

МЕТОДИКА ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ АРМЕНИИ

Геворкян Р.Г.^{1*}, Саргсян А.О.¹, Карамян Г.Г.¹, Алексанян Г.М.¹, Кегеян Е.²

¹ – Ереванский Государственный Университет

² - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Roma, Италия

*rgev@ysu.am; Тел.: (+3741) 57-81-35, Тел./Факс: (+3741) 55-91-36

Введение

Применение природных цеолитов для эффективной очистки стоков от радионуклидов цезия и стронция особенно актуально, поскольку в их отношении цеолиты обладают высокой селективностью. По этой причине были проведены тщательные геолого-петрографические и минералогически-геохимические исследования для классификации и характеристики цеолитовых пород из различных месторождений Армении. Особое внимание было уделено цеолитам из месторождения Нор-Кохб (Ноемберянская область), большую часть которых составляют клиноптилолиты. Именно этот тип цеолита был выбран как базовый минерал для дальнейших исследований.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ клиноптилолитов показал, что доминирующими катионами являются K^+ и Ca^{2+} , и что имеется линейная зависимость между концентрацией воды и суммой катионов Na^+ и Mg^{2+} .

Эксперименты по термическому анализу образцов клиноптилолита показали, что процесс дегидратации происходит при термообработке до $700^{\circ}C$ без разрушения цеолитовой решетки, но выше этой температуры она начинает искажаться. Следовательно, оптимальными условиями термообработки являются температуры ниже $700^{\circ}C$.

Химическая обработка образцов (в щелочах и кислотах) проводилась для увеличения содержания клиноптилолита в цеолитовой породе до 95%. В то же время, эти эксперименты позволяют провести тестирование стабильности образцов при данных химических условиях. Кроме того, исследовалась кинетика выщелачивания некоторых катионов, первоначально присутствующих в структуре цеолита.

Исследовались изотермы адсорбции по отношению к парам воды и бензола, образцов клиноптилолита обработанных кислотами и подвергнутых электронному облучению. Обнаружено, что кислотная обработка при некоторой концентрации улучшает адсорбционные свойства образцов. Электронное облучение дозами вплоть до 10^{15} эл/см² слабо влияет на адсорбционные свойства клиноптилолита, а при больших дозах происходит разрушение структуры.

Была изучена также кинетика адсорбции ионов Cs^+ из растворов его соли, в которых помещались образцы клиноптилолита (необработанные природные, обработанные термически и химически, облученные). Было обнаружено, что скорость адсорбции максимальна в первые 60 минут, после чего она уменьшается, достигая равновесия. Образцы, термообработанные выше $350^{\circ}C$ обнаруживают резкое уменьшение ионно-обменной емкости, а при меньших температурах влияние термообработки незначительно. Для образцов, облученных электронами, эффект доз менее 10^{15} эл/см² также незначителен, а при больших дозах происходит их деструкция и ионно-обменные свойства при извлечении ионов металлов из водных растворов. То же самое наблюдалось в случае γ - облучения.

Для получения моно катионных форм клиноптилолита последний подвергался ионообмену в различных солях металлов. Степень обмена обработанных образцов определялась с помощью химического анализа. Адсорбционные и ионообменные свойства (скорость и глубина) моно катионных форм различных образцов исследовалась в зависимости от типа гостевого катиона и времени контакта.

Найдено, что наилучшее удаление катионов Cs^+ имеет место для образцов клиноптилолита в Na форме и обработанных гипохлоридом натрия.

Проводились также эксперименты по изучению влияния pH раствора (рис. 1), концентрации Cs^+ (табл. 1) и температуры (рис. 2) на ионообменные свойства образцов. Степень экстракции

ионов из растворов выражалась коэффициентом распределения $K_d = \frac{A_0 - A_f}{A_f} \cdot \frac{V}{m}$, где A_0 - концентрация цезия в исходном растворе, A_f - концентрация в очищенном растворе, V - объем раствора и m – масса твердого адсорбента – ионообменника в растворе.

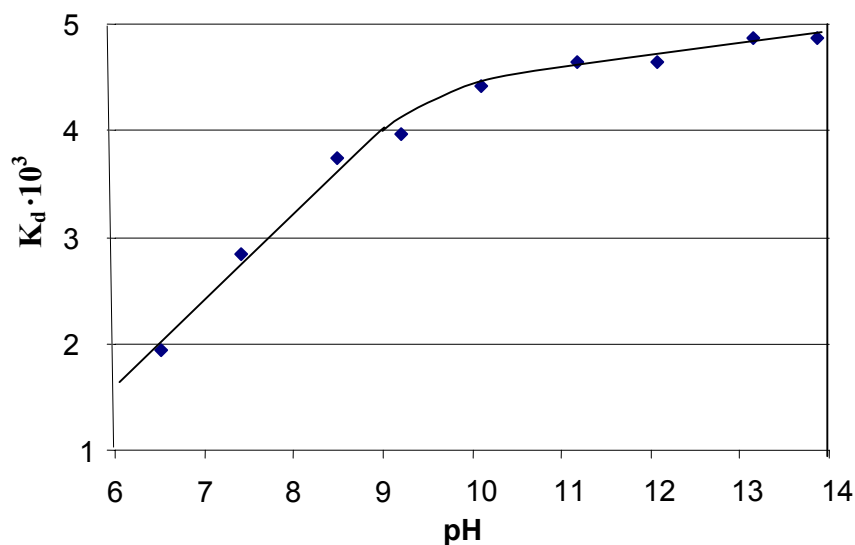


Рис.1. Зависимость K_d для Na-клиноптилолита от pH растворов CsCl.

Таблица 1.

Зависимость коэффициента распределения для клинотилолита от концентрации цезия в растворе

Концентрация Cs^+ , г/л	Коэффициент распределения K_d , мл/г
10^{-2}	$5 \cdot 10^3$
0,2 -1	$2 \cdot 10^3$
5-10	$5 \cdot 10^2$

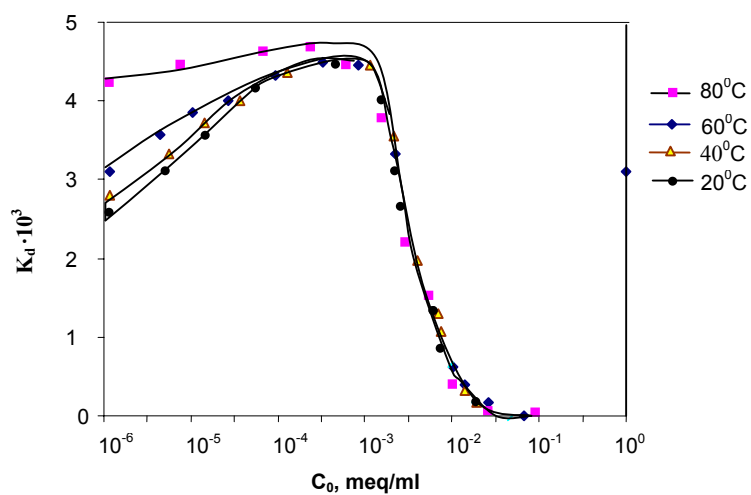


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента распределения для Na-клиноптилолита при различных концентрациях.

В работе исследовалось влияние связующего на приготовление гранул цеолита, их стабильность в статическом и динамических режимах, а также ионообменные свойства в отношении различных катионов в модельных растворах. Оптимальные характеристики, также как и механическую и химическую стабильность имели образцы, изготовленные с помощью поливинилбутирала в качестве связующего.

На основании проведенных экспериментов разработана и сконструирована лабораторная установка для извлечения катионов металлов в динамическом режиме. Эта установка была успешно испытана в экспериментах по удалению Cs^+ из модельных растворов и очистки воды.

Выводы

- Разработана эффективная технология изготовления химически модифицированных образцов клиноптилолита Армении в качестве ионообменника-сорбента для обработки Cs содержащих растворов. Их ионообменные свойства были исследованы в модельных растворах в специально разработанной установке.

- Результаты экспериментов позволяют предложить эти сорбенты для дальнейшего использования для обработки жидких радиоактивных отходов, в частности, на Армянской АЭС.

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ А-485

Литература

1. Freeman D.C., Stamires D.N. // Journal of Chemical Physics, 35. 1961. P.799.
2. Breck D.N. // Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York. 1974. P. 571.
3. Moise J.C., Bellat J.P., Methvier A. // Micropor. Mesopor. Mater. 43. 2001. P. 91.
4. Stamires D.N. // Journal of Chemical Physics. 36. 1962. P. 3174.
5. Simon U., Franke M.E. // Micropor. Mesopor. Mater. 41. 2000. P. 1.
6. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты // М.: Химия. 1985.
7. Vakhidov M.A., Nuritdinov I., Emiraliev A. // Izv. AN USSR, Neorg. Mater. 26. 1990. P. 1270.
8. Sayed M.B., Micropor. Mesopor. Mater. 37. 2000. P. 107.
9. Dexter D.L. // Solid State Phys. 1958. 6. P. 353
10. Gevorgyan R., Guyumjyan O., Djrbashyan R., Mnacakanyan A., Mchitaryan R., Petrosov I., Sadoyan A., Sargsyan H. Deposits of Armenian zeolites // 13th International Zeolite Conference, Montpellier, 8-13.07. 2001, Book of Abstracts, 01-R-03.
11. Gevorgyan R., Yeritsyan H., Keheyany Y., Sargsyan H., Sahakyan A., Hovhannisyan A. Zeolite Modification and Application Study for Decontamination of Nuclear Liquid Waste // 13th International Zeolite Conference, Montpellier, 8-13.07. 2001. Book of Abstracts, 31-R-09, 31-R-10.
12. Геворкян Р., Ерицян Г., Кегеян Е., Карамян Г., Саргсян А., Саакян А. Модифицированные цеолиты Армении для обезвреживания жидких радиоактивных отходов // Вестник МАНЕБ, Санкт-Петербург, 2001. N. 6 (42), вып.2. СС. 59-60.
13. Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Gevorgyan R.G., Keheyany Y.M., Yeritsyan H.N., Hovhannesyan A.S., Sahakyan A.A. Study of Sorption Properties of Irradiated Zeolites (from the Armenian geological area) // Chemie der Erde. 2002.
14. Nikoghosyan S., Yeritsyan H., Sahakyan A., Hovhannisyan A., Sargsyan H., Gevorgyan R., Keheyany Y. Influence of Electron Bombardment on the Specific Conductivity of Armenian Natural Clinoptilolite // Zeolite. 02. Sixth International Conference, Thessaloniki, Greece, Book of Abstracts, 2002. P. 254.
15. Nikoghosyan S., Yeritsyan H., Sahakyan A., Hovhannisyan A., Sargsyan H., Gevorgyan R., Keheyany Y. Dielectric Properties of Armenian Natural Clinoptilolite Irradiated by Electrons with Energy 8 MEV // Zeolite. 02. Sixth International Conference, Thessaloniki, Greece, Book of Abstracts, 2002. PP. 325-326.
16. Harutunyan V.V., Gevorgyan V.A., Yeritsyan H.N., Hovhannisyan A.S., Sargsyan H.H., Gevorgyan R.G., Keheyany Y. Luminescence Properties of Armenian Natural Clinoptilolite // Zeolite. 02. Sixth International Conference, Thessaloniki, Greece, Book of abstracts, 2002. PP. 132-133.
17. Sargsyan H.H., Babayan G.G., Karamyan G.G., Gevorgyan R.G. On the Possibility of Synthesis of the New Zeolite Minerals on the Base of Armenian Natural Clinoptilolite Tufes // Zeolite. 02. Sixth International Conference, Thessaloniki, Greece, Book of Abstracts, 2002. P. 329.

18. *Gevorgyan R.G., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Keheyanyan Y.M., Yeritsyan H.N., Hovhannesyan A.S., Sahakyan A.A.* Study of Absorption Properties of Modified Zeolites // *Chemie der Erde*. V. 62, 2002. PP. 237-242.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПИГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/geoecol-6.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна