



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## سنتز کامپوزیت آمونیوم مولیبدوفسفات- پلی اکریلونیتریل (جاذب رادیونوکلید سزیم-۱۳۷)

رضا صابری

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای،

### چکیده:

در این تحقیق کامپوزیت آمونیوم مولیبدوفسفات- پلی اکریلونیتریل جهت جذب رادیونوکلید سزیم-۱۳۷ از جریانهای آبی سنتز گردید. با استفاده از آنالیزهای مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونیکی و سطح ویژه جذب، ساختار این کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه اثر دمای محیط و یونهای مزاحم بر عملکرد جذب سزیم-۱۳۷ توسط این کامپوزیت بررسی گردید. نتایج بیانگر آنست که نحوه جذب این کامپوزیت از روابط لانگمور تبعیت کرده و عملکرد جداسازی تک لایه‌ای دارد. با توجه به آنالیزهای صورت گرفته مشخص شد که این کامپوزیت عملکرد بسیار مناسبی در جذب رادیونوکلید سزیم-۱۳۷ دارد.

**کلید واژه:** کامپوزیت، آمونیوم مولیبدوفسفات، پلی اکریلونیتریل، سزیم-۱۳۷

### ۱. مقدمه

امروزه روشهای زیادی نظیر جداسازی، عملیات حرارتی، رسوب‌گیری و تبادل یونی (ژئولیت، بتونیت و کائولین) برای تصفیه پسابهای سیالی حاوی رادیونوکلیدها مطرح می‌باشد [1,2]. از آنجائیکه مبادله‌کننده‌هایی فوق دارای ظرفیت جذب قابل ملاحظه‌ای نبوده و پس از یک مرحله استفاده تبدیل به پسماند میشوند، لذا باعث ایجاد مشکلات ثانویه می‌گردند. جهت افزایش بازده جذب سزیم-۱۳۷، کامپوزیت جدیدی سنتز گردید. در این راستا، ماده مبادله‌کننده یون با یک ماده پیونددهنده آلی ترکیب شده و ذراتی با سایز بزرگتر و استحکام مکانیکی بیشتر تهیه شده است. انتخاب یک ماده پیونددهنده مناسب بسیار مهم است زیرا این ماده می‌بایست دارای پایداری شیمیایی بالایی بوده و نیروی نگهدارندگی و متراکم‌کنندگی کافی داشته باشد [3-5].

### ۲. روش کار

#### ۱.۲ مواد و تجهیزات مورد استفاده

در این تحقیق جهت سنتز کامپوزیت فوق از مواد و وسایل آزمایشگاهی زیر استفاده شده است: همزن مکانیکی، آون الکتریکی، وسایل و لوازم شیشه‌ای آزمایشگاهی، الکهای آزمایشگاهی با مش‌بندی مناسب، آب مقطر، بالن سه-



## بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

دهانه، فشارسنج، نازل دودخانه، اتانول، پلی اکریلونیتریل، آمونیوم مولیبدات  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، آمونیوم نترات، محلول DMSO، محلول Tween-80، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، PAN، محلول NaOH، سزیم کلرید، دستگاههای BET، SEM و طیف سنج مادون قرمز.

### ۲.۲ روش تولید کامپوزیت آمونیوم مولیبدوفسفات-پلی اکریلونیتریل

۵۰ cc محلول آمونیوم مولیبدات  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با غلظت ۲ مولار، ۱۰۰ cc محلول آمونیوم نترات ۰/۵ مولار و با ۵۰ cc محلول اسید فسفریک ۲ مولار را در بالن ۳ دهانه قرار داده و به مدت ۴ ساعت همزده شد. با افزودن تدریجی محلول اسید نیتریک ۶ مولار به این محلولها رسوب زرد رنگی حاصل شد. سپس محلول صاف و رسوب حاصل پس از شستشو با آب مقطر در دمای  $50^\circ\text{C}$  خشک شده و دانه بندی با مش مورد نظر  $(224 - 400)$  تهیه گردید. جهت ساخت کامپوزیت آمونیوم مولیبدوفسفات ۴ گرم پودر سریم مولیبدات و ۸ cc محلول DMSO در داخل بالن ۳ دهانه و در دمای  $50^\circ\text{C}$  و به مدت ۳ ساعت همزده شد. ۳/۲ گرم PAN با ۳۲ cc محلول DMSO و چند قطره Tween مخلوط شده و به مدت ۴ ساعت هم زده شد و سپس به محلول بالن ۳ دهانه اضافه گردید. محلول حاصل در دمای  $50^\circ\text{C}$  و به مدت ۴ ساعت هم زده و کامپوزیت آمونیوم مولیبدوفسفات-پلی اکریلونیتریل (AMP-PAN) شکل گرفت.

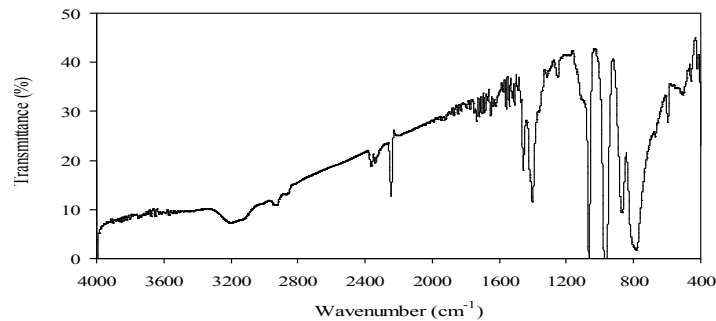
### ۳. نتایج و بحث

در طیف IR نمونه AMP پیک پهن جذبی در ناحیه  $3650 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل همپوشانی پیکهای مربوط به ارتعاش کششی مولکولهای آب و ارتعاش کششی (N-H) می باشد. پیک  $1620 \text{ cm}^{-1}$  به علت ارتعاش خمشی مولکولهای آب و پیکهایی که در ناحیه  $970 - 730 \text{ cm}^{-1}$  و در  $1100 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شوند به ترتیب مربوط به گروههای MoO-4 و  $\text{PO}_4^{3-}$  می باشند. پیک  $1400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی (N-H) است. ارتعاش کششی گروه سیانید در  $2250 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی CH- در  $3000 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شوند. پیک پهن جذبی در ناحیه  $1500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه CH2- می باشد.



## بیت و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

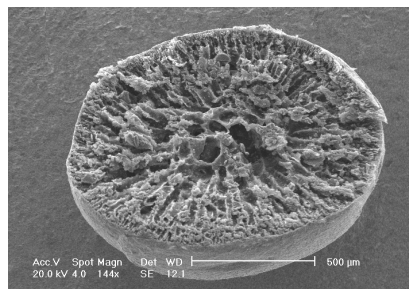


شکل ۱: طیف IR برای کامپوزیت AMP-PAN

مساحت سطح ویژه گرانولهای جاذب با روش BET ارزیابی گردید. براساس این اندازه گیری مقدار سطح مخصوص جاذب آمونیوم مولیبیدو فسفات-پلی اکریلونیتریل برابر است با:

$$A_{BET} = 75.90 \text{ m}^2/\text{g} \quad (1)$$

از برش عرضی مقاطع جاذب سنتز شده، تصاویر سه بعدی الکترونی نیز گرفته شد. در تهیه تصاویر SEM، معمولاً الکترون‌ها بین ۳۰-۱ KeV شتاب داده می‌شوند. در تصاویر تهیه شده میزان شتاب الکترونها معادل ۲۰ KeV بوده و در منطقه‌ای به عرض ۲۰۰ μm متمرکز گردید. در شکل ۲ تصویر مقطع کامپوزیت AMP-PAN مشاهده می‌شود که دارای خلل و فرج بسیار بوده ضمن اینکه این حفره‌ها در عمق گرانول از اندازه بزرگتری برخوردارند و این پدیده باعث افزایش سرعت واکنش خواهد شد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونیکی به روش آنالیز روبشی از مقطع کامپوزیت AMP-PAN

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 [6].

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

Added cation	$K_d$ (mL/g)
Nil	3055
$\text{Na}^+$	856
$\text{K}^+$	826
$\text{Ca}^{2+}$	1023



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۷ و ۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

Mg<sup>2+</sup>

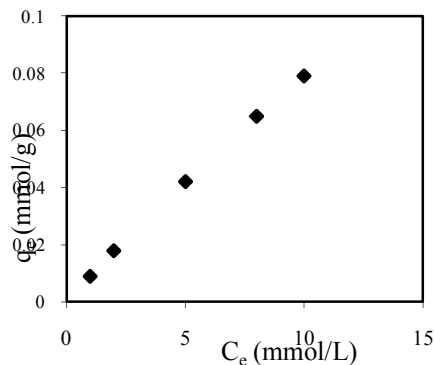
1018

تأثیر دمای محیط بر روی  $K_d$  در مورد کاتیون  $Cs^+$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۲ نشان می-دهد 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 آبیوشی کاتیونها فراهم شده و نیز سبب افزایش تحرک کاتیونها در شبکه مبادله‌کننده شده و تبادل را تسهیل می‌نماید. بنابراین فرآیند تبادل فوق یک واکنش گرماگیر است [7].

جدول ۲: اثر دمای محلول بر میزان ضریب توزیع یون  $Cs^+$  در کامپوزیت AMP-PAN

Temperature(K)	$K_d$ (mL/g)
298	3055
308	3120
318	3168
328	3208
338	3278

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

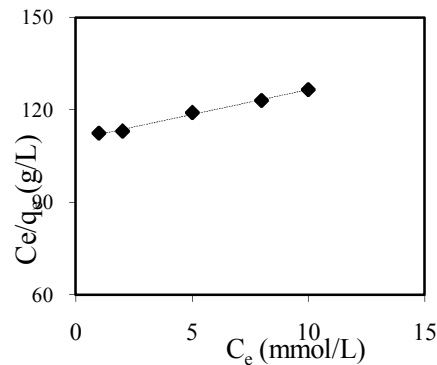


شکل ۳: نمودار ایزوترم جذبی یون  $Cs^+$  روی کامپوزیت AMP-PAN در دمای ۲۹۸K

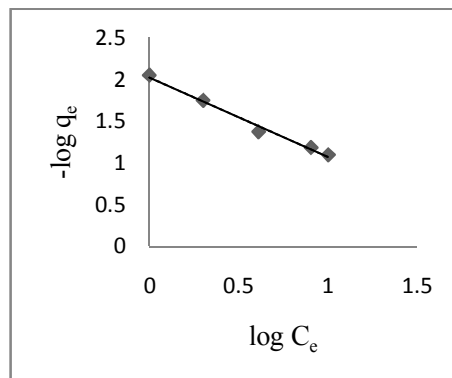


# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان



شکل ۴: نمودار ایزوترم جذبی یون  $Cs^+$  روی کامپوزیت AMP-PAN بر اساس معادله لانگمویر در دمای ۲۹۸K



شکل ۵: نمودار ایزوترم جذبی یون  $Cs^+$  روی کامپوزیت AMP-PAN بر اساس معادله فروندلیچ در دمای ۲۹۸K

در شکل ۳ نمودار ایزوترم جذبی برای کامپوزیت مورد نظر رسم گردید و در شکل‌های ۴ و ۵ این نمودارها، بر اساس روابط و پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ محاسبه گردید تا مشخص شود که این جاذب از کدام رابطه تبعیت می‌کند. حال باتوجه به جدول ۳ و بررسی پارامترهای موجود در معادلات ایزوترم جذبی لانگمویر و فروندلیچ داریم [8-9]:

جدول ۳: پارامترهای معادلات لانگمویر و فروندلیچ در ایزوترم جذبی یون  $Cs^+$  در کامپوزیت AMP-PAN در دمای ۲۹۸ K

	$q_{max}$ (mmol/g)	0.619
Langmuir constants	(L/mmol) b	0.014
	$R^2$	0.994
	<hr/>	
	K (mmol/g)	0.009
Freundlich constants	1/n	0.953
	$R^2$	0.989
	<hr/>	



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۷ و ۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

با توجه به موارد فوق مشخص گردید که جذب سزیم بر روی کامپوزیت AMP-PAN از معادله لانگمور تبعیت کرده و جذب سزیم بر روی کامپوزیت سنتز شده، بصورت تک لایه می باشد.

## ۴. بحث و نتیجه گیری

آمونیم مولیبدوفسفات-پلی اکریلونیتریل (AMP-PAN) با فرمول مولکولی  $(NH_4)_3PMO_{12}O_{40}$ -PAN دارای ساختار کریستالی می باشد. سطح مخصوص گرانولهای جذب  $75/9m^2/g$  بوده که نشاندهنده میزان بالایی از سطوح تبدالی در این کامپوزیت بوده و تصاویر SEM نیز موید این مطلب است. در بررسی اثر یونهای مزاحم مشخص گردید که یون پتاسیم  $k^+$  بالاترین مزاحمت را برای این جذب ایجاد می کند ( $k^+ > Na^+ > Mg^{+2} > Ca^{+2}$ ). همچنین پارامترهای ترمودینامیکی بیانگر این مطلب است که فرآیند از نوع گرماگیر است. بیشینه ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) از رابطه لانگمور تبعیت کرده و برابر با  $0/619mmol/g$  و ثابت رابطه لانگمور (b)  $0/014$  و عدد رگراسیون  $R^2=0/994$  میباشد.

## ۵. مراجع

1. A. D. Ebner, J.A. Ritter and T. D. Navratil, Industrial Engineering Chemistry Res., 40, 1615 (2001).
2. A. M. El-Kamash, Journal of hazardous materials, 151, 432, (2008).
3. J. Satyanarayana, G. S. Murthy and P. Sasidhar, J. Radioanalytical Nuclear Chemistry, 242, 11, (1999).
4. G. S. Murthy, M.V. Sivaiah, S. S. Kumar, V. N. Reddy, R. M. Krishna and S. Lakshminarayana, Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 260, 109, (2004).
5. X. Ye, Z. Wu, W. Li, H. Liu, Q. Li, B. Qing, M. Guo and F. Ge, Coll. Surf. A: Physicochemistry Engineering Asp., 342, 76, (2009).
6. J. Wu, B. Li, J. Liao, Y. Feng, D. Zhang, J. Zhao, W. Wen, Y. Yang and N. Liu, Journal of Environmental Radioactivity, 100, 914, (2009).
7. M. M. Abd El-Latif and M. F. Elkady, Desalination, 255, 21, (2010).
8. Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 38, 2221-2295, (1916).
9. Freundlich, H.M.F., Uber die adsorption in losungen. Journal of Physics Chemistry. 57, 385-470, (1906).