

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի բնական հանդես **63, №3, 2010** Химический журнал Армении

УДК 541.183+543.544

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ РАДИОИЗОТОПОВ СТРОНЦИЯ
НА НАТРИЙЗАМЕЩЕННЫХ МОРДЕНИТАХ АРМЕНИИ**

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
E-mail: chemdep@seua.am

Поступило 25 VI 2008

Изучены характеристика равновесия и кинетика ионного обмена на натуральных морденитах Na-форм. Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии составляли величины порядка $D=10^{-7}-10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Полученные результаты по сорбции на морденитах могут быть использованы для технологических нужд при очистке радиоактивных сточных вод.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 10.

На атомных электростанциях (АЭС) накапливаются большие количества жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности с небольшим содержанием солей. В настоящее время извлечение радиоактивных отходов из сточных вод АЭС является серьезной экологической проблемой. Для извлечения радиоактивных изотопов пригодны высококремнеземистые природные цеолиты (мордениты), обладающие достаточной химической стабильностью, устойчивостью к действию высокого уровня радиации, высокой емкостью, ионнообменной селективностью к долгоживущим изотопам ^{137}Cs и ^{90}Sr , а также низкой себестоимостью [1].

Создание и усовершенствование ионообменной технологии очистки радиоактивных сточных вод с использованием природных адсорбентов - цеолитов, и их модификация требуют систематического исследования ионообменных свойств этих материалов.

В литературе достаточно широко представлены результаты изучения ионного обмена цезия и стронция на цеолите, которые способствовали созданию технологических решений по переработке жидких радиоактивных отходов [2].

Использование цеолитов в работах по ликвидации крупных аварий АЭС (Три Майл Айленд, США, 1981 г.; Чернобыль, 1986 г.) однозначно доказало эффективность применения природных цеолитов для очистки сточных вод и захоронения радиоактивных отходов [4]. Опубликованы результаты ряда исследований [1-5] ионного обмена на цеолитах. Но индивидуальные особенности каждой системы цеолит-катион делают необходимым определение равновесных и кинетических характеристик для каждого конкретного случая. Ионный обмен на цеолитах считается диффузионно-контролируемым процессом, при этом лимитирующей стадией может являться как внутренняя, так и внешняя диффузия. В работах [5, 6, 8] приведены значения коэффициентов диффузии, отличающиеся друг от друга в пределах нескольких порядков (10^{-8} – 10^{-14} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), что затрудняет их использование в технологических расчетах. В Армении обнаружены крупные залежи цеолитизированных туфов (в Шираке) запасом 900 млн тонн [10] (содержание морденита составляет 60-80%) [10].

Основной задачей данной работы является кинетическое исследование ионного обмена ионов стронция на натриевой форме морденита Ширака.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Модельные растворы готовились на основе деионизированной воды с добавлением хлорида стронция до содержания Sr^{2+} 5 и 100 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Ионообменные опыты проводили при 25 и 40°C и массовом соотношении цеолит:раствор – 1:20. Образцы Na-морденита фракции 0,35-0,63 мм выдерживали в растворе от 5 до 240 мин. Измерения концентрации ионов Sr^{2+} проводились методом фотометрии пламени [6].

На рис. 1 приведены данные зависимости адсорбции ионов Sr^{2+} (a , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) от равновесной концентрации C_{∞} ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Как видно, адсорбция при малых и больших концентрациях протекает двумя механизмами.

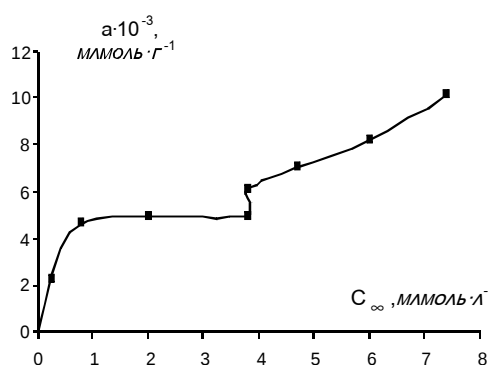


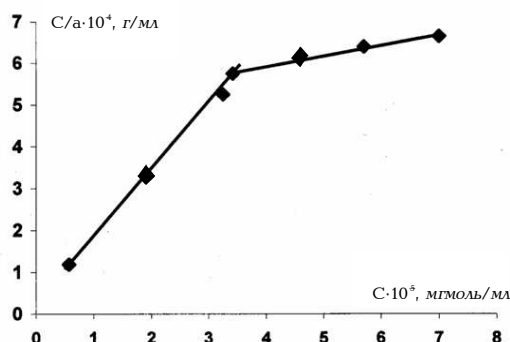
Рис. 1. Зависимость адсорбции ионов Sr^{2+} от равновесной концентрации ($T=40^{\circ}\text{C}$).

Опытные данные удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра [6], которое для мономолекулярной адсорбции применимо также для ионного обмена и имеет следующий вид:

$$\frac{C_{\infty}}{a} = \frac{1}{a_m \cdot K} + \frac{C_{\infty}}{a_m},$$

где a_m – максимальная адсорбционная емкость ($\text{мЛМОЛЬ} \cdot \text{г}^{-1}$), C_{∞} – равновесная концентрация ($\text{мЛМОЛЬ} \cdot \text{л}^{-1}$), a – адсорбция ионов ($\text{мЛМОЛЬ} \cdot \text{г}^{-1}$), K – константа равновесия ($\text{л} / \text{мЛМОЛЬ}$).

На рис. 2 приведена изотерма адсорбции в координатах Ленгмюра. Точки изотермы ложатся на двух пересекающихся прямых. Очевидно, это связано с наличием двух разных типов обменных центров, обладающих различной энергией. В случае малых концентраций реализуются центры на внешней поверхности.



Наклон прямой и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, позволяют вычислить константы a_m и K , приведенные в табл. 1.

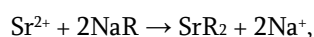
Таблица 1

Параметры равновесной адсорбции Sr^{2+} на Na-мордените Ширика ($t=25^{\circ}\text{C}$)

Параметры	Малые концентрации	Большие концентрации
$a_m, \text{мЛМОЛЬ} \cdot \text{г}^{-1}$	6.2	45
$K, \text{л} \cdot \text{мЛМОЛЬ}^{-1}$	$4 \cdot 10^6$	$4.87 \cdot 10^4$

Обработка опытных кинетических данных ионного обмена на цеолитах требует определенных ограничений, которые делают возможным математическое описание рассматриваемой системы.

Рассмотрим кинетическую кривую гетерогенного ионообменного процесса, контролируемого внутридиффузионным механизмом (рис. 3) для ионообменной реакции, имеющей вид:



где R – алюмокремнеокислородная матрица цеолита.

В процессе ионного обмена в цеолитах в интервале времени от 0 до τ_{∞} действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. В интервале от 0 до τ_{∞} количество поглощенного катиона Sr^{2+} будет определяться только обменом Sr^{2+} и NaR на поверхности частиц цеолита, т.е. внешнедиффузионным механизмом. Тогда скорость поглощения входящего катиона можно определить из уравнения (1):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{3D^{\ell} \cdot C}{r \Delta r_0}, \quad (1)$$

где D^{ℓ} (коэффициент диффузии катиона Sr^{2+} в растворе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; C – концентрация обменивающегося катиона в растворе, мг-экв/мл ; r – средний радиус цеолитовых частиц, мм ; Δr_0 – толщина диффузионного слоя пленки жидкости, окружающей частицу, мм ; $\frac{dQ}{dt}$ – скорость поглощения катиона Sr^{2+} , $\text{мг-экв} \cdot \text{с}^{-1}$.

Константа скорости реакции, характеризующая внешнедиффузионный механизм, находится из уравнения (2):

$$R = \frac{3D^{\ell}}{r \Delta r_0 K}, \quad (2)$$

где $K = \frac{C^s}{C^{\ell}}$ – равновесный коэффициент распределения. Выражая константу скорости реакции через скорость поглощения входящего катиона, получим:

$$R = \frac{dQ / d\tau}{C K}. \quad (3)$$

Все величины, стоящие в правой части уравнения, находятся из экспериментальных данных. Так как время τ_1 очень мало, концентрация исходного раствора в этом интервале времени остается практически постоянной [5], и, следовательно, уравнение (3) применимо для обработки данных, полученных динамическим и статическим методами. В интервале от τ_1 до τ_2 (τ_2 – время установления равновесия Sr^{2+} и NaR на поверхности цеолита) количество поглощенного катиона Sr^{2+} будет определяться отношением скоростей обмена на поверхности и внутри зерна. В интервале от τ_2 до τ_{∞} количество поглощенного Sr^{2+} будет определяться только обменом внутри зерна цеолита. Тогда в этом интервале для расчета коэффициента диффузии и константы скорости обмена, характеризующей внутридиффузионный механизм, можно использовать уравнение, полученное Баррером [7-9]:

$$F = \frac{Q_{\tau}}{Q_{\infty}} = \frac{6}{r} \left(\frac{Dr}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$B = \frac{\pi^2 D^{\ell}}{r^2}, \quad (5)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии обменивающейся пары ионов, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; τ – время контакта, с ; $F = Q_{\tau} / Q_{\infty}$ – степень поглощения ионов Sr^{2+} ; Q_{τ} – сорбированное количество за время τ , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$; Q_{∞} – сорбированное количество при $\tau \rightarrow \infty$, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, r – размер зерен цеолита, мм .

В данной работе представлены результаты изучения кинетики ионного обмена Sr^{2+} на Na-форме морденита Ширакского месторождения в зависимости от концентрации исходного раствора и температуры. Исследование было проведено методом ограниченного обмена (кинетика в статике) с соотношением цеолит:раствор – 1:20 при непрерывном перемешивании.

На рис. 3 приведены кинетические кривые ионного обмена Sr^{2+} на Na-мордените Ширакского месторождения при различных концентрациях исходного раствора. Для сравнения приведены также кривые ионного обмена Sr^{2+} на Na-мордените Болгарии [6].

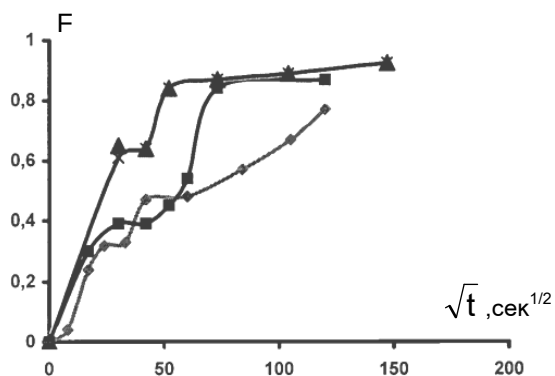


Рис. 3. Кинетика ионного обмена $\text{Sr}^{2+} + 2\text{NaR} \rightarrow \text{SrR}_2 + 2\text{Na}^+$ в координатах $F - \sqrt{t}$
 ◆ $C=100 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} + 40^\circ\text{C}$ Болг; ■ $C=100 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} + 40^\circ\text{C}$ Шир;
 ▲ $C=30 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} + 25^\circ\text{C}$ Шир

Скорость поглощения ионов Sr^{2+} определена из графика в координатах $Q - \tau$ как тангенс угла наклона к касательной, выходящей из начала координат.

Для расчета констант скорости обмена предварительно был найден эффективный коэффициент диффузии для данной пары обменивающихся ионов из графика в координатах $F - \sqrt{t}$:

$$F = \frac{Q_{\tau}}{Q_{\infty}} = \frac{6}{20} \left(\frac{D' \tau}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$D' = \frac{\pi^2}{36} \text{tg}^2 \alpha.$$

Для больших значений τ использовано уравнение (7):

$$\ln(1 - F) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \frac{D^\ell \pi^2 \tau}{r_0^2}. \quad (7)$$

Для расчета коэффициента диффузии был построен график в координатах $\ln(1-F)-\tau$. Тангенс угла наклона: $\operatorname{tg} \alpha = \frac{D^\ell \pi^2}{r_0^2}$, откуда определили коэффициент диффузии при больших временах:

$$D^\ell = \frac{r_0^2}{\pi^2} \operatorname{tg} \alpha. \quad (8)$$

Сравнивая скорости процессов, протекающих на внешне- (R) и внутридиффузионном (B) механизмах (табл. 2), удалось установить, что процесс ионного обмена во всех трех случаях, в зависимости от концентрации исходного раствора и при постоянстве других параметров, будет контролироваться различными механизмами: внутридиффузионным, смешанным или внешнедиффузионным.

При 40°C и $C_0(\text{Sr}^{2+})=1,14 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ и малых временах процесс ионного обмена контролируется внутридиффузионным механизмом ($B < R$, $2,68 \cdot 10^{-4} < 2,45 \cdot 10^{-3}$). При больших временах процесс контролируется внешнедиффузионным механизмом ($B > R$, $45,12 \cdot 10^{-5} > 3,3 \cdot 10^{-6}$). Именно этим и объясняется “странный” вид кривой, форма которой повторяется и в двух других случаях.

В работах [6,9] обращается внимание на наличие различных по скоростям стадий ионообменного процесса на цеолите. Установлено, что в большинстве случаев применение уравнения (7) приводит к наличию двух эффективных диффузионных коэффициентов D_1 и D_2 .

На рис. 4 приведен график зависимости $\ln(1-F)-\tau$, из которой по уравнению (7) определили D_1 и D_2 .

В табл. 2 приведены значения определенных нами эффективных коэффициентов диффузии, характеризующих диффузию как в транспортных (поры между кристаллами в микрозернах), так и цеолитовых порах.

Причину различий в значениях эффективных коэффициентов диффузии (D_1 и D_2) нужно искать в обмене позиционно различных катионов в отдельных стадиях процессов.

Таблица 2

**Кинетические параметры ионного обмена Sr^{2+} на Na^{+} -
форме морденита Ширака и Болгарии [6] в зависимости от концентрации и температур
исходного раствора**

Обмени- вающиеся пары ионов	Концентрация исходного раствора, $\text{мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Внешнедиффузионная область			Внутريدиффузионная область	
			$\frac{dQ}{dt} \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{мМоль} \cdot \text{г}}{\text{л} \cdot \text{с}^{-1}}$	$K = \frac{C_{\text{ц}}}{C_{\text{ж}}}$	R , с^{-1}	$D \cdot 10^8$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	B , с^{-1}
$\text{Sr}^{+2} \rightarrow 2\text{Na}^{+}$	0.34	25	малые времена				
			0.49	37	$3.9 \cdot 10^{-4}$	10.3	$40.6 \cdot 10^{-5}$
			большие времена				
			0.048	375.8	$5.21 \cdot 10^{-6}$	$D_1=1.24$ $D_2=6.0$	$4.88 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sr}^{+2} \rightarrow 2\text{Na}^{+}$	1.14	40	малые времена				
			2.35	8.43	$2.45 \cdot 10^{-3}$	6.8	$26.8 \cdot 10^{-5}$
			большие времена				
			0.049	133.3	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$D_1=1.3$ $D_2=5.0$	$45.12 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sr}^{+2} \rightarrow 2\text{Na}^{+}$ [6]	1.14	40	малые времена				
			$0.195 \cdot 10^5$	4.5	$2.2 \cdot 10^{-3}$	4.4	$17.4 \cdot 10^{-5}$
			большие времена				
			0.012	87	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$D_1=0.27$ $D_2=6.7$	$1.06 \cdot 10^{-5}$

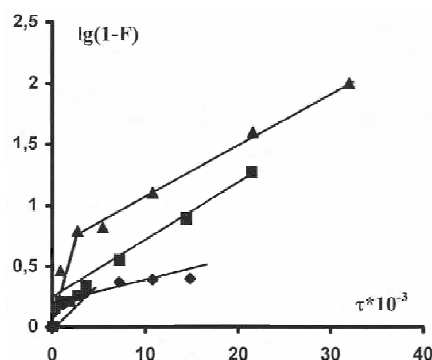


Рис. 4. Зависимость $\lg(1-F)$ от времени τ на Na-мордените Ширака и Болгарии.

—◆— $C=100 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} + 40^\circ\text{C}$ Болг; —■— $C=100 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} + 40^\circ\text{C}$ Шир;
—▲— $C=30 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} + 25^\circ\text{C}$ Шир

Определенные эффективные коэффициенты диффузии и установленный специфический характер кинетики ионного обмена при больших временах, характеризующиеся двудиффузионными коэффициентами, служат полезной информацией для выяснения кинетики ионного обмена на мордените.

Таким образом, модифицированный морденит Ширакского региона служит перспективным объектом для исследований по извлечению ^{90}Sr и ^{137}Cs из слабоактивных водных растворов атомных электростанций.

ՄՏՐՈՆՑԻՈՒՄԻ ՈԱՂԻՈՒԶՈՏՈՂՆԵՐԻ ՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՆԱՏՐԻՈՒՄՓՈԽԱՆԱԿՎԱԾ ՍՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ

Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ստորոնցիումի ռադիոիզոտոպների իոնափոխանակության հավասարակշռության և կինետիկայի բնութագրերը Na-մորդենիտի վրա: Հաշվված են դիֆուզիայի էֆեկտիվ գործակիցները $D_0 \cdot 10^{-7} - 10^{-8} \text{ սմ}^2 \cdot \text{վրկ}^{-1}$ կարգի: Մորդենիտի վրա սորբցիայի ստացված արդյունքները կարող են կիրառվել ռադիոակտիվ ջրերի մաքրման տեխնոլոգիայում:

STRONTIUM RADIOISOTOPE SORPTION ON ARMENIAN SODIUM-SUBSTITUTED MORDENITE ROCK

F. H. GRIGORYAN

State Engineering University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan 0009, Armenia,
E-mail: chemdep@seua.am

Large deposits of zeolized tuffs have been discovered in Armenia (Shirak region). Equilibrium characteristics and the kinetics of ionic exchange on the natural sodium-mordenite of Armenia are the

major issues covered in this work. Concentration of Sr^{+2} is determined by flame photometry tool method. As it was shown, two mechanisms determine at lower and higher concentrations of Sr^{+2} . The experimental data well coincide with Lengmure equations. In this work, the results of the investigation of ionic exchange of Sr^{+2} on sodium-mordenite as depended on the concentration of initial solution and temperature are presented. Ionic exchange proceeds by inner-diffusion mechanism at lower periods of time, while at higher periods of time the process is controlled by outer-diffusion mechanism.

Thus, the modified mordenite of Shirak region could serve as perspective adsorber for trapping Sr^{+2} from diluted solutions coming from atomic power stations.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Природные цеолиты / под ред. Г.М. Цицишвили. М., Химия, 1985.
- [2] Челищев Н.Ф. // Изв. Ан. СССР, сер. неорг. материалы, 1975, т. II, №4, с.704.
- [3] Grigoryan F.A., Hambardzumyan A.F., Haroyan A.A., Karapetyan A.D. // Studies in Surface Science and Catalysts, 2001, v. 135, p. 120.
- [4] Chelischev N.F. in: D.W.Ming and F.A.Mupton (eds), Natural Zeolites, Brocports, N.Y., 1995, p. 525.
- [5] Челищев Н.Ф., Володин В.О. // Геохимия, 1976, №12, с. 1803.
- [6] Галабова И.М., Градев Г.Д. // Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, Мицнереба, 1985, с.124.
- [7] Sherry H.S. // Adv.Chem.Ser., 1971, v. 101, p. 305.
- [8] Barrer R.M. / Zeol. Clay Min.Sieves, London, AP, 1978.
- [9] Barrer R.M. // J. Jnong. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 629.
- [10] Петросов Н.Х., Джрбашян Р.Т., Мнацаканян А.Х. Главнейшие месторождения цеолитов Армении, Ереван, НАН РА, ИГН, 1999.