

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THU Cs CỦA MỘT SỐ ZEOLIT TỔNG HỢP TẠI VIỆT NAM ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI PHÓNG XẠ

STUDY OF CESIUM ION ADSORPTION ABILITY OF SOME VIET NAMESE SYNTHESIZED ZEOLITES FOR RADIOACTIVE WASTE WATER TREATMENT

Phạm Quỳnh Lương¹, Nguyễn Hoàng Lâm¹, Vương Hữu Anh¹,
Luu Cao Nguyên¹, Nguyễn Thu Trang¹, Lê Văn Dương², Nguyễn Thị Xuân²

¹Viện Công nghệ xạ hiếm - VINATOM

²Viện Kỹ Thuật Hóa Học- Đại học Bách khoa Hà Nội

phamquynhluong@yahoo.com

Tóm tắt: Một số nghiên cứu đối với zeolit tổng hợp A và X của trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã được tiến hành cho thấy rằng zeolit A hấp thu ion Cs⁺ đạt bão hòa sau 5 giờ, hiệu quả hấp thu đạt 98,3% và 41,2% tương ứng trong nước tinh khiết và nước biển. Đối với zeolit X giá trị này là 8 giờ, hiệu quả hấp thu là 95,7% và 34,5%. Dung lượng hấp thu ion Cs (Q) của zeolit A đạt 98,6mg/g và 39,9 mg/g còn zeolit X đạt 69,5mg/g và 20,8mg/g tương ứng trong nước tinh khiết và nước biển. Ảnh hưởng của các điều kiện như độ pH, nồng độ nước biển tới hiệu quả và dung lượng hấp thu ion Cs của zeolit A và X cũng được khảo sát.

Some studies on synthesized zeolite of Ha Noi University of Science and Technology was conducted to determine Cs ion adsorption of zeolite A and X. The uptake equilibrium of Cs⁺ ion for zeolite A and zeolite X in pure water and sea water was attained within 5hrs, the uptake (%) of Cs ion was estimated about 98% and 41% in pure water and sea water, respectively. For zeolite X the adsorption equilibrium was reached after 8h, the uptake (%) was about 96% and 35%. Adsorption capacity of Cs⁺ ions (Q) for zeolite A in pure water and sea water was 98.6mg/g and 39.9 mg/g, for zeolite X was 69.5mg/g and 20.8mg/g, respectively. Influence of pH, sea water concentration to adsorption capacity and uptake (%) Cs ion was also surveyed.

Keywords: the adsorbent for cesium ion, removal of Cs ion by zeolite

I. MỞ ĐẦU

Một khi có sự cố ở nhà máy điện hạt nhân chẳng hạn như Fukushima người ta dùng nước biển để dập lò và sinh ra một lượng lớn chất thải lỏng chứa các hạt nhân phóng xạ như ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹³¹I, ⁹⁰Sr, đồng thời cũng làm phát tán các hạt nhân phóng xạ đó vào môi trường trong đó ¹³⁷Cs vào được coi là hạt nhân phóng xạ phổ biến nhất. Cs có tính chất hóa học tương tự Na và K, có tính xâm nhập vào các môi trường khác nhau lớn và dễ dàng bị hấp thu bởi các sinh vật trên cạn cũng như thủy sinh. Khi bị phơi nhiễm đồng vị ¹³⁷Cs bởi đường ăn uống, Cs sẽ tích tụ trong các mô mềm trong toàn cơ thể và tạo ra các nguy cơ bên trong. Bởi vậy, sự nghiên cứu các phương pháp để loại bỏ Cs trong chất thải lỏng đã và đang nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới từ nhiều năm nay [1].

Một số các phương pháp hóa lý đã được khảo sát để loại Cs khỏi chất thải lỏng như chiết dung môi, kết tủa hóa học, lọc màng, keo tụ, trao đổi ion... Trong đó phương pháp trao đổi ion và hấp phụ được sử dụng rộng nhất dựa trên hiệu quả và độ chọn lọc ion của chất hấp phụ. Zeolit tự nhiên là khoáng vật đầu tiên được sử dụng cho quá trình trao đổi ion. Các đồng vị phóng xạ dạng cation có mặt trong nước thải phóng xạ có thể được loại bỏ qua việc trao đổi với ion Na⁺ trong thành phần của zeolit. Tuy nhiên zeolit tự nhiên thường kém bền và dung lượng hấp thu thường không cao nên zeolit tổng hợp được sử dụng rộng rãi hơn nhiều do có nhiều ưu điểm hơn như: khả năng hấp thu cao, có thể tạo ra được các kích thước hạt, lỗ xốp như mong muốn và có độ bền nhiệt cao hơn [1]. Ngoài ra zeolite tổng hợp còn có

ưu điểm là giá thành nhỏ, dễ dàng thực hiện, vận hành đơn giản và thích hợp với các phương pháp cố định hóa để lưu giữ chúng.

II. NỘI DUNG

II.1.1 Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Nhằm tìm ra các vật liệu hấp thu có trong nước để loại bỏ đồng vị Cs trong nước thải phóng xạ tại các cơ sở hạt nhân mà đặc biệt xử lý nước thải phóng xạ sau các sự cố, trong nghiên cứu này chúng tôi đã sử dụng 2 loại zeolit tổng hợp được nhóm nghiên cứu của Viện Hóa kỹ thuật, trường đại học Bách Khoa Hà Nội điều chế từ cao lanh Phú Thọ là zeolit X và A để xác định hiệu quả hấp thu (R%), dung lượng hấp thu Q (mg/g), các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp thu ion Cs như độ pH, nồng độ CsCl trong nước tinh khiết và nồng độ nước biển khác nhau, các giá trị tính theo các công thức tính sau:

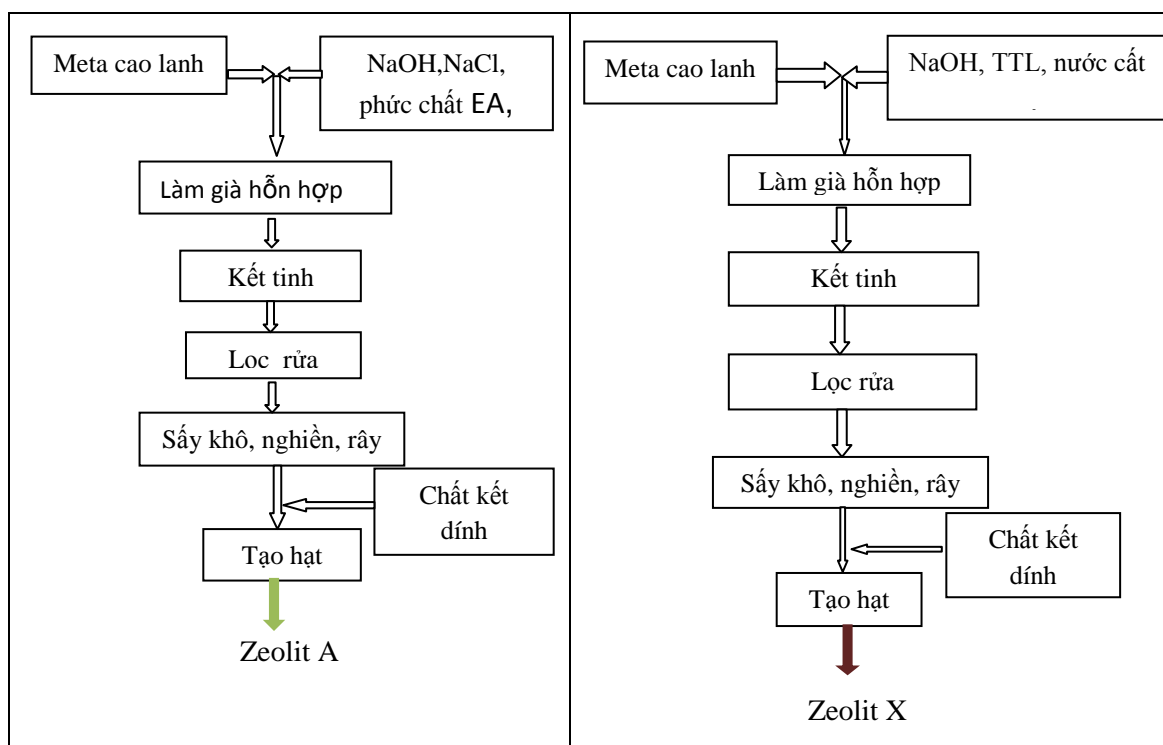
$$- \text{Dung lượng hấp thu: } Q = (C_i - C_f) V/m \quad (\text{mg/g}) \quad (1)$$

$$- \text{Hiệu quả hấp thu (R\%): } R = (C_i - C_f)/C_i \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

Trong đó: C_i và C_f là nồng độ ban đầu và ở thời điểm cân bằng, V là thể tích dung dịch (cm^3), m là khối lượng của chất trao đổi ion (g).

Tất cả hóa chất dùng để nghiên cứu dung lượng hấp thu ion Cs^+ đều là hóa chất tinh khiết của Nhật. Nước biển được lấy ở ngoài khơi biển Sầm Sơn, Thanh Hóa.

II.1.2. Sơ đồ điều chế zeolit A và X từ cao lanh Phú thọ



Hình 1. Sơ đồ điều chế zeolit A và X từ cao lanh Phú Thọ

II.1.3. Xác định dung lượng hấp thu ion Cs của zeolit trong nước cất và nước biển

Cân 0,1 g zeolit A và X riêng biệt cho vào những lọ nhựa dung tích 50ml, thêm vào 10ml dung dịch CsCl có nồng độ khác nhau được pha trong nước cất và nước biển riêng biệt từ 20mg/l đến 1600 mg/l, đậy kín và lắc trên máy lắc ngang (IK) với tốc độ 300-400v/phút, nhiệt độ 25°C , thời gian lắc 8 giờ. Tách riêng phần dung dịch để phân tích hàm lượng ion Cs bằng phương pháp AAS. Dung lượng hấp thu Q của zeolit A và X trong nước cất và nước biển được xác định bằng công thức (1).

II.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ ion H^+ tới dung lượng hấp thu ion Cs của zeolit

Các thí nghiệm được tiến hành khảo sát tương tự như phần 1.3 đối với zeolit A và X, nồng độ ion Cs^+ 50mg/l. Dung dịch nước cất có độ pH khác nhau: 2; 4; 6; 8; 10 và 12.

II.1.5. Ảnh hưởng của nồng độ nước biển tới dung lượng hấp thu ion Cs của zeolit

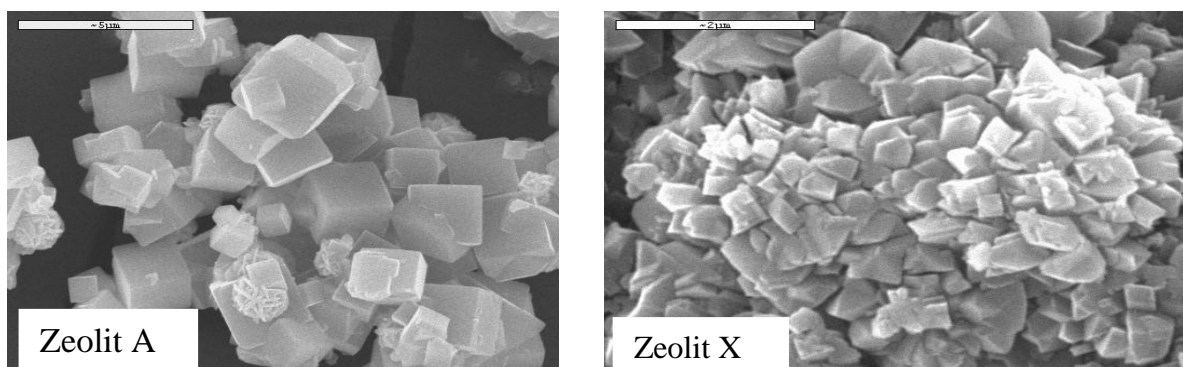
Các thí nghiệm được tiến hành tương tự như phần 1.3 đối với zeolit A và X, nồng độ Cs^+ 20mg/l trong các dung dịch biển có nồng độ khác nhau: 0%; 20; 40; 60; 80; 100%. Các dung dịch có tỉ lệ đó được pha bằng cách phối trộn nước biển nguyên chất với nước cất theo các tỉ lệ đó.

II.1.6. Xác định hiệu quả hấp thu ion Cs theo thời gian tiếp xúc với zeolit

Thí nghiệm được thực hiện theo phương pháp mẻ, cân chính xác những lượng 0,1g zeolit hạt có đường kính trung bình $d=1,1mm$ (loại A và X) cho vào lọ nhựa polyetylen dung tích 50ml. Thêm vào 10ml dung dịch CsCl, nồng độ ion Cs là 50ppm (mg/l) được pha trong nước cất và nước biển riêng biệt. Đậy chặt nắp và lắc trên máy lắc ngang với tốc độ khoảng 300 - 400 v/phút ở nhiệt độ $25^{\circ}C$. Sau các khoảng thời gian lắc khác nhau: 1 giờ, 3 giờ, 5 giờ, 8 giờ và 20 giờ các mẫu được lấy ra, tách riêng phần dung dịch và phần hạt zeolit, phần dung dịch được xác định hàm lượng ion Cs bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Hiệu quả hấp thu ion Cs^+ trong nước tinh khiết và nước biển ở các thời điểm khác nhau được tính theo công thức (2).

II.2. Kết quả và bàn luận

II.2.1. Hình ảnh SEM của mẫu zeolite tổng hợp A và X



Hình 2. Hình ảnh SEM của mẫu zeolit A và X

Ta có thể thấy trên ảnh SEM mẫu zeolit A cho thấy tinh thể rất rõ nét và sắc cạnh, có hình lập phương đặc trưng của tinh thể zeolit A, kích thước tinh thể đồng đều khoảng 1500nm. Ảnh SEM của mẫu zeolit X trên hình 2 cho thấy các tinh thể khá đồng đều và có hình lục giác đặc trưng của zeolit X, kích thước tinh thể khoảng 400nm.

II.2.2. Dung lượng hấp thu ion Cs^+ của zeolit trong nước cất và nước biển

Kết quả khảo sát cho thấy khi nồng độ ion Cs tăng thì dung lượng (Q) hấp thu của 2 loại zeolit đều tăng một cách rất tuyến tính, tuy nhiên đến khoảng nồng độ từ 1000 mg/l thì dung lượng tăng chậm lại và đạt đến điểm cân bằng ở nồng độ khoảng 1500 mg/l và đạt 98,6 và 69,5 mg/g trong nước cất, trong môi trường nước biển giá trị Q đạt 39,9 và 20,8mg/g tương ứng với zeolit A và X. Kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Dung lượng hấp thu Q (mg/g) của zeolit A và X.

Loại zeolit	Nồng độ ban đầu C_i (mg/l)						
	1.000	1.100	1.200	1.300	1.400	1.500	1.600
A - nước cất	75,3	83,6	90,3	96,7	98,6	98,6	
X - nước cất	53,5	58,9	65,7	69,4	69,4	69,5	

A - nước biển	26,2	30,2	32,2	34,8	37,5	39,9	40,1
X - nước biển	12,2	14,3	15,8	17,8	20,6	20,8	21

Sự khác nhau về dung lượng hấp thu giữa hai loại zeolit do sự khác nhau về kích thước mao quản (4,2 Å; 8,1 Å) và tỉ lệ giữa Si/Al (2 ; 2,3-3) tương ứng với zeolit A và X. Như vậy zeolit A có hàm lượng nhôm lớn hơn và có số cation bù trừ điện tích lớn hơn nên có khả năng trao đổi nhiều cation hơn. Đồng thời với bán kính ion của Cs⁺ là 1,81 Å dễ dàng đi vào các mao quản zeolit A và X, tuy nhiên với zeolit A có bán kính nhỏ hơn X nên có thể giữ ion Cs⁺ chặt chẽ hơn, còn của zeolit X rộng hơn nên giữ ion Cs⁺ lỏng lẻo hơn làm cho ion Cs⁺ có thể dễ quay trở lại vào pha lỏng và làm cho dung lượng hấp thu bị giảm đi. Trong môi trường nước biển, dung lượng hấp thu của zeolit A và X đều giảm đi đáng kể là do trong nước biển có một lượng lớn ion Na⁺ cạnh tranh với ion Cs⁺ trong quá trình trao đổi ion với zeolit.

II.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ ion H⁺ tới dung lượng hấp thu ion Cs của zeolit

Kết quả khảo sát dung lượng hấp thu Q được trình bày trong bảng 3 cho thấy cả zeolit A và X thì dung lượng hấp thu đạt giá trị cao nhất trong khoảng pH từ 6-8, ngoài các giá trị này, giá trị Q đã bị giảm đi một cách rõ ràng có thể là do sự cạnh tranh đáng kể giữa ion H₃O⁺ và Cs⁺. Mặt khác khi nồng độ các ion H₃O⁺ cao, gần bề mặt các hạt zeolit có thể xuất hiện một lực đẩy nào đó đối với ion Cs⁺ và gây cản trở sự tiếp cận giữa Cs⁺ zeolit và làm giảm khả năng hấp thu đi.

Bảng 2. Dung lượng hấp thu Q (mg/g) của zeolit theo các giá trị pH khác nhau.

Loại zeolit	Giá trị pH					
	2	4	6	8	10	12
A	3,1	4,6	4,8	4,8	4,5	2,8
X	2,8	4,3	4,6	4,6	4,1	2,3

Khi giá trị pH cao (từ 10 đến 12) tức là nồng độ ion OH⁻ lớn, giá trị Q cũng bị giảm đi có thể do sự thay đổi lớp tích điện bề mặt của zeolit và làm giảm tương tác tĩnh điện giữa Cs⁺ và ion trao đổi của zeolit, do vậy cũng làm giảm khả năng hấp thu đi.

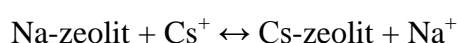
II.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ nước biển tới dung lượng hấp thu ion Cs của zeolit

Kết quả khảo sát được trình bày trong bảng 3 cho thấy cả zeolit A và X thì dung lượng hấp thu đạt giá trị cao nhất trong nước cất: 1,97 và 1,92 (mg/g) và thấp nhất khi nồng độ nước biển là 100% (là nồng độ nước biển nguyên chất không có pha thêm nước cất) và đạt 0,78 và 0,71(mg/g) tương ứng. Kết quả này là hoàn toàn hợp lý vì nồng độ nước biển càng lớn thì lượng ion Na⁺ càng cao (ở đây chỉ xét ảnh hưởng của Na vì nước biển chứa chủ yếu là muối ăn) và càng có sự cạnh tranh với ion Cs trong quá trình trao đổi với các ion có trong zeolit. Dung lượng hấp thu của zeolit A cũng lớn hơn X nhưng do nồng độ ion Cs⁺ nhỏ (20mg/l) nên sự khác nhau này cũng không đáng kể.

Bảng 3. Dung lượng hấp thu Q (mg/g) của zeolit đối với ion Cs⁺ theo nồng độ nước biển.

Loại zeolit	Nồng độ nước biển (%)					
	100	80	60	40	20	0
A	0,78	0,89	0,99	1,16	1,42	1,97
X	0,71	0,82	0,93	1,12	1,39	1,92

Để giải thích rõ hơn sự cạnh tranh này như sau, bản thân các zeolit sử dụng có phần bù trừ điện tích cation chính là ion Na nằm bên trong, khi tiếp xúc giữa zeolit với môi trường pha lỏng có ion Cs lúc đó ngoài phần hấp phụ vào cấu trúc mạng còn tồn tại phần trao đổi cation có thể được biểu diễn theo phương trình:



Có thể hiểu nôm na là chính vì ion Na và ion Cs đẩy nhau ở phương trình trên theo cơ chế hai chiều nên khi ion Na càng có mật nhiều trong dung dịch (nước biển) sẽ làm cân bằng chuyển dịch về phía trái khi đó ion Cs lại càng bị đẩy vào pha lỏng nhiều hơn.

II.2.5. Hiệu quả hấp thu ion Cs⁺ theo thời gian

Bảng 4. Hiệu quả hấp thu R (%) của zeolit A và X theo các thời gian khác nhau.

Loại zeolit	Thời gian lắng (giờ)				
	1	3	5	8	20
A- nước cất	86,8 (%)	95,9 (%)	98,3 (%)	98,8 (%)	98,8 (%)
X-nước cất	78,1	85,8	91,1	95,7	95,7
A-nước biển	19,5	27,8	35,3	41,2	41,2
X-nước biển	14,5	20,5	27,8	34,5	34,5

Kết quả trong bảng 4 cho thấy hiệu quả hấp thu ion Cs nồng độ Cs⁺ 50mg/l của cả hai loại zeolite A và X trong nước cất và trong nước biển đều tăng dần theo thời gian từ 1 giờ đến 8 giờ và đạt bão hòa ở thời điểm 8 giờ. Hiệu quả hấp thu của zeolit A và X trong nước tinh khiết đạt 98,8 và 95,7%; trong nước biển đạt 41,2% và 34,5% tương ứng. Nguyên nhân chủ yếu là do trong nước biển có một lượng lớn ion Na⁺ (trung bình 0,35%) cạnh tranh với ion Cs⁺ trong quá trình trao đổi ion với zeolit làm cho hiệu quả hấp thu của ion Cs⁺ giảm đi một cách rõ rệt.

III. KẾT LUẬN

Kết quả thu được cho thấy cả 2 loại zeolite A và X hạt với kích thước đường kính trung bình 1,2mm do Trường Đại học Bách khoa Hà Nội nghiên cứu và sản xuất từ cao lanh Phú Thọ đều có dung lượng hấp thu ion Cs⁺ khá cao, đạt 98,6 và 69,5 mg/g đạt giá trị cao nhất trong khoảng pH 6-8. Dung lượng hấp thu của cả 2 loại zeolit giảm đi đáng kể trong môi trường nước biển đạt 39,9 và 20,8 mg/g tương ứng. So với một số zeolit cũng như chất hấp thu khác đã được nghiên cứu trên thế giới như NiHCF/PTCF, S. Cerevisiae, P. australis [1], [5] thì kết quả dung lượng này là khá cao và hoàn toàn có thể sử dụng sản phẩm này để làm chất hấp thu cho việc loại bỏ ion Cs cũng như các đồng vị Cs trong nước thải phóng xạ từ các cơ sở nghiên cứu hạt nhân trong nước.

Tài liệu tham khảo

1. Md. Rabiul Awuala, Shinichi Suzuki, Tomitsugu Taguchi, Hideaki Shiwaku, Yoshihiro Okamoto, Tsuyoshi Yait. "Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents", *Chemical Engineering Journal* 242(2014) 127-135.
2. A Review, R. O. Abdel Rahma,, H. A. Ibrahim Hot Lab. & Waste Management Center, Atomic Energy Authority of Egypt, P.O. 13759, Inshas, and Cairo and Yung-Tse Hung - Department of Civil and Environmental Engineering, Cleveland State University, Cleveland, OH 44115 USA. "Liquid Radioactive Wastes Treatment: A review" *Water* 2011, 3, 551-565; doi:10.3390/w3020551
3. Hitoshi Mimura, Masanori Kimura. Tohoku University. "Selective removal of cesium from radioactive waste solutions using insoluble ferrocyanide-loaded mordenites" *Waste Management Conference*. Arizona, USA. March, 1999.
4. Hitoshi Mimura, Tohoku University "Decontamination of Cs and Sr in Fukushima NPP-1". *Presentaion in ITRRE*, 11 March 2014
5. Hitoshi Mimura and Takuij Kanno, Tohoku University "Distribution and fixation of Cerium and Strontium in Zeolit A and Chabazite" *Journal of Nuclear Science and Technology* 22, 284-291 (April 1985)