛПТтах, требует и соответствующих математических моделей для их описания. В литературе рассмотрена возможность описания кинетики сорбции на КЛПТтах с использованием модели бидисперсного сорбента. Получено приближенное решение задачи динамики сорбции на бидисперсном сорбенте для внутридиффузионной кинетики и линейной изотермы [18,19], однако его использование на практике вызывает затруднения.

Нами была проведена оценка возможности использования простейших моделей и имеющихся решений задач динамики ионообменной сорбции для описания некоторых практически важных динамических процессов, реализуемых на природных КЛПТтах.

### Математическое моделирование и расчет динамики ионного обмена на КЛПТтах

Анализ многих задач очистки различных природных и сточных вод от радиоактивных примесей, тяжелых металлов, ионов аммония и др. свидетельствует о том, что большинство из них, несмотря на многокомпонентность и сложность раствора, можно свести к однокомпонентным задачам, так как, изотермы сорбции (обмена) радиоактивных и других загрязнений в силу их малой весовой концентрации, как правило, линейны. Это в значительной степени облегчает задачу математического моделирования процессов очистки и позволяет для их расчета воспользоваться готовыми вышеупомянутыми решениями и подходами.

Для моделирования динамических ионообменных процессов на КЛПТтах, мы получали необходимые для расчета исходные равновесные и кинетические характеристики как из независимых опытов (изотерма обмена, кинетика в «тонком слое»), так и из динамических выходных кривых (методом решения обратных задач).

Из этих характеристик был определен критерий  $H = \beta r^2 / DG$ , который позволяет конкретизировать физико-химическую модель, оценить вклад в динамический процесс внешней и внутренней диффузии, выбрать соответствующую математическую модель. Продемонстрируем это на конкретных примерах.

**Пример 1.** Математическое моделирование и расчет процесса очистки поверхностной питьевой воды от радиоактивных  $Sr^{2+}$  и  $Cs^{+}$  КЛПТом месторождения Тедзами (Грузия). Состав исходной воды, мгэ/л:  $Na^{+}$  -0.28;  $K^{+}$  -0.10;  $Mg^{2+}$  -0.82;  $Ca^{2+}$  -2.10;  $Cl^{-}$  - 0.13;  $SO_4^{2-}$  - 0.60;  $HCO_3^{-}$  - 2.57;  $Sr^{2+}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $Cs^{+}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$ ;

Были получены изотермы сорбции стронция и цезия из указанного раствора (см. рис. 7,8), определены их коэффициенты диффузии «методом тонкого слоя» и методом динамических выходных кривых. Полученные равновесные и кинетические характеристики приведены в табл. 1.

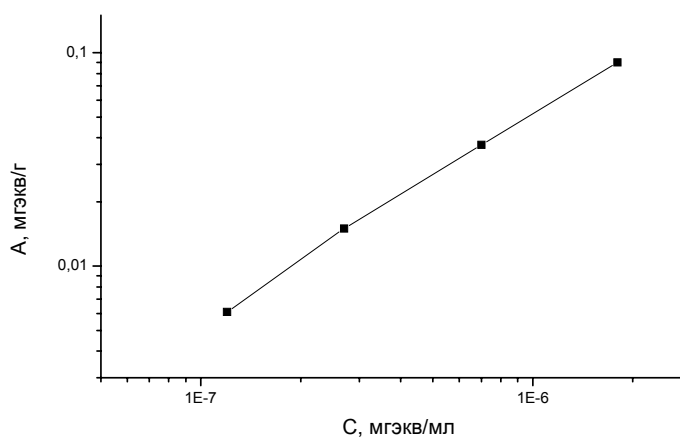


Рис. 7. Изотерма ионного обмена  $Cs^{+}$  на КЛПТе месторождения Тедзами из модельного раствора поверхностной питьевой воды

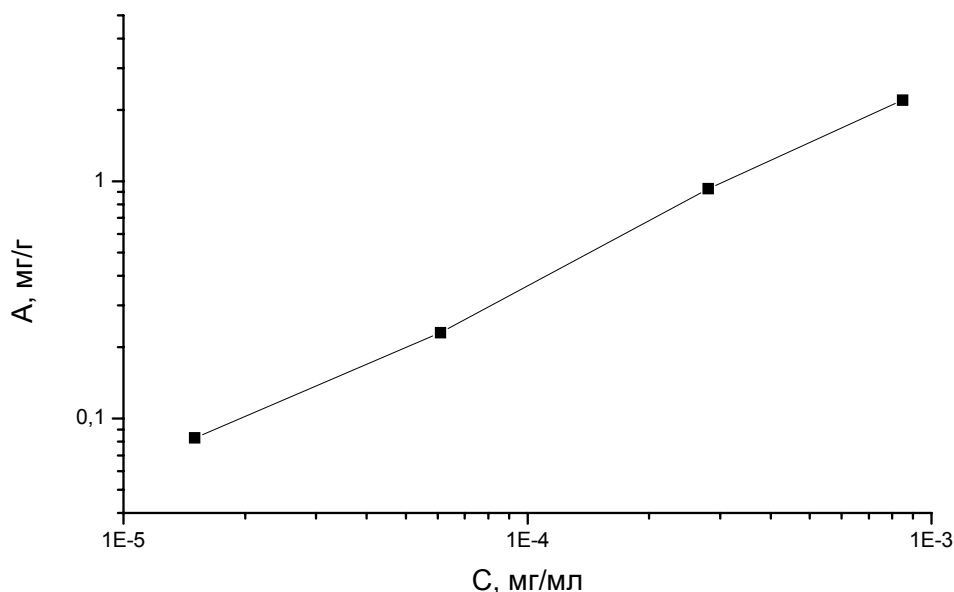


Рис. 8. Изотерма ионного обмена  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТе месторождения Тедзами из модельного раствора поверхностной питьевой воды

Таблица 1. Равновесные и кинетические коэффициенты сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на КЛПТе из поверхностной питьевой воды\*)

Ион	G [мл/г]	D [см <sup>2</sup> /с]	$\beta[\text{с}^{-1}]_{\text{calculated}}$	$\beta[\text{с}^{-1}]_{\text{exper}}$
$\text{Sr}^{2+}$	$2.8 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-10}$	0.12	0.16
$\text{Cs}^+$	$5.5 \times 10^4$	$2 \times 10^{-9}$	0.57	0.51

\*) скорость фильтрования раствора в динамическом эксперименте 0.17 см/сек, размер зерна сорбента 0.05 см.

Как видно из таблицы 1, коэффициент распределения цезия в 20 раз превышает коэффициент распределения стронция, т.е. стронций является наименее сорбируемым ионом в исследуемой паре, поэтому все последующие расчеты, в частности, расчет времени защитного действия слоя КЛПТа в процессе очистки воды в динамических условиях от выше названных радионуклидов должен быть ориентирован на наименее сорбируемый ион, т.е. ион стронция. Полученные равновесные и кинетические характеристики позволили рассчитать критерий Н, по величине которого может быть выбрана соответствующая модель динамики сорбции. Результаты расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2. Критерий Н при сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТе в зависимости от скорости фильтрования (V, см/с) и размера зерна сорбента (d, см)

V, см/с	d, см	0.030	0.065	0.095
0.05		-	57	-
0.085		52	75	-
0.15		69	105	-
0.37		108	150	184

Как видно из табл.1 и 2, имеет место удовлетворительное соответствие равновесных и кинетических характеристик, полученных разными методами. Данные свидетельствуют о смешаннодиффузионном кинетическом механизме сорбции (Н изменяется в интервале от 50 до 200) и линейной изотерме (рис. 8), описывающей рассматриваемый процесс в заданном интервале концентраций. Используя смешаннодиффузионную модель динамики сорбции для линейной изотермы, мы рассчитали выходную кривую стронция как наименее сорбируемого иона из раствора указанного состава. Как видно из рис. 9, расчетные и экспериментальные выходные кривые стронция хорошо согласуются между собой.



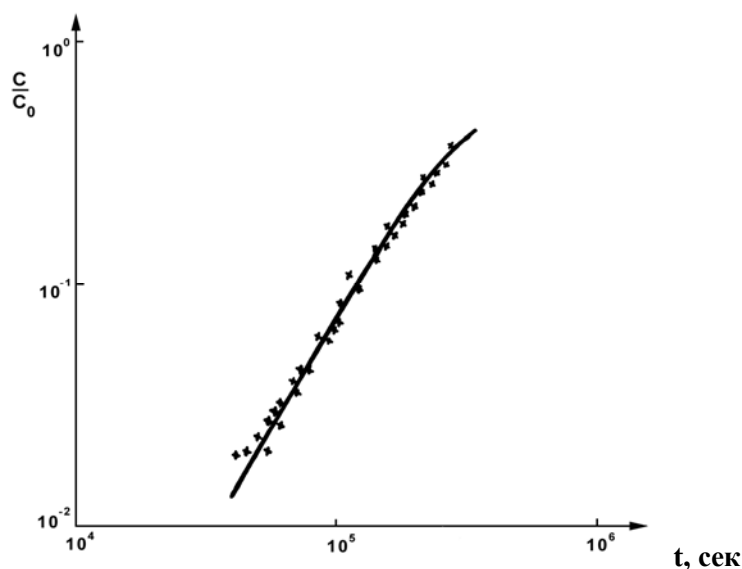


Рис. 9 Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (x-x) выходные кривые  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТе месторождения Тедзами (2 г) из модельного раствора поверхностной питьевой воды состава, мгэв/л :  $\text{Sr}^{2+}$  -  $7.10^{-3}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  - 3.0; скорость фильтрования  $V = 0.4$  мл/мин; размер зерен сорбента  $d = -0.5 + 0.36$  мм; [22]

**Пример 2** . Сорбция цезия и стронция из сточных вод спецрачечных АЭС, г. Козлодуй, Болгария.

В сточной воде после обработки белья содержатся в растворенном состоянии следующие катионы, гэкв/л:  $\text{Na}^+$  - 0.02;  $\text{K}^+$  - 0.002;  $\text{Sr}^{2+}$  -  $1.10^{-5}$ ;  $\text{Cs}^+$  -  $1.10^{-5}$ ; pH = 8-10.

Кроме того, в воде после обработки находится некоторое количество ионов кальция, магния, железа, марганца и др. Но их содержание незначительно и периодически меняется, поэтому не учитывалось при составлении модельных растворов..

Были получены равновесные и кинетические характеристики сорбции  $\text{Sr}^{90}$  и  $\text{Cs}^{137}$  из независимых опытов на клиноптилолите Белый Пласт [14, 21] и из полученных характеристик рассчитан критерий Н. В таблице 3 представлены данные, характеризующие зависимость критерия Н от скорости фильтрования и размера зерна сорбента для случая сорбции цезия.

Таблица 3. Критерий Н при сорбции  $\text{Cs}^+$  на КЛПТе Белый Пласт (Болгария) в зависимости от скорости фильтрования ( $V$ , см/с) и размера зерна сорбента ( $d$ , см)

$V = 0.087$ см/с				$V = 0.2$ см/с			
Размер зерна сорбента, см				Размер зерна сорбента, см			
0.025	0.05	0.10	0.20	0.025	0.05	0.10	0.20
30	56	64	100	48	65	81	120

Из таблицы видно, что величина Н изменяется в представленных экспериментах от 30 до 120, что свидетельствует о том, что сорбция цезия из сточных вод спецрачечных АЭС описывается смешаннодиффузионной моделью динамики сорбции. На основе выбранной модели был сделан расчет выходных кривых сорбции цезия для различных скоростей фильтрования. На рис. 10 представлены экспериментальные и расчетные выходные кривые иона цезия на клиноптилолитовом туфе Белый Пласт из сточной воды спецрачечных АЭС для различных скоростей течения раствора

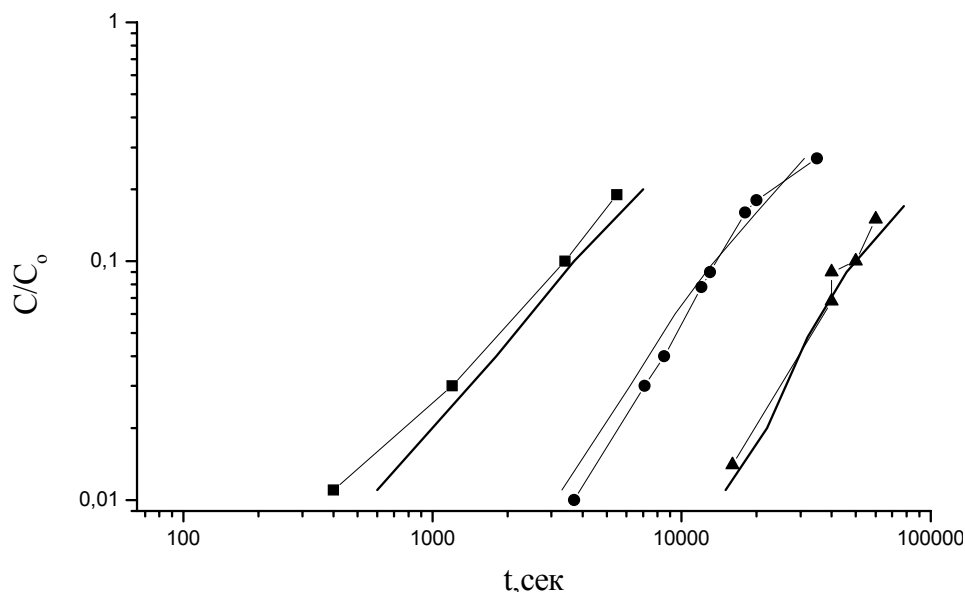


Рис 10. Расчетные и экспериментальные выходные кривые  $^{137}\text{Cs}^+$  на КЛПТе Белый Пласт из сточных вод спецпрачечных АЭС «Козлодуй», Болгария. Условия эксперимента: высота слоя сорбента  $L = 17\text{ см}$ , сечение колонны  $S = 45.5\text{ см}^2$ , размер зерен сорбента  $d = 0.08\text{ см}$ ; ■-■-  $V=200\text{ мл/мин}$ ; ●-●-  $V=100\text{ мл/мин}$ ; ▲-▲-  $V=50\text{ мл/мин}$

Как видно из рис.10, расчетные и экспериментальные выходные кривые удовлетворительно согласуются между собой. Это доказывает правомочность использования выбранной модели и решений динамики сорбции для расчета выходных кривых цезия на КЛПТе Белый Пласт.

**Пример 3.** Сорбция стабильного стронция клиноптилолитом из подземной питьевой воды [24-25].

Состав исходной артезианской воды, мг/л:  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 0,65-101,2$ ;  $\text{Mg}^{2+} - 6,6 - 40,0$ ;  $\text{Ca}^{2+} - 26 - 107,2$ ;  $\text{Sr}^{2+} - 0,3-35,0$ ;  $\text{Fe}^{2+} - 1,0-50,0$ ; В рассматриваемом случае концентрация стронция достаточно высока (до 35 мг/л) и изотерма обмена стронция на КЛПТе Тедзами отличается от линейной. Исходные равновесные (коэффициенты распределения, характеризующие линейный участок изотермы) и кинетические характеристики ионообменного процесса (коэффициенты диффузии), полученные из независимых опытов, не дали удовлетворительной корреляции расчетных и экспериментальных выходных кривых. Можно предположить, что причиной этого является неучтенная 2-х стадийность кинетики, которая проявляется при сорбции стронция на КЛПТе из более концентрированных растворов (более 10 мг/л). Поскольку решение для модели динамики сорбции, учитывающей 2-х стадийность кинетики, на практике использовать затруднительно, нами был использован 2-ой путь моделирования – приближенный – по эффективным равновесным и кинетическим характеристикам, полученным из динамического опыта.

Методика расчета эффективных равновесных и кинетических характеристик ионообменного процесса заключается, как уже упоминалось выше, в графическом сопоставлении экспериментальных выходных кривых с теоретическими для различных моделей динамики сорбции, выборе тех моделей, которые дают наибольшее соответствие по форме выходных кривых, последующем расчете величин  $G$  и  $D$  по соответствующим формулам (см. с.3), или более корректно - методом решения обратных задач [13].

При выборе модели динамики рассматривали лишь линейный случай. Постоянство рассчитанных таким способом величин  $D_{\text{эф}}$  и  $G_{\text{эф}}$  в заданном интервале скоростей и зернений считали критерием адекватности исследуемого процесса выбранной

приближенной модели. Показано, что внутридиффузионная модель для линейной изотермы наиболее близко описывает экспериментальные выходные кривые. Рассчитанные из экспериментальных выходных кривых величины  $G_{эфф.}$  и  $D_{эфф.}$  приведены в табл. 4. Как видно из табл.4, величины эффективных коэффициентов распределения и коэффициентов диффузии свидетельствуют об их относительном постоянстве в исследованном интервале скоростей ( $V=0,05 - 0,2$  см/сек) и зернений ( $0,25 - 3,0$  мм):  $G_{эф.}=500 - 600$ ;  $D_{эф.}=1,5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек, поэтому могут быть использованы для расчета промышленных колонн.

Таблица 4. Эффективные коэффициенты распределения и коэффициенты диффузии  $Sr^{2+}$  на КЛПТе месторождения Тедзами из подземной питьевой воды в зависимости от высоты слоя сорбента ( $L$ , см), скорости фильтрования ( $V$ , см/с) и размера зерна сорбента ( $d$ , мм)

Объем сорбента, мл	$L$ , см	$d$ , мм	$V$ , см/с	$G_{эфф.}$	$D_{эфф.}$ , см <sup>2</sup> /с
5,0	7,0	0,25-0,50	0,14	470	$1,40 \cdot 10^{-8}$
5,0	7,0	0,25-0,50	0,22	450	$1,45 \cdot 10^{-8}$
3,0	4,0	0,50 - 1,0	0,06	600	$1,50 \cdot 10^{-8}$
3,0	4,0	0,50 - 1,0	0,13	600	$1,52 \cdot 10^{-8}$
3,0	4,0	0,50 - 1,0	0,22	550	$1,60 \cdot 10^{-8}$
5,0	7,0	1,0 - 3,0	0,14	500	$1,55 \cdot 10^{-8}$
10,0	14,0	1,0 - 3,0	0,14	520	$1,70 \cdot 10^{-8}$

В табл. 5 приводятся также для сравнения величины  $G_{эфф.}$  и  $D_{эфф.}$ , характеризующие сорбцию стронция из подземной питьевой воды на КЛПТе Чугуевского месторождения, полученные методом решения обратных задач.

Таблица 5. Равновесные и кинетические характеристики сорбции стронция на КЛПТе Чугуевского месторождения

Месторождение	Радиус зерна, см	$V$ , см/сек	$G_{эфф.}$ б/р	$D_{эфф.}$ см <sup>2</sup> /сек
Чугуевское	0,043	0,47	509	$1,8 \cdot 10^{-8}$
		0,74	416	$2,1 \cdot 10^{-8}$
		1,01	411	$3,1 \cdot 10^{-8}$
		1,43	390	$3,7 \cdot 10^{-8}$
	0,026	0,48	512	$1,6 \cdot 10^{-8}$
		0,74	355	$2,3 \cdot 10^{-8}$
		1,00	304	$2,8 \cdot 10^{-8}$
		1,36	291	$3,5 \cdot 10^{-8}$
	0,012	0,47	470	$6,5 \cdot 10^{-7}$
		0,74	391	$8,7 \cdot 10^{-7}$
		0,99	355	$1,2 \cdot 10^{-8}$
		1,36	361	$1,5 \cdot 10^{-8}$

Как видно из табл 4 и 5, эффективные равновесные и кинетические характеристики изученных клиноптилолитов по стронцию из подземной питьевой воды достаточно близки между собой.

Для подтверждения выводов о возможности расчета выходных кривых на КЛПТах с использованием решения задачи динамики сорбции для одностадийной кинетики на рис.11 приведены расчетные и экспериментальные выходные кривые сорбции стронция при очистке питьевой подземной воды ( $t=8^{\circ}C$ ) на укрупненной установке в реальных условиях.

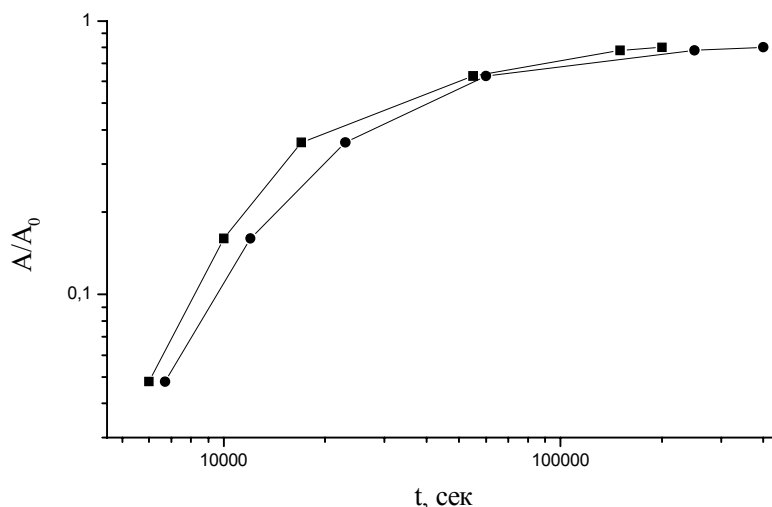


Рис. 11. Расчетные (●-●) и экспериментальные (■-■) выходные кривые  $\text{Sr}^{2+}$  из реальной подземной питьевой воды на Na-форме КЛПТа (Тедзами, Грузия). Условия эксперимента: высота слоя сорбента  $L=113$  см, сечение колонны  $S=113$  см<sup>2</sup>, скорость фильтрации  $V = 2$  л/мин, размер зерен сорбента  $d = 3-5$  мм,  $t=8^\circ \text{C}$

Как видно из представленных на рис. 11 данных, имеет место вполне удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента.

Таблица 6. Время защитного действия слоя КЛПТа месторождения Тедзами при очистке природной питьевой воды от радионуклидов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  в зависимости от скорости фильтрации и  $C/C_0$  (расчет сделан по наименее сорбируемому иону-стронцию)

Высота слоя, см	d, см	C/C <sub>0</sub>	V=1 м/сутки		V=2 м/сутки		V=5 м/сутки		V=10 м/сутки	
			сутки	годы	сутки	годы	сутки	годы	сутки	годы
			200	0,05	10 <sup>-3</sup>	4167	11,4	2025	5,5	555
		10 <sup>-2</sup>	4398	12,1	2037	5,6	613	1,7	393	1,1
		5x10 <sup>-2</sup>	4513	12,4	2060	5,7	729	1,9	463	1,3

На основе приведенного примера можно сделать вывод, что использование приближенных моделей расширяет возможности расчета и позволяет по величинам эффективных коэффициентов распределения и диффузии рассчитать соответствующие выходные кривые на слое клиноптилолитового туфа любой высоты и зернения, и по этим данным (например, по величинам времен защитного действия) осуществить обоснованную сравнительную оценку технологических свойств клиноптилолитов различных месторождений, а также, в случае необходимости, рассчитать режимы работы промышленного фильтра. Так например, используя соответствующие равновесные и кинетические характеристики цезия и стронция на клиноптилолитах, были рассчитаны и спроектированы карты дезактивации для ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Некоторые из полученных результатов приведены в таблице 6.

## Заключение

На конкретных примерах показана возможность и целесообразность математического моделирования и расчета ионообменных процессов на КЛПТх для случаев, описываемых линейной изотермой или изотермой, близкой к линейной, используя решения ионообменной динамики для одностадийной кинетики.

Для решения конкретной практической задачи на основе полученных равновесных и кинетических характеристик исследуемого ионообменного процесса может быть рассчитано время защитного действия слоя КЛПТх различной длины, для сорбента любого зернения и любой скорости фильтрования.

Использование решений динамики сорбции для приближенного расчета ионообменных процессов, описываемых нелинейной изотермой, расширяет возможности моделирования и позволяет осуществлять сравнительную оценку технологических свойств КЛПТх различных месторождений, а также рассчитывать условия работы промышленных фильтров.

## Список литературы

1. Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. Eds. D.W.Ming, F.A.Mumpton. Inter. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995.
2. Natural Zeolites for the Third Millennium. Eds. C.Colella, F.A.Mumpton. De Frede- Editire. 2000.
3. Zeolite' 02, 6th Inter. Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Book of Abstracts. Ed. P.Misaelides, Thessaloniki 2002.
4. Zeolite' 6, 7th Inter. Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Book of Abstracts. Eds. R.S.Bowman and S.E. Delap. Soccoro. New Mexico USA. 16-21 July 2006.
5. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. // Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. с.68-69.
6. Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.Н. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 6. С. 253 -261.
7. Мясников И.А., Гольберт К.А. Внутридиффузионная динамика сорбции в линейной области // Журн. физ. химии. 1953. Т. 26. № 9. С. 1311 -1328.
8. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианов Е.В., Галкина Н.К., Комарова И.В., Никашина В.А. // Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 175 стр.
9. Никашина В.А., Галкина Н.К., Сенявин М.М. // Расчет сорбции ионов металлов ионообменными фильтрами / Деп. № 3668 – 77 от 19.04.76г. 44 с.
10. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. // Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983 г. 238 с.
11. Галкина Н.К., Сенявин М.М. О некоторых закономерностях динамики обмена смесей ионов // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. Вып. 7. С. 1783 -1789.
12. Boyd G.E., Adamson A.W. and Meyers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by zeolites. 2. Kinetics // Journal of American Chemical Society. 1947. V. 69. N 10-11. 2836-2848.
13. Nikashina V.A., Galkina N.K., Komarova I.V., Anfilov B.G., Argin M.A. Evaluation of clinoptilolite-rich tuffs as ion-exchangers, in: Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use. D.W. Ming and F.A. Mumpton (Eds.) 1995. Inter. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, P. 289-293.
14. Senyavin M.M, Nikashina V.A., Novikova V.A., Gradev G.D., Stefanova I.G.; Avramova A.G. Comparative study of ion-exchange properties in natural clinoptilolites of the USSR and Bulgaria with the aim of purifying liquid sewage from atomic power stations. Part 2. Kinetics

of strontium sorption by clinoptilolites of different cationic forms. // J. of Radioanal. and Nucl. Chem., Articles. 1989. V.130, N 2. P. 293-298.

15. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J. Mechanism and kinetics of Isotopic Exchange in Zeolites. Theory // J. Phys. Chem. 1971. V.75, N 25 . P.3846-3855.

16. Thompson P.W., Tassopoulos M.A. Phenomena logical interpretation of two-step uptake behaviour by zeolites. // Zeolites. 1986. V.6. N 1. P.12-20.

17. Беркович С.Е., Никашина В.А. Особенности ионного обмена стронция на различных катионных формах природного клиноптилолита // Неорганические материалы. 1990. Т. 25. В.5. С.1035-1037.

18. Веницианов Е.В. Метод лимитирующей стадии в динамике сорбционных процессов. Сообщение 3. Динамика сорбции при внутридиффузионной кинетике в сорбенте с бидисперсной структурой // Изв. АН СССР. сер. хим. 1980. №9. С. 1981-1984.

19. Хамизов Р.Х. Физико-химические основы комплексной переработки минеральных ресурсов океана. Докторская диссертация. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского, Москва, 1998. 332 стр.

20. Nikashina V.A., Tyurina V.A., Mironova L.I. Sorption of copper(2) ions on the sodium and the calcium forms of zeolites // J. Chromatog. 1980. V. 201. P.107-112.

21. Nikashina V.A., Tyurina V.A., Senyavin M.M., Stefanov G.I., Gradev G.D., Stefanova I.G., Avramova A.I. Comparative study of ion-exchange properties in natural clinoptilolites of the USSR and Bulgaria for the purpose of purification of liquid wastes from nuclear power plants. Part. 1. Study of the equilibrium sorption of Cs and Sr ions from solutions of different composition. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters. 1986. V.105. №3. 175-184.

22. Никашина В.А., Заборская Е. Ю., Махалов Е. М., Рубинштейн Р.Н. Изучение избирательной сорбции стронция природным клиноптилолитом из водных растворов // Радиохимия. 1974. №6. С. 753 -756.

23. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов. // Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С.45-63.

24. Senyavin M. M., Nikashina V. A., Zaitseva E. V. Technological process of fresh water treatment to remove excess strontium of underground sources. // Zeolites'91, Proceeding of 3rd Inter. Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, April, 9-12, Havana, Cuba. 1991. 262-268.

25. Nikashina, V. A. and Zaitseva, E. V. Modeling and calculating of the ion-exchange processes of excess strontium removal by Tedzami clinoptilolite from underground drinking water. // Program and Abstracts, Zeolites'91, 3rd Inter. Conf. on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Havana, Cuba, 1991, 169-170.