

Синтез на зеолити от летяща пепел с приложение в системи за пречистване на течни радиоактивни отпадъци

Неда Христова Йорданова,

nedenceto9301@abv.bg

Резюме

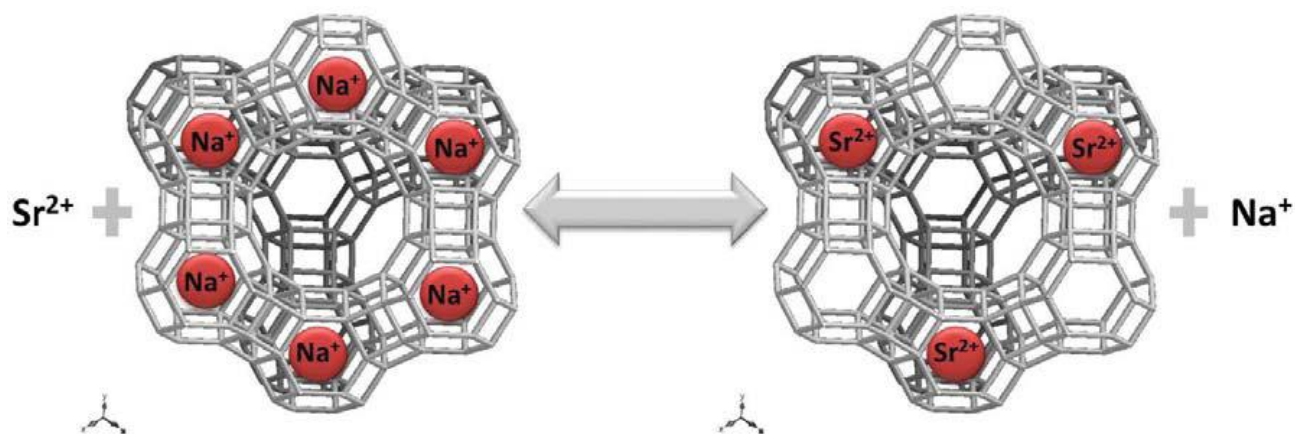
В това проучване е проведен опит за получаване на зеолит от летяща пепел, уловена от димните газове при изгарянето на лигнитни въглища от басейна „Марица Изток“. Приложен е двустапален метод на синтез- алкално стапяне и хидротермална активация. Получена е FAU структура, идентифицирана чрез SEM и рентгеноструктурен анализ, която според литературни данни е подходяща за улавяне на радиоактивните Sr^{2+} и Cs^+ от замърсени води. Развитието на тази технология може да допринесе за решаването на два сериозни проблема, свързани с енергетиката - депонирането на огромни количества пепел и очистването на течни радиоактивни отпадъци.

Ключови думи: зеолити от летяща пепел, пречистване с йонообмен, течни радиоактивни отпадъци

Въведение

Радиоактивните отпадъци (РАО) се генерират, както в процес на ядрено-горивния цикъл, така и при използването на източници на йонизиращи лъчения в промишлеността, селското стопанство, медицината и научните изследвания [1]. РАО могат да бъдат течни, твърди и газообразни, като за тях не се предвижда по-нататъшно използване. Течните отпадъци се разделят на преходни, високо, ниско и средноактивни. Концентрацията на радионуклеиди при високоактивните отпадъци е такава, че трябва да бъде предвидено топлоотделяне при съхранението и погребването им. Съдържанието на радионуклеиди в ниско- и средноактивните отпадъци не изисква специални мерки за отвеждане на топлоотделянето при съхранение и погребване. Преходните отпадъци са такива, които могат да бъдат освободени от контрол след подходящо обработване и/или временно съхранение за период от време, не по-голям от 5 години [2]. Едни от основните радиоактивни замърсители са цезий (^{137}Cs), който е β - γ излъчвател и стронций (^{90}Sr) – β -емитер с периоди на полуразпад съответно 29 и 30 години [3]. Известни са различни методи за обработване и преработване на радиоактивните води с цел да се намали количеството и обема на радиоактивните замърсители и привеждането им във форма, подходяща за дълговременно съхранение и погребване. Дейности по контролиране, преработване и подготовката за съхранение на течни РАО в България се извършват в „ПХРАО-Нови хан“. Системата за преработване в предприятието е съставена

от отделни модули, позволяващи гъвкавост и повторяемост на операциите по почистването. Тя включва грубо филтруване през ръкавен филтър, ултрафилтрация, зеолитна филтрация и йонообменни филтри. Като самостоятелно звено работи вакуумизпарител, където се концентрират течни РАО с по-високо солесъдържание и повече утайки. Системата има модул за дезактивация с химически реагенти. Преработката завършва с циментиране на РАО във варели с вместимост 200 ѓ. Циментирането се извършва по т. нар. студени методи, в отделно помещение със собствена вентилация, предотвратяваща разпространяването на радиоактивно замърсяване и циментов прах. Съоръжението е проектирано като полу-автоматично, отделните операции се контролират дистанционно от пулт за управление [4]. В процеса на почистване на течни РАО, съществено значение имат зеолитните филтри. Зеолитите представляват голяма група минерали с алумосиликатна кристална структура. Характерно за тях е подреждането на $[\text{SiO}_{4/2}]$ и $[\text{AlO}_{4/2}]$ - тетраедри, свързани помежду си в ъглите от споделени кислородни атоми [5]. Поради подходящата си структура, химичната си инертност, високия си капацитет и стабилност, зеолитите са много подходящи за почистване на радиоактивни води чрез йонообмен. Възможността едни йони да бъдат изоморфно заменени с други, осигурява разнообразни модификации на зеолитите, при което се запазва изходната им структура, но се придават нови свойства. Характерът на обмена зависи, както от природата, размера и заряда на катиона, така и от състава и структурата на зеолита. От структурата на зеолита и от природата на катиона зависи допустимата степен на йонообмен, при която не се разрушава кристалната структура [6]. Процесът на йонообмен протича, поради отрицателния заряд на $[\text{AlO}_{4/2}]$ -тетраедрите, който се компенсира от лесно заменяеми метални катиони: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. [7]. Най-често срещаната структура е с Na^+ компенсиращ катион, който лесно може да бъде заменен с йоните Cs^+ и Sr^{2+} . Процесът на йонообмен е показан на фиг. 1.



Фиг. 1 Йонообмен на Na^+ със Sr^{2+} йони във вода

Понастоящем са известни над 40 природни и 220 синтетични зеоли. Опити за получаване на синтетични зеоли се правят от 1862 г., но първият успешен опит е докладван едва през 1948 г. От получените голям брой синтетични зеоли, повечето нямат природни аналози. В сравнение с природните зеоли, синтетичните имат значителни предимства като: еднородност на фазовия състав, висока степен на чистота, еднакъв размер на порите и по-добри йонообменни свойства [8]. Разнообразието от синтетични зеоли се дължи на големия брой структурни комбинации, в които могат да бъдат свързани вторичните изграждащи единици. Въпреки, че са известни над 220 синтетични зеоли, само някои от тях се използват широко в промишлеността, като: LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), MOR (Mordenite), MFI (ZSM-5), BEA (Beta) и др. Представеното в доклада изследване има за цел получаването на синтетичен зеоли от отпадъчен материал с преобладаващ алумосиликатен състав. Подходяща изходна суровина за синтеза се явява летящата пепел, получена от прахово изгаряне на въглища. В България над 40 % от електропроизводството се осигурява от изгарянето на лигнитни въглища от басейна „Марица Изток“, при което се генерират тонове пепелен отпадък, който макар и улавян в специализирани съоръжения, се явява сериозен замърсител на околната среда при депонирането му в активни земни пространства.

Методи и материали

На синтез са подложени 3 вида летяща пепел добита от електрофилтрите на трите най-големи електрически централи в страната- ТЕЦ „Марица Изток 2“, ТЕЦ „AES Гълъбово“, ТЕЦ „Марица Изток 3 Контур Глобал“. Физико-химичните свойства и на 3-те вида пепел са изследвани в предишни публикации, като основните различия са обобщени в табл. 1.

Табл. 1. Физико- химични характеристики на ЛП

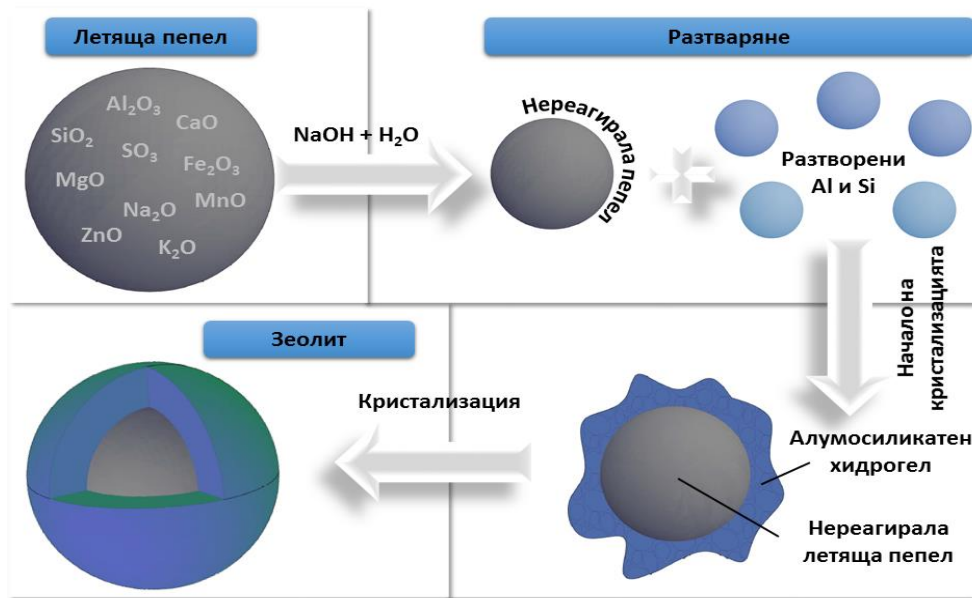
Пепел	Елементен състав	Съотношение кристална/аморфна съставляваща, %	Кристални фази
ЛП _{МИ2}	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, SO ₃ , CaO, MnO, ZnO, K ₂ O, Na ₂ O	57/43	хематит, кварц, брушит, мулит
ЛП _{АЕС}	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, SO ₃ , CaO	35/65	кварц, магнетит, мулит, хематит, анортит
ЛП _{МИ3}	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, SO ₃ , K ₂ O, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , MnO, TiO ₂	45/55	кварц, магнетит, мулит, хематит, анортит

И към трите вида ЛП е приложен двустъпален метод на синтез - хидротермална активация с предварително алкално стапяне – Фиг. 2. Смес от ЛП и натриева основа (NaOH) в съотношение 1:2 в никелов тигел се третирам термично при температура 550 °C за 1 h. Получената твърда фаза се смита до прахообразно състояние, поставя се в полипропиленов съд и се разтваря в 100 ml дестилирана вода при едновременно магнитно разбъркване. Пробата се оставя да престои 18 h при атмосферни условия в затворен съд, след което се подлага на хидротермален синтез при 90 °C за време 2 h. Синтезираният материал се отделя чрез филтруване, промива се с дестилирана вода и се изсушава при температура 120 °C. Идентификацията на получените продукти от синтеза е извършена чрез рентгеноструктурен анализ с дифрактометър тип Brucker D2 с $\text{CuK}\alpha$ – лъчение и Ni – филтър. Морфологичен анализ е проведен чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) с микроскоп модел JSM6390 [9].



Фиг. 2 Технологична последователност на синтеза.

Експериментите с трите вида LP_{AES} , LP_{MI2} и LP_{MI3} са проведени по аналогичен път. Кристализацията на алумосиликатна маса от пепел в зеолит е описана в литературата и протича по механизма, показан на фиг. 3.



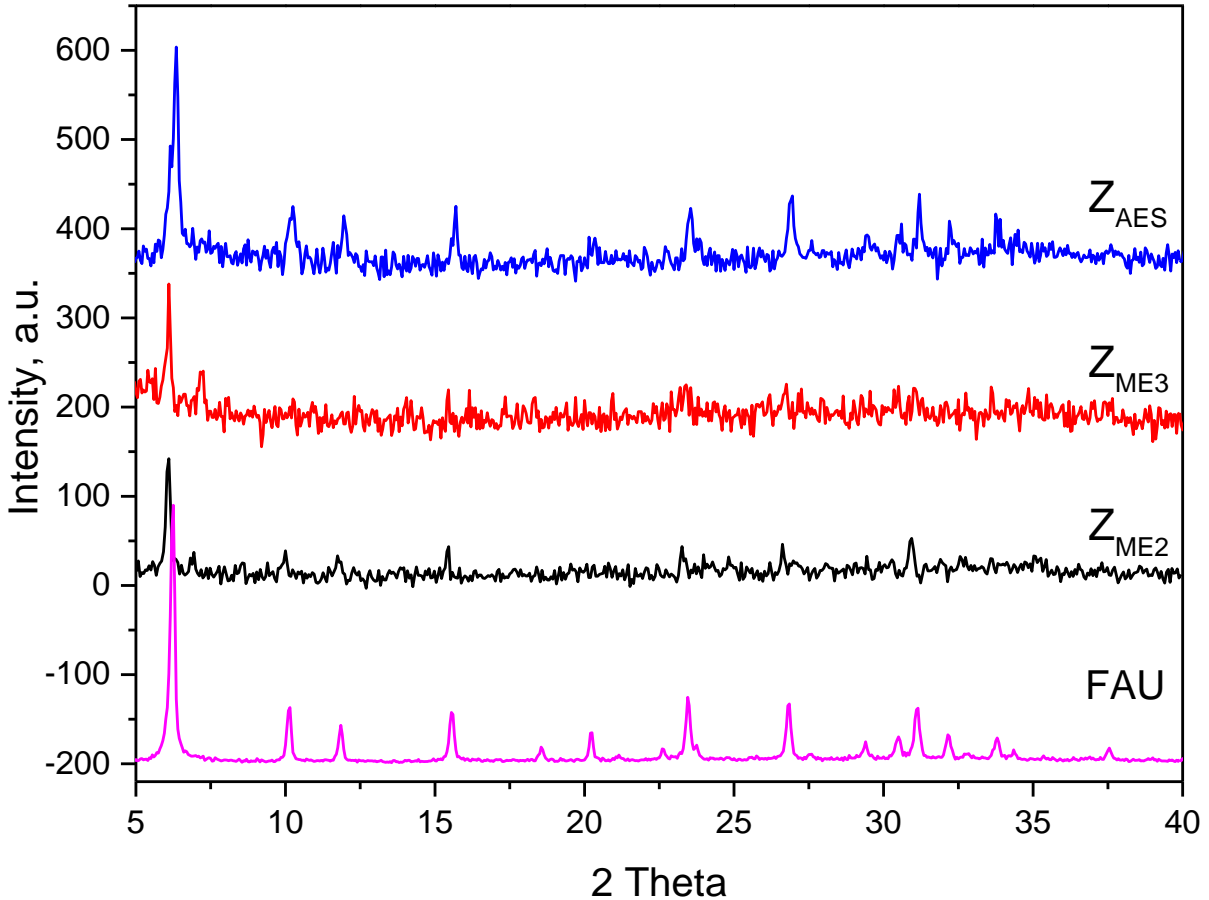
Фиг.3 Визуализация на процеса на кристализация на зеолит [10].

Резултати и дискусии

Резултатите от проведения рентгеноструктурен анализ на образците, получени след двустъпален синтез, са представени на Фиг. 4. За да се идентифицира структурата на синтетичните материали е проведен рентгенофазов анализ в съпоставка с референтни зеолитни структури.

При трите образци се регистрират характеристичните рефлексии на FAU зеолитна структура и отсъствие на аморфно хало, което е показател за пълната трансформация на аморфните SiO_2 и алумосиликати в кристален зеолит. При рентгенофазовия анализ на образец Z_{ME2} , получен при синтеза от ЛП_{МИ2}, и образец Z_{ME3} (от ЛП_{МИ3}) се регистрира малък пик при $2\Theta=7.19$, който се асоциира с присъствието на LTA фаза в синтетичния материал. Образец Z_{AES} , синтезиран от ЛП_{AES}, има най-изразено присъствие на FAU, като върху рентгенограма му се идентифицират всички характеристични рефлексии на референтния материал.

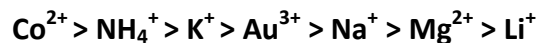
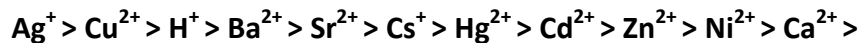
SEM изображенията от морфологичния анализ на синтезираните материали и на референтен FAU са представени на фиг. 5. Получените кристални структури се характеризират с типичната морфология на FAU. При зеолитите от ЛП се наблюдава наличието на агломерати, кристализирани върху повърхността на не реагиралите пепелни частици. Размерът на индивидуалните кристали се изменя в широк диапазон за материалите, синтезирани от различни изходни суровини. Морфологичният анализ на образец Z_{ME2} , при увеличение $\times 10\,000$ показва многобройни взаимноизрастнали кристали на FAU. Средната големина на кристалите е около $1\mu m$. На SEM изображението на образец Z_{ME3} се наблюдават подобни по размер кристали на FAU, като се установява кристализацията и на друг вид фаза. При образец Z_{AES} , кристалите на FAU са израснали като индивидуални форми със субмикронни размери.



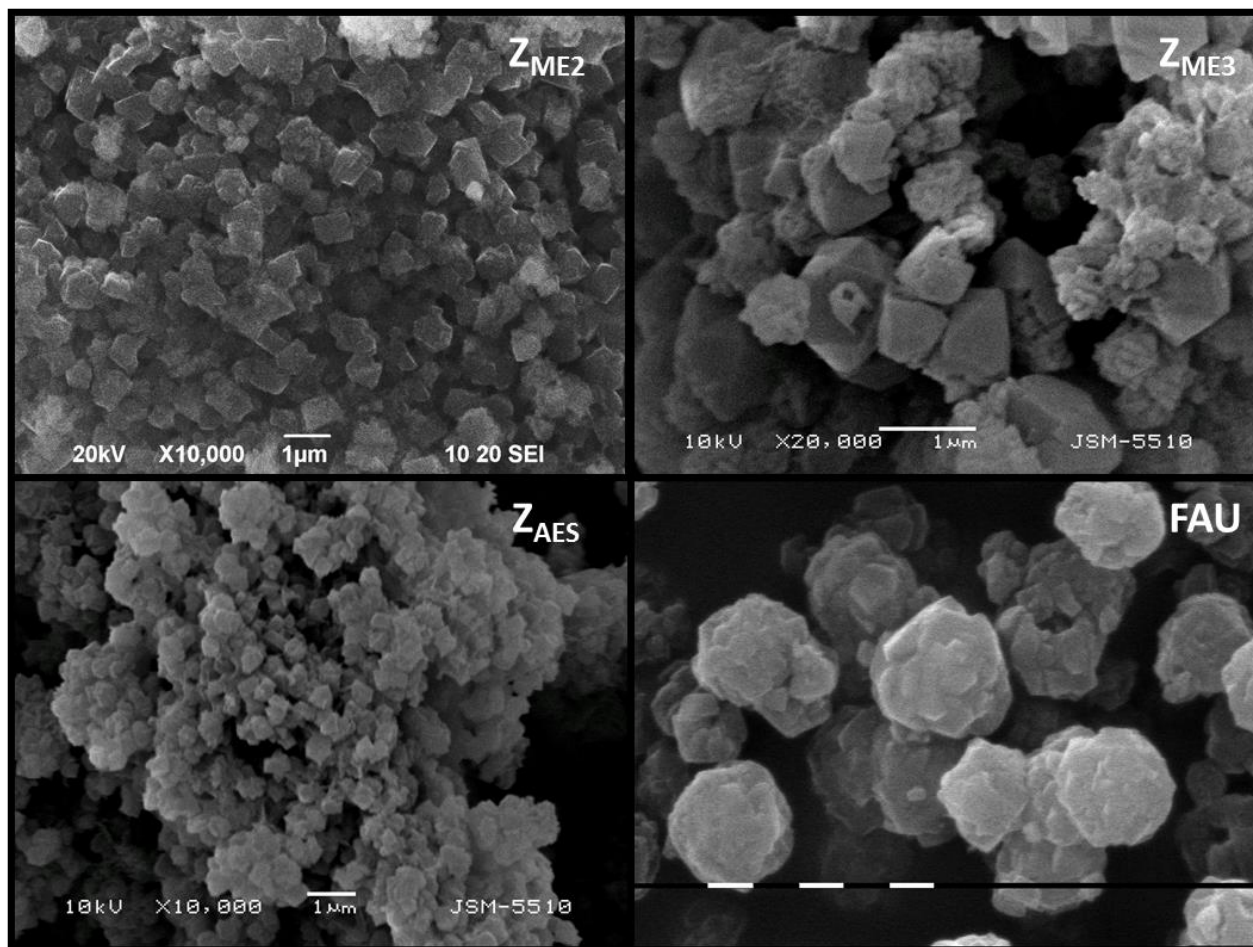
Фиг. 4. Рентгенофазов анализ на образци Z_{ME2} , Z_{ME3} , Z_{AES} и референтен зеолит FAU

Разликата в размера на кристалите на зеолитит, синтезирани от пепел, най-вероятно се дължи на различната гранулометрия на изходните материали.

По литературни данни, селективността при йонообмен на зеолит FAU, синтезиран от чисти материали, намалява реда [6]:



FAU проявява силен афинитет към йоните на Sr^{2+} и Cs^+ , което е предпоставка за прилагането му в системите за преработка на течни PAO. Налични са изследвания, които показват, че заместването на над 70 % Na^+ със Sr^{2+} катиони води до промяна в структурата на зеолита и получаването на нова твърда фаза, обогатена на Sr^{2+} [11]. Такъв ефект би бил благоприятен за осъществяване на директно погребване на йонообменни смоли без да се налага допълнително циментиране.



Фиг. 5. SEM изображения на образците Z_{ME2}, Z_{ME3}, Z_{AE}

Заклучение

Пепелта и от трите ТЕЦ е подходящ изходен материал за синтез на FAU зеолит. На база на селективността на комерсиален FAU по отношение на радиоактивни компоненти във воден разтвор, може да се счита, че синтезираните от ЛП зеолити са подходящ материал за йонитни филтри в система за преработка на течни PAO. Изследванията на получените материали ще продължат с цел оценка на селективността им, капацитета им на йонообмен и потенциалното им приложение като директен носител при погребването на PAO. Развиването на такава технология би решило и друг сериозен екологичен проблем, свързан с депонирането на огромни количества пепел остатък от изгарянето на лигнитни въглища в България.

Литература

- [1] Стефанова Ира, Погребване на ниско- и средноактивни отпадъци, ТЕРМИТ 97, 2003;
- [2] Георгиев Г., Технологии, съоръжения и принципи за управление на РАО от ядрени съоръжения в ДП „РАО“, Булатом – 2014, 2014
- [3] Sachse A., Merceille A., Barré Y., Grandjean A., Fajula F., Galarneau A., Macroporous LTA-monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents: Application to the case of Fukushima, Microporous and Mesoporous Materials 164, 251-258, 2012;
- [4] Найденов А., 50 години Постоянно хранилище за радиоактивни отпадъци – Нови хан, БСРРЗ – София 5, 12-14, 2015;
- [5] Згурева Д., Бойчева С., Синтез на високопорьозни зеолитни материали от летяща пепел, получена при изгарянето на лигнитни въглища, Научна конференция на ЕМФ 2013, 2013;
- [6] Пенчев В., Молекулни сита-зеолити, Наука и изкуство, 61,1973;
- [7] Zgureva D., Boycheva S., Synthetic Zeolitic Ion-Exchangers from Coal Ash for Decontamination of Nuclear Wastewaters, BgNS TRANSACTIONS volume 20 number 2, 2015;
- [8] Георгиев Д., Маринов Д., Синтетични зеолити. Структура, класификация, свойства, НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ - 2010, том 49, 2010;
- [9] Згурева Д., Бойчева С., Сравнителни изследвания върху зеолитизация на летяща пепел от ТЕЦ „АЕС Гълъбово“ и ТЕЦ „Марица Изток 2“ , XX НК ЕМФ'2015, Том 1, 71-78, 2015
- [10] Згурева Д., Бойчева С., Оплолзотворяване на летящата пепел от изгаряне на твърди горива за синтез на зеолитни материали, Списание БГ наука 75, 2015;
- [11] Olson, D. H., H. S. Sherry, J. Phys. Chem., 72, 4095, 1968.