

## بررسی پایداری ترکیب جدید سریم مولیبدات بر روی بستر پلی اکلیرونیتریل در برابر دز

### زیاد تابشهای یونیزان

رضا صابری<sup>۱\*</sup> و علی تخت اردشیر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران.

<sup>۲</sup> دفتر ایمنی هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران.

\* تهران، سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، گروه پژوهشی ایمنی هسته‌ای و حفاظت پرتوی، کد پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵

پست الکترونیک: rsaberi@aeoi.org.ir

#### چکیده

این پژوهش دربرگیرنده روش نوینی جهت سنتز گرانول‌های کامپوزیتی جاذب CER.M-PAN جهت جذب هسته پرتوزای سزیم از پساب هسته‌ای می‌باشد. مورفولوژی و ساختار کریستالی گرانول تولیدی به روشهای گوناگونی نظیر SEM, IR و BET بررسی گردیده است. تاثیر عامل‌های مهم در فرآیند جذب عنصر سزیم توسط این گرانول نظیر یونهای مزاحم و دمای محیط بر روی ضریب توزیع بررسی شد. مشخص گردید نحوه جذب این جاذب سنتز شده از روابط فروندلیچ تبعیت کرده و عملکرد جداسازی آن به صورت چند لایه است. با توجه به خلل و فرج ساختاری آن، گرانول سنتز شده عملکرد مناسبی در جذب هسته پرتوزای سزیم دارد. در نهایت پایداری محصول در برابر دزهای بالای تابش (100-200kGy) یونیزان بررسی شد. جهت پرتوزایی از چشمه کبالت ۶۰ با قابلیت پرتودهی گاما با انرژیهای ۰.۱۷MeV و ۱.۳۳MeV استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این کامپوزیت پایداری بسیار زیادی در برابر دز تا حد 200KGy داشته و ساختار اولیه خود را حفظ می‌نماید.

کلید واژگان: سزیم، پساب، مورفولوژی، کامپوزیت، CER.M-PAN.

#### ۱. مقدمه

راستای حذف رادیو نوکلئید سزیم بعنوان یکی از خطرناکترین عوامل آلوده کننده محیط زیست می‌باشد [۳-۴].

#### ۲. پیشینه پژوهش

در سالهای اخیر استفاده از میکروارگانسیم جهت حذف فلزات سمی و هسته‌های پرتوزا توسعه فراوانی داشته است. یکی از علل این افزایش ارزان بودن این گزینه در مقایسه با سایر روش‌های شیمیایی است. میگروارگانسیم‌ها و یا مواد بدست آمده از آنها نظیر متالوتیونین‌ها، فیتوکلانتین‌ها، ملانین‌ها،

از میان مشکلاتی که صنعت انرژی هسته‌ای امروزه با آن مواجه است احتمالاً هیچکدام به بزرگی مشکل پسماندهای پرتوزا و چگونگی دفع دائمی آنها نمی‌باشد. امروزه روشهای مختلفی با هدف اصلی کاهش حجم پسماند در دسترس می‌باشد. یکی از عمده‌ترین روشهای جداسازی، استفاده از مبادله‌کننده‌های کامپوزیتی می‌باشد [۱-۲]. این روش دارای مزایایی از قبیل سرعت عمل بیشتر، هزینه کمتر و گزینش پذیری بالاتر می‌باشد. تحقیق حاضر در زمینه تهیه و سنتز مبادله‌کننده جدید در

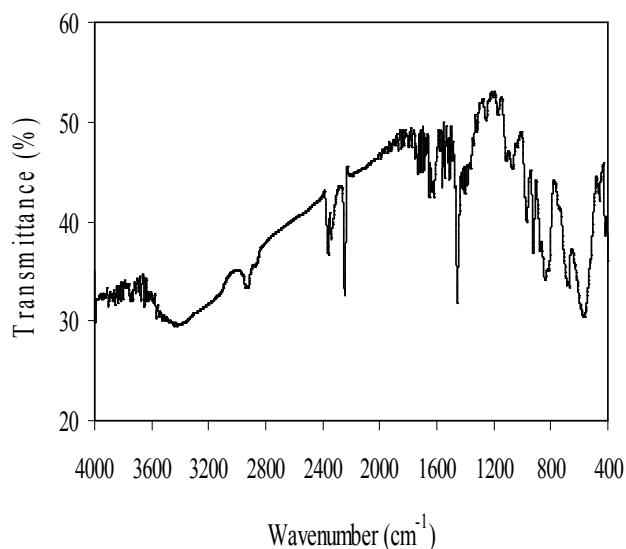
#### ۴. نحوه سنتز ترکیب سریم مولیبدات

جهت تهیه جاذب سریم مولیبدات، ۲۵۰ cc از محلول آمونیوم سریم نیترات  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  با غلظت ۰/۵ مولار و ۲۵۰ cc از محلول آمونیوم هپتامولیبدات  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۱ مولار را در بالن ۳ دهانه قرار داده و بطور متناوب در دمای  $50^\circ\text{C}$  و به مدت ۴ ساعت هم زده شد. سپس محلول صاف و رسوب حاصل پس از شستشو با آب مقطر در دمای اتاق خشک شده و دانه‌بندی با اندازه  $(224-400)$   $\mu\text{m}$  تهیه گردید. سپس در مرحله بعد رسوب حاصله بر روی بستری از پلی‌اکلیرونیتریل قرار گرفت [۶].

#### ۵. نتایج و بحث

##### ۱.۵. تحلیل بینایی

در بیناب مادون قرمز این مبادله‌کننده (شکل ۱)، قله پهن جذبی در ناحیه  $3650-3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی مولکولهای آب درون شبکه‌ای و همچنین قله تیز در  $1620\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی مولکولهای آب موجود در ترکیب می‌باشد.

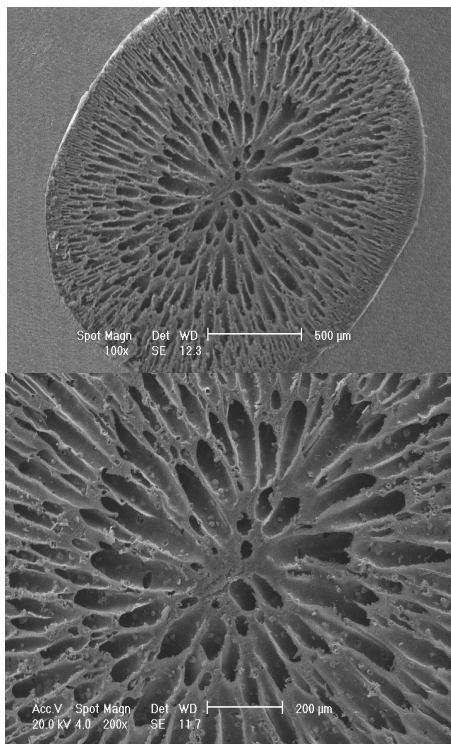


شکل (۱): بیناب IR برای کامپوزیت CER.M-PAN.

سیدروفورها و پلی‌ساکاریدها و فسفات‌های معدنی عواملی هستند که در جذب عناصر نقش مهمی ایفاء می‌کنند. به علت حضور لیگاندهایی نظیر سولفیدریل، کربوکسیل و هیدروکسیل‌ها روی سطح سلول یا پروتئین غشایی، جذب عوامل آلاینده، ارتباطی به سوخت ساز حیاتی میکروارگانیسم‌ها ندارد و باعث انهدام آنها نخواهد شد. مشکلی که استفاده از میکروارگانیسم را در حذف عنصر Cs تا حدودی محدود می‌نماید، قابلیت محدود آنها در احیاء مجدد می‌باشد و لذا خود تبدیل به پسماند با حجم زیاد می‌شود که مشکلات ثانویه دفع پسماند را زیاد می‌نماید. از جمله پژوهشهای صورت گرفته در این زمینه می‌توان به پژوهش جذب رادیونوکلیدها در سریم توسط ذکریا و همکاران اشاره نمود. در این تحقیق ظرفیت جذب یوهای مختلفی نظیر استرانسیوم، زیرکونیوم و سزیم توسط جاذب فوق اندازه-گیری شده است [۵].

#### ۳. مواد شیمیایی و تجهیزات

آمونیوم سریم نیترات  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  با درجه خلوص تجزیه‌ای، آمونیوم هپتامولیبدات، سدیم هیدروکسید NaOH با درجه خلوص تجزیه‌ای، سولفوریک اسید  $\text{H}_2\text{SO}_4$  با درجه خلوص تجزیه‌ای، دی‌متیل سولفوکسید  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$  (DMSO) با درجه خلوص تجزیه‌ای، سزیم کلرید CsCl با درجه خلوص تجزیه‌ای،  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Merck و پلی‌اکریلونیتریل  $-\text{[CH}_2\text{-CH(CN)]}_n-$  و درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Aldrich و و همزن ترموستاتیک Aquatron و دستگاه BET مدل ASAP-2010 و دستگاه SEM مدل XL-30 و طیف‌سنج مادون قرمز مدل Vector 22 در انجام این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل (۲): تصویر میکروسکوپ الکترونیکی به روش آنالیز روبشی از

#### مقطع کامپوزیت CER.M-PAN

#### ۳.۵. پایداری در برابر تابش گاما

ترکیب سنتز شده را تحت تابشهای ۱۰۰ KGy و ۲۰۰ KGy قرار داده تا عملکرد گرانولهای جاذب را در تحت شرایط واقعی و با تابش های بالا، مورد بررسی قرار دهیم. در ادامه نمونه‌های موجود تحت تجزیه و تحلیل IR قرار گرفته و مانند مرحله قبل هر سه نمودار را یکجا رسم کرده تا تغییرات و قله های طیف IR را دقیقاً مورد بررسی قرار دهیم. با توجه به شکل ۳ نتیجه می‌گیریم که نمونه‌ها در برابر تابش‌های شدید مانند تابش ۲۰۰ KGy مقاوم بوده و هیچگونه تغییر محسوسی در طیف IR بدست آمده از کامپوزیتهای سنتز شده، ایجاد نشده است. سیستم پرتودهنده تابش گاما شامل یک سلول (cell) با دیوارهای ضخیم بتونی، یک راک سورس (محل مخصوص چشمه) متصل به مکانیزم بالابر، یک استخر برای نگهداری چشمه در زمانهای غیرپرتودهی، سیستمهای کنترل پرتودهی محصولات و چندین جایگاه برای پرتودهی محصولات و چشمه کبالت ۶۰ است.

قله مشاهده شده در حدود  $1100\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی پیوند Ce-O-H می‌باشد. قله موجود در ناحیه  $1453\text{ cm}^{-1}$  بیانگر تشکیل پیوند  $\text{CH}_2$  در ترکیب مورد نظر می‌باشد و قله‌ای که در ناحیه  $1080-1100\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود به علت وجود ارتعاش کششی پیوند C-O در ساختار مبادله‌کننده می‌باشد. قله موجود در ناحیه  $895-936\text{ cm}^{-1}$  بدلیل حضور یون مولیبدات در ترکیب سنتز شده می‌باشد و قله‌های ناحیه  $400-800\text{ cm}^{-1}$  بدلیل حضور یون  $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$  در ترکیب سنتز شده می‌باشد. همچنین قله موجود در ناحیه  $2250\text{ cm}^{-1}$  نیز بدلیل حضور گروه نیتریل در ترکیب سنتز شده است [۷].

#### ۲.۵. مساحت سطح ویژه

مساحت سطح ویژه گرانولهای جاذب با روش BET ارزیابی گردید. براساس این اندازه‌گیری مقدار سطح مخصوص جاذب سرب مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل برابر است با:

$$A_{\text{BET}} = 25/18 \text{ m}^2/\text{g} \quad (1)$$

از برش عرضی مقاطع جاذب سنتز شده، تصاویر سه بعدی الکترونی نیز گرفته شد. در تهیه تصاویر SEM، معمولاً الکترون‌ها بین ۱-۳۰ KeV شتاب داده می‌شوند. در تصاویر تهیه شده میزان شتاب الکترونها معادل ۲۰ KeV بوده و در منطقه‌ای به عرض  $200\text{ }\mu\text{m}$  متمرکز گردید. ساختار درونی این گرانولها مشابه گرانولهای پلی‌اکریلونیتریل متخلخل بوده و سبب می‌شود که مقاومت در برابر انتقال جرم کاهش یابد. همچنین معلوم گردید که اندازه حفرات در عمق ذره، بزرگتر از اندازه و حجم آنها در جداره‌های جاذب می‌باشد.

موجود در شبکه مبادله‌کننده شده و تبادل را تسهیل می‌نماید. بنابراین فرآیند تبادلی فوق یک واکنش گرماگیر است.

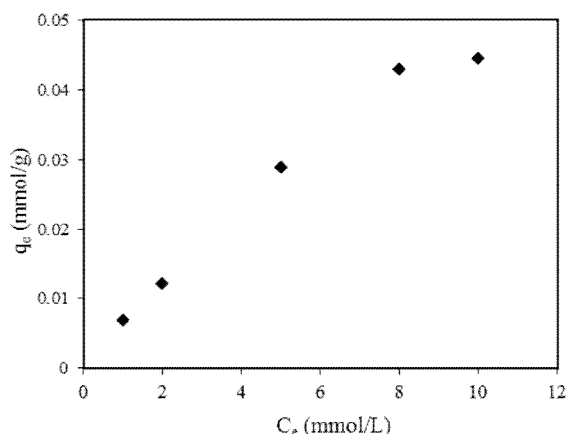
جدول (۲): اثر دمای محلول بر میزان ضریب توزیع یون  $\text{Cs}^+$  در

کامپوزیت CER-PAN.

Temperature(K)	$K_d$ (mL/g)
۲۹۸	۱۹۷
۳۰۸	۲۰۱
۳۱۸	۲۰۵
۳۲۸	۲۰۸
۳۳۸	۲۱۱

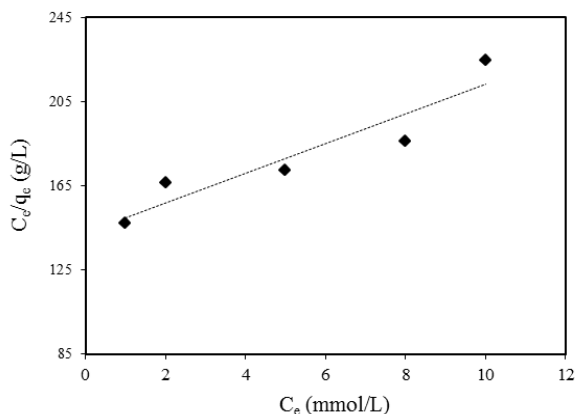
### ۶.۵. رسم ایزوترمهای جذبی

برای تشخیص این نکته که فرآیند جذب سزیم بر روی کامپوزیت سنتز شده از کدام رابطه تبعیت می‌کند، نمودارهای ایزوترم جذبی رسم گردید.

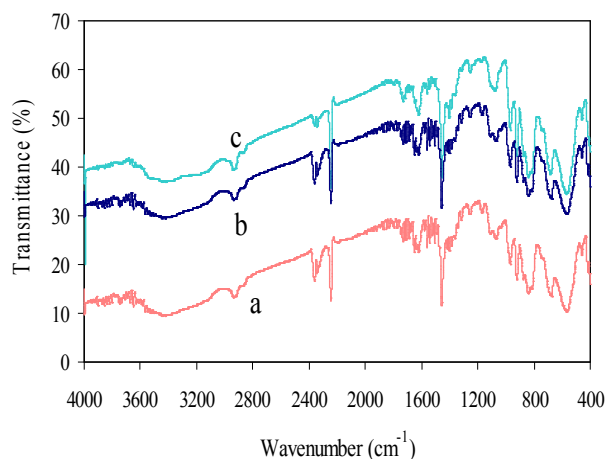


شکل (۴): نمودار ایزوترم جذبی یون  $\text{Cs}^+$  روی کامپوزیت CER.M-PAN در دمای ۲۹۸K

۲۹۸K در دمای PAN



شکل (۵): نمودار ایزوترم جذبی یون  $\text{Cs}^+$  روی کامپوزیت CER.M-PAN بر اساس معادله لانگمور در دمای ۲۹۸K



شکل (۳): مقایسه بیناب IR برای سه نوع کامپوزیت (a) تابش ندیده (b) تابش ۱۰۰ KGy (c) تابش ۲۰۰ KGy برای کامپوزیت CER.M-PAN

### ۴.۵. تعیین ضریب توزیع کاتیونها و بررسی اثر متغیرها

میزان تغییرات ضریب کاتیون  $\text{Cs}^+$  همراه با ردیاب، در حضور یونهای مزاحمی چون  $\text{K}^+$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  انجام گرفت. جدول ۱ نشان می‌دهد که ضریب توزیع سزیم در حضور یونهای مزاحم کاهش یافته است [۸].

جدول (۱): اثر یونهای مزاحم محلول بر میزان ضریب توزیع یون  $\text{Cs}^+$  در کامپوزیت CER-PAN.

Added cation	$K_d$ (mL/g)
Nil	۱۹۷
$\text{Na}^+$	۶۶
$\text{K}^+$	۳۸
$\text{Ca}^{2+}$	۹۱
$\text{Mg}^{2+}$	۸۲

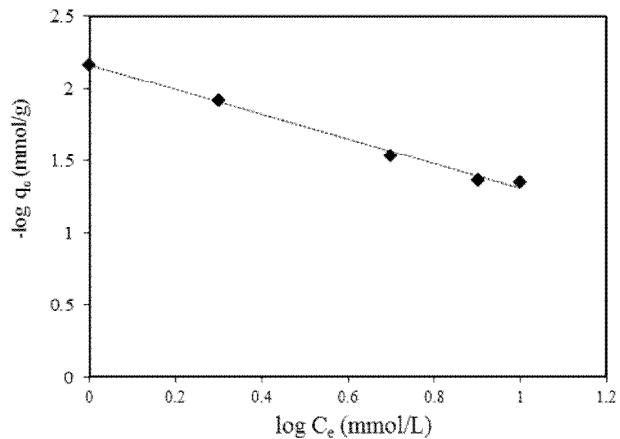
### ۵.۵. تاثیر دما

تأثیر دمای محیط بر روی  $K_d$  در مورد کاتیون  $\text{Cs}^+$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۲ نشان می‌دهد که افزایش دمای محیط واکنش از ۲۹۸K به ۳۳۸K یا ۲۵ به ۶۵ درجه سانتیگراد، تأثیر مثبتی بر مقدار ضریب توزیع یونها دارد. با افزایش دما، انرژی لازم برای جداسازی لایه‌های آبپوشی کاتیونها فراهم شده و نیز سبب افزایش تحرک کاتیونهای

کرده و جذب سزیم بر روی کامپوزیت سنتز شده، بصورت چند لایه ای می باشد.

### ۶. بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق مشخص گردید که جاذب جدید سنتز شده سریم مولیبدات-پلی اکریلونیتریل دارای ساختار درونی مشابه با گرانولهای پلی اکریلونیتریل متخلخل بوده که سبب کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم می شود. همچنین معلوم گردید که اندازه حفرات در عمق ذره، بزرگتر از اندازه و حجم آنها در جداره های جاذب می باشد. مساحت سطح ویژه گرانولهای جاذب  $25/18 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده که بیانگر ساختاری تونلی نسبتاً مناسب کامپوزیت برای تبادل یونی است و ضریب توزیع یون  $\text{Cs}^+$  در کامپوزیت ( $K_d$ ) در شرایطی که یون مزاحمی وجود نداشته باشد،  $197 \text{ ml/g}$  می باشد. این کامپوزیت دارای پایداری تابشی مطلوبی است و ساختار این ترکیب، با جذب تابش تا دز  $200$  کیلوگری تخریب نمی شود. در بررسی اثر یونهای مزاحم مشخص گردید که یون پتاسیم  $\text{K}^+$  بالاترین مزاحمت را برای این جاذب ایجاد کرده و میزان ضریب توزیع با افزایش دما هماهنگ است. فرآیند جذب جاذب از رابطه فروندلیچ تبعیت می کند و ثابت رابطه فروندلیچ ( $K$ )  $\text{mmol/g}$   $0/007$  و  $(1/n)$   $0/854$  و عدد رگراسیون  $R^2=0/993$  میباشد. از مقایسه نتایج حاصله با پژوهش جذب رادیونوکلیدها در سریم توسط ذکریا و همکاران مشخص گردید که میزان  $K_d$  جذب در گرانول CER.M-PAN در حضور یون مزاحم  $\text{Na}^+$  از مقدار  $55 \text{ (mg/l)}$  به  $66 \text{ (mg/l)}$  افزایش یافته است.



شکل (۶): نمودار ایزوترم جذبی یون  $\text{Cs}^+$  روی کامپوزیت CER.M-

PAN بر اساس معادله فروندلیچ در دمای  $298\text{K}$

در شکل ۴ نمودار ایزوترم جذبی برای کامپوزیت مورد نظر رسم گردید و در شکل های ۵ و ۶ این نمودارها، بر اساس روابط و پارامترهای لانگمور و فروندلیچ محاسبه گردید تا مشخص شود که این جاذب از کدام رابطه تبعیت می کند [۹]. حال باتوجه به جدول ۳ و بررسی پارامترهای موجود در معادلات ایزوترم جذبی لانگمور و فروندلیچ داریم [۱۰-۱۱]:

جدول (۳): پارامترهای معادلات لانگمور و فروندلیچ در ایزوترم جذبی

یون  $\text{Cs}^+$  در کامپوزیت CER.M-PAN در دمای  $298\text{K}$ .

Langmuir constants	$q_{\max}(\text{mmol/g})$	0/142
	$(L/\text{mmol}) \text{ b}$	0/049
	$R^2$	0/869
Freundlich constants	$K (\text{mmol/g})$	0/007
	$1/n$	0/854
	$R^2$	0/993

با توجه به موارد فوق مشخص گردید که جذب سزیم بر روی کامپوزیت CER.M-PAN از معادله فروندلیچ تبعیت

### ۷. مراجع

- [1] S. Rengaraj, Y. Kim, C.K. Joo, K. Choi, J. Yi, Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H, Korean J. Chem. Eng. 21 (2004) 187.
- [2] Y. Omer, A. Yalcin, G. Fuat, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, Water Res. 37 (2003) 948.
- [3] A. Zhang, Q. Hu, Adsorption of cesium and some typical coexistent elements onto a modified macroporous silica based supramolecular recognition material, Chem. Eng. J. 159 (2010) 58-66.
- [4] A. Nilchi, H. Atashi, A.H. Javid, R. Saberi, Preparations of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes, Appl. Rad. Isotop. 65 (2007) 482-487.
- [5] H.F. Aly, E.S. Zakaria, S.A. Shady, I.M. El-Naggar, Adsorption of some hazardous radionuclides on cerium (IV) antimonite, Journal of radio analytical and nuclear chemistry, 241(2) (1999) 331-336.

- [6] A. Nilchi, B. Maalek, A. Khanchi, M. Ghanadi Maragheh, A. Bagheri, Cerium (IV) molybdate cation exchanger: Synthesis, properties and ion separation capabilities, *Rad. Phys. Chem.* 75(2) (2006) 301–308.
- [7] A.K. Kaygun, S. Akyil, Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN-zeolite composite adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 357–362.
- [8] A. Nilchi, A. Khanchi, H. Atashi, A. Bagheri, L. Nematollahi, The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1271–1276.
- [9] J. Wu, B. Li, J. Liao, Y. Feng, D. Zhang, J. Zhao, W. Wen, Y. Yang, N. Liu, Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral, *J. Environ. Radioactive* 100 (2009) 914–920.
- [10] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [11] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen, *Journal of Physics Chemistry.* 57 (1906) 385–470.