

## سنجش پایداری جاذب سزیم پرتوزا $MnO_2$ -PAN در برابر پرتوهای گاما

رضا صابری<sup>۱\*</sup>، علی تخت اردشیر<sup>۲</sup> و حسین حسینی نسب<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 می‌باشد. عمده استفاده از این نوع گرانول‌های کامپوزیتی در زمینه جذب عناصر نامطلوب از آب‌های روان یا پسماندها و در نتیجه رفع آلودگی محیطی می‌باشد. یکی از عمده‌ترین نوع عناصر نامطلوب در پسماندهای مایع، سزیم بوده که منشأ بسیاری از آلودگی‌های زیست محیطی را تشکیل می‌دهد. گرانول جدید سنتز شده  $MnO_2$ -PAN می‌باشد. در ادامه پژوهش مورفولوژی و ساختار بلورین گرانول تولیدی به روش‌های گوناگونی بررسی گردید. تاثیر عناصر 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 از روابط فروندلیچ پیروی کرده و عملکرد جداسازی آن به صورت چند لایه است. با توجه به خلل و فرج ساختاری آن و پخش همگن دی اکسید منگنز در سطح مقطع جاذب، گرانول سنتز شده عملکرد مناسبی در جذب رادیونوکلید سزیم دارد. همچنین با افزایش دما ضریب توزیع این جاذب افزایش می‌یابد.

کلید واژگان: سزیم، کریستال، پرتو گاما، کامپوزیت،  $MnO_2$ -PAN.

### ۱. مقدمه

جامعه، کارکنان مراکز هسته‌ای و محیط زیست می‌باشد. برای نیل به اهداف فوق ضروری است اقدامات مختلف علمی و فنی پسمانداری به‌طریقی انجام گیرد تا بتوان فعالیت‌های متنوع هسته‌ای در بخش‌های مختلف از قبیل چرخه سوخت هسته‌ای، تهیه و تولید رادیوایزوتوپ، تحقیقات علمی و فنی در مراکز هسته‌ای و غیرهسته‌ای، کاربرد مواد پرتوزا در صنایع، کشاورزی، پزشکی و آموزشی را در سطحی مطلوب و با کمال اطمینان از عدم آلودگی‌های غیرمجاز به مواد پرتوزا انجام داد. هدف از این پژوهش سنتز جاذب‌های جدید با ساختار بلورین

پسمان پرتوزا یا زباله اتمی به موادی اطلاق می‌گردد که آلوده به مواد پرتوزا در غلظت‌های بیش از میزان متعارفی که توسط استانداردها و واحدهای قانونی تعیین می‌شود، بوده و هیچگونه استفاده بعدی برای آن‌ها در نظر گرفته نشده و رفع آلودگی از آن‌ها اقتصادی و مقرون به صرفه نمی‌باشد. هدف اصلی از عملیات پسمانداری مواد پرتوزا، جلوگیری از پخش و انتشار اینگونه مواد و ممانعت از آلودگی‌های هسته‌ای و تاسیسات محیط زیست و نهایتاً کاهش پرتوگیری‌های غیرمتعارف افراد

خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Merck و همزن ترموستاتیک Aquatron و دستگاه BET مدل ASAP 2010 و دستگاه SEM مدل XL-30 و طیف‌سنج مادون قرمز مدل Vector 22 در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند.

و افزایش میزان خلل و فرج گرانول‌های آن جهت حذف یون سزیم با بهره‌بلا می‌باشد [۵-۱].

## ۲. پیشینه تحقیق

رسوب‌دهی شیمیایی از مهمترین روش‌های حذف سزیم است. استفاده از فروسیانید عناصر واسطه نظیر نیکل، مس، کبالت و همچنین تنگستوفسفوریک اسید یا فسفومولیدات، تترافنیل بورات یا سدیم تترافنیل بورات از روش‌های قابل ذکرند. سزیم را می‌توان به کمک حلال‌هایی نظیر ماکروسیکلیک پلی‌اتر یا کراوان‌تر استخراج کرد.

در مقیاس واقعی و جهت حذف سزیم از پساب‌های پرتوزای راکتورهای هسته‌ای و تأسیسات بازفرآوری سوخت با پرتوزایی کم تا متوسط از آلومینوسیلیکات و برخی مبادله‌کننده‌های یونی قوی نظیر پورولیت C-100m استفاده می‌شود. اجی و همکاران وی در گزارش ارائه شده به منظور حذف سزیم عملکرد فیلتر غشایی امپایر-M-۳ را به همراه رزین‌های تعویض یون پتاسیم کبالت هگزاسیانوفرات (CoHex)، مطلوب توصیف کرده‌اند [۵].

## ۳. مواد شیمیایی و تجهیزات

سولفات منگنز  $MnSO_4 \cdot H_2O$  و درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Merck و پرمنگنات پتاسیم  $KMnO_4$  با درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Merck و پلی‌اکریلونیتریل -  $[-CH_2-CH(CN)]_n$  و درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Aldrich و هیدروکلریک اسید HCl و درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Fluka و سولفوریک اسید  $H_2SO_4$  با درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Merck و نیتریک اسید  $HNO_3$  و درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Fluka و دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)  $C_2H_6SO$  و درجه خلوص تجزیه‌ای از کارخانه Merck و سزیم کلرید CsCl و درجه

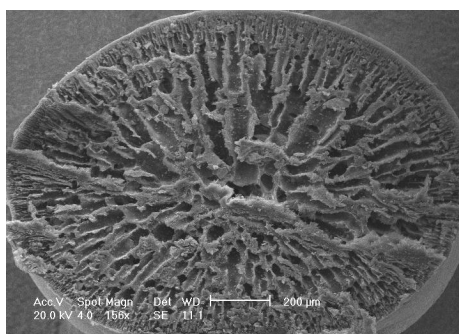
## ۴. نحوه سنتز کامپوزیت MnO<sub>2</sub>-PAN

برای تهیه این ترکیب ابتدا پرمنگنات پتاسیم را در اسید سولفوریک حل کرده،  $250^\circ C$  از محلول را که نسبت به پرمنگنات  $1/5$  مولار و نسبت به اسید ۱ مولار باشد، در  $500^\circ C$  محلول ۱ مولار سولفات منگنز که نسبت به اسید سولفوریک ۱ مولار است در بالن ۳ دهانه و در دمای  $60^\circ C$  و با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۴ ساعت هم زده شد. رسوب تهیه شده را با استفاده از دستگاه آسیاب به پودر تبدیل کرده و پس از عبور از الک‌های استاندارد با ابعاد دانه‌بندی ( $400 \mu m$ ) - (۲۲۴)، آماده برای تبدیل به کامپوزیت گردید [۶].

## ۵. نتایج و بحث

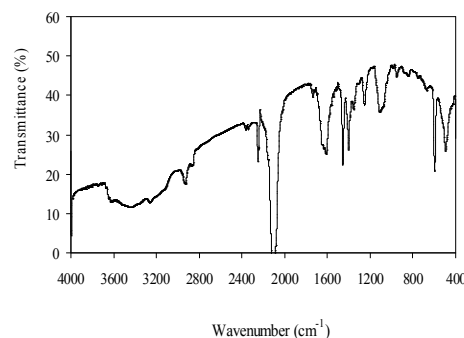
### ۱.۵. تحلیل بینایی

بیناب مادون قرمز این مبادله‌کننده در شکل ۱ نشان داده شده است. قله پهن جذبی ناحیه  $3200-3650 \text{ cm}^{-1}$  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. قله جذبی قوی در محدوده  $2140 \text{ cm}^{-1}$  نشانه حضور گروه سیانید در ساختمان جاذب است. قله موجود ناحیه  $1453 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر وجود گروه  $-CH_2-$  در ترکیب موردنظر می‌باشد. همچنین قله‌ای که در ناحیه  $1100 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود به علت وجود ارتعاش کششی پیوند C-O در ساختار مبادله‌کننده می‌باشد و قله‌های ناحیه  $400-550 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Mn-O در ترکیب سنتز شده می‌باشد.



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

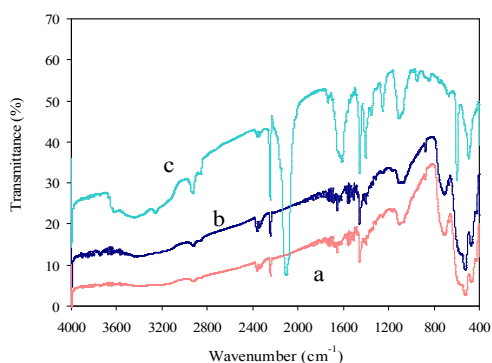
مقطع کامپوزیت  $MnO_2$ -PAN



شکل (۱): بیناب IR برای کامپوزیت  $MnO_2$ -PAN

### ۳.۵. پایداری در برابر تابش گاما

برای بررسی تغییرات احتمالی به وجود آمده در ساختار مبادله کننده بر اثر جذب پرتوگاما، طیف IR نمونه قبل از قرار گرفتن در برابر تابش گاما و بعد از آن (دز ۱۰۰ KGy و ۲۰۰ KGy) مورد مقایسه قرار گرفت. با توجه به شکل ۳ در طیف مادون قرمز سه نمونه: قبل از پرتودهی گاما، بعد از جذب تابش تا دز ۱۰۰ KGy و تا دز ۲۰۰ KGy تفاوت قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر کامپوزیت سنتز شده تا تابش ۱۰۰ KGy مقاوم بوده و تغییری در قله‌های طیف ایجاد نمی‌شود، ولی در تابش ۲۰۰ KGy قله‌های طیف تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده است که بیانگر تغییر ماهیت جاذب در این میزان تابش گاما می‌باشد.



شکل (۳): مقایسه طیف های IR برای سه نوع کامپوزیت (a) تابش

ندیده (b) تابش ۱۰۰ KGy (c) تابش ۲۰۰ KGy برای کامپوزیت

$MnO_2$ -PAN

### ۲.۵. مساحت سطح ویژه

اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه دانه‌های گرانولی جاذب، به‌وسیله دستگاه<sup>۱</sup> (BET) انجام گرفت. از جمله مواردی که در مبحث جاذب‌های گرانولی بسیار حائز اهمیت می‌باشد، تعیین سطح ویژه گرانول‌ها می‌باشد. یکی از خصوصیات فیزیکی مهم در جاذب‌های گرانولی میزان خلل و فرج گرانول‌ها و نحوه توزیع و پراکنندگی این خلل و فرج در داخل گرانول می‌باشد. در آزمایش BET که براساس جذب و واجذب نیتروژن انجام می‌گیرد، میزان مساحت ویژه مخصوص گرانول‌های دی‌اکسید منگنز و پلی‌اکریلونیتریل، تعیین شد که برابر است با:

$$A_{BET} = 53.03 \text{ m}^2/\text{g} \quad (1)$$

با توجه به تصویری که از میکروسکوپ الکترونیکی روبشی SEM بدست آمد (شکل ۲)، مشخص شد اندازه حفره‌ها در تمامی سطح مقطع جاذب، یکسان نیست. همچنین معلوم شد که اندازه حفره‌ها در قسمت مرکزی گرانول، بزرگتر از اندازه و حجم آن‌ها در کناره‌ها می‌باشد. با بررسی تصویر، مشخص شد که پودر  $MnO_2$  که بخش فعال جاذب می‌باشد، به‌طور یکنواخت در پلیمر پخش گردیده و لذا سینتیک واکنش در اینگونه جاذب‌ها سریع است.

۱. BET از حرف اول نام سه دانشمند به نامهای هایبرونر (Stephen

Brunauer)، امت (Paul Hug Emmett) و تلو (Edward Teller) که این

تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است.

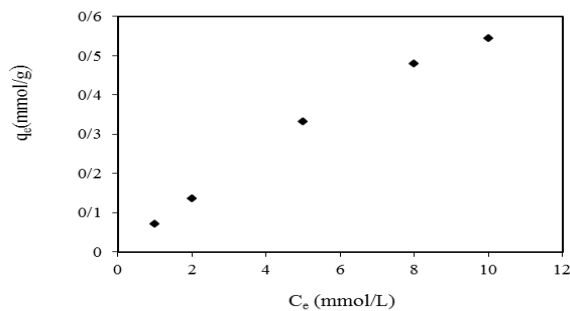
کاتیون‌های موجود در شبکه مبادله‌کننده شده و تبادل را تسهیل می‌نماید. بنابراین فرآیند تبادل فوق یک واکنش گرماگیر است [۱۰-۱۲].

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

کامپوزیت $\text{MnO}_2\text{-PAN}$	
Temperature(K)	$K_d$ (mL/g)
۲۹۸	۹۴۴
۳۰۸	۹۸۳/۴
۳۱۸	۱۰۱۲/۵
۳۲۸	۱۰۴۱/۸
۳۳۸	۱۰۵۸/۵

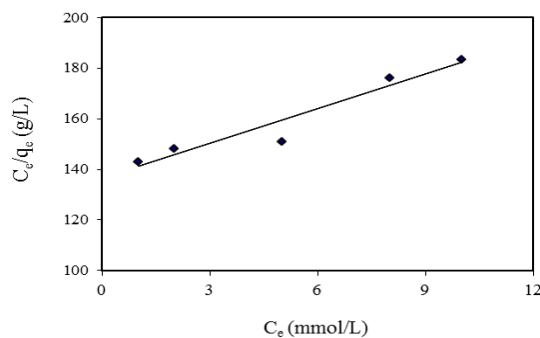
### ۶.۵. رسم ایزوترمهای جذبی

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



شکل (۴): نمودار ایزوترم جذبی یون  $\text{Cs}^+$  روی کامپوزیت  $\text{MnO}_2\text{-PAN}$

در دمای ۲۹۸K



شکل (۵): نمودار ایزوترم جذبی یون  $\text{Cs}^+$  روی کامپوزیت  $\text{MnO}_2\text{-PAN}$

بر اساس معادله لانگمور در دمای ۲۹۸K

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

در ادامه مطالعات، بررسی میزان تغییرات جذب کاتیون  $\text{Cs}^+$  همراه با ردیاب، در حضور یون‌های مزاحمی چون  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$ ،  $\text{Ca}^{+2}$  و  $\text{Mg}^{+2}$  انجام گرفته که در آب‌های جاری کشور به وفور یافت می‌شوند. در شرایط واقعی و بصورت عملی باید بتوان در حضور یون‌های مزاحم و بصورت انتخابی، کاتیون  $\text{Cs}^+$  جذب شده و از آب جدا شود. برای این کار از هر یک از کاتیون‌های مزاحم مورد بحث، محلولی با غلظت  $10^{-4}$  مولار ساخته شد، PH محلول ۴ بوده و واکنش در دمای ۲۹۸ کلون انجام شد. پس از ۴۰ دقیقه و برقراری تعادل بین دو فاز، بخش فاز جامد به‌وسیله سانتریفیوژ کردن از محلول جدا شد. سپس فعالیت محلول، به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج گاما، اندازه‌گیری و مقادیر ضریب توزیع کاتیون  $\text{Cs}^+$  محاسبه گردید. جدول ۱ نشان می‌دهد که ضریب توزیع  $\text{Cs}^+$  در حضور یون‌های دیگر بصورت زیر می‌باشد [۷-۹]:

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

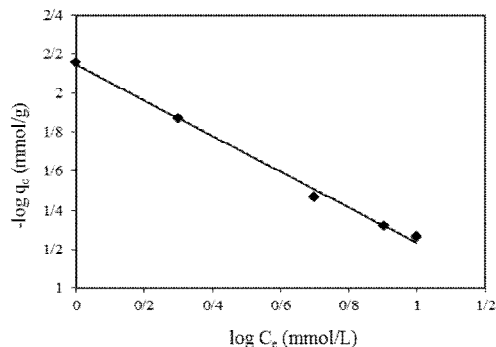
کامپوزیت $\text{MnO}_2\text{-PAN}$	
Added cation	$K_d$ (mL/g)
Nil	۹۴۴/۰
$\text{Na}^+$	۴۱۱/۹
$\text{K}^+$	۲۵۷/۲
$\text{Ca}^{2+}$	۷۱/۴
$\text{Mg}^{2+}$	۱۳۲/۸

### 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 جدا شدن لایه‌های آبپوشی کاتیون‌ها فراهم شده و نیز سبب افزایش تحرک

## ۶. بحث و نتیجه گیری

جاذب  $MnO_2$ -PAN دارای ساختار کریستالی می باشد. سطح مخصوص گرانول های جاذب معادل  $53/03 \text{ m}^2/\text{g}$  می باشد. ضریب توزیع یون  $Cs^+$  در کامپوزیت ( $K_d$ ) در شرایطی که یون مزاحمی وجود نداشته باشد، برابر با  $\text{ml/g}$  ۹۴۴ می باشد. در بررسی اثر یونهای مزاحم مشخص گردید که یون  $Ca^{+2}$  بالاترین مزاحمت را برای این جاذب ایجاد می کند. فرآیند جذب در این جاذب از رابطه فروندلیچ پیروی می کند و ثابت رابطه فروندلیچ ( $K$ ) برابر با  $0/007$  و  $(1/n)$  برابر  $0/909$  و عدد رگرسیون  $R^2=0/995$  می باشد. بنابراین فرآیند جذب در ساختار بلورین این جاذب به صورت بلورین می باشد. همچنین ضریب توزیع جاذب با افزایش دما افزایش می یابد. این کامپوزیت دارای پایداری تابشی مطلوبی است و ساختار این ترکیب، با جذب تابش تا دز  $100 \text{ KGy}$  مقاوم بوده و تغییری در قله های طیف ایجاد نمی شود، ولی در تابش  $\text{KGy}$  ۲۰۰ قله های طیف تغییر قابل ملاحظه ای کرده است که بیانگر تغییر ماهیت جاذب در این میزان تابش گاما می باشد. با مقایسه  $K_d$  گرانول های کامپوزیت شده  $MnO_2$ -PAN در این پژوهش با جاذب پودری  $MnO_2$  سنتز شده در مقالات مشابه [۱۵]، مشاهده می گردد که مقدار  $K_d$  در حضور کاتیون مزاحم  $Na^+$  از  $52/9 (\text{ml/g})$  به  $11/9 (\text{ml/g})$ ، کاتیون  $K^+$  از  $8/3 (\text{ml/g})$  به  $257/2 (\text{ml/g})$  و در حالت عاری از کاتیون های مزاحم ( $Nil$ ) از  $98 (\text{ml/g})$  به  $944 (\text{ml/g})$  افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش ده برابری میزان جذب در گرانول های سنتز شده است.



شکل (۶): نمودار ایزوترم جذبی یون  $Cs^+$  روی کامپوزیت  $MnO_2$ -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 پیروی می کند [۱۳-۱۴]. حال باتوجه به جدول ۳ و بررسی پارامترهای موجود در معادلات ایزوترم جذبی لانگمور و فروندلیچ داریم:

جدول (۳): پارامترهای معادلات لانگمور و فروندلیچ در ایزوترم جذبی یون  $Cs^+$  در کامپوزیت  $MnO_2$ -PAN در دمای  $298 \text{ K}$

Langmuir constants	$q_{\max} (\text{mmol/g})$	۰/۲۱۸
	$b (\text{L/mmol})$	۰/۰۳۳
	$R^2$	۰/۹۳۲
Freundlich constants	$K (\text{mmol/g})$	۰/۰۰۷
	$1/n$	۰/۹۰۹
	$R^2$	۰/۹۹۵

با توجه به موارد فوق مشخص گردید که جذب سزیم بر روی کامپوزیت  $MnO_2$ -PAN از معادله فروندلیچ پیروی کرده و جذب سزیم بر روی کامپوزیت سنتز شده، بصورت چند لایه ای می باشد.

## ۷. مراجع

- [1] A. Zhang, Y. Wei, H. Hoshi, Y. Koma, M. Kamiya. Partitioning of cesium from a simulated high level liquid waste by extraction chromatography utilizing a macroporous silica-based supermolecular calix4arene-crown impregnated polymeric composite. *Solv. Extr. Ion Exch.* 25 (2007) 389–405.
- [2] A. Zhang, C. Xiao, W. Xue, Z. Chai. Chromatographic separation of cesium by a macroporous silica-based supermolecular recognition agent impregnated material. *Sep. Pur. Technol.* 66 (2009) 541–548.
- [3] A.M.S. Oancea, A.R. Popescu, M. Radulescu, V. Weber, E. Pincovschi, M. Cox. Kinetics of cesium and strontium ions removal from wastewater on gel and macroporous resins. *Solv. Extr. Ion Exch.* 26 (2008) 217–239.
- [4] A.M. El-Kamash, M.R. El-Naggar, M.I. El-Dessouky. Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends. *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 310–316.
- [5] 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.
- [6] J.K. Moon, K.W. Kim, C.H. Jung, Y.G. Shul, E.H. Lee. Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 299–307.
- [7] S.P. Mishra, D. Tiwari. Inorganic ion exchangers in radioactive waste management. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253(2002) 421–426.
- [8] S.M. Hasany, M.H. Chaudhary. Adsorption behavior of microamounts of cesium on manganese dioxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 84 (1984) 247–256.
- [9] O.V. Singh, S.N. Tandon. Studies on the adsorption of cesium and strontium radionuclides on hydrated manganese oxide. *J. Appl. Rad. Isot.* A28 (1977) 701–704.
- [10] A.H. Mohsen. Adsorption of lead ions from aqueous solution by okra wastes. *Int. J. Phys. Sci.* 2(7) (2007) 178–184.
- [11] M.M. Nassar, Y.H. Magdy. Mass transfer during adsorption of basic dyes on clay in fixed bed. *Ind. Chem. Eng. Sect. A.* 40(1) (1997) 27–30.
- [12] M.J. Angove, J.D. Well, B.B. Johnson. The influence of temperature on the adsorption of cadmium and cobalt on goethite. *J. Colloid. Inter. Sci.* 211 (1999) 218–290.
- [13] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [14] H.M.F. Freundlich. Über die adsorption in lösungen. *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [15] S.M. Hasay, M.H. Chaudhary. Adsorption behaviours of microamounts of cesium on manganese dioxide, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, Vol 84/2 (2009) 247-256.