

## مقایسه جداسازی استرونیوم و سزیم از پساب رادیواکتیو در روش الکترودیونیزاسیون با

### طراحی آزمایش تاگوچی و تحلیل نرم افزار مینی تب

فاضل، ضحاک فر\*؛ علیرضا، کشتکار<sup>۲</sup>؛ امیرسعید، شیرانی<sup>۱</sup>؛ ادیب، ظاهری عبده وند<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته ای

۲- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

#### چکیده

در این کار، عملکرد روش الکترودیونیزاسیون برای جداسازی یون استرونیوم و سزیم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی و تحلیل نرم افزار مینی تب سه فاکتور تاثیرگذار دبی خوراک، ولتاژ اعمال شده و غلظت خوراک ورودی به سیستم هر کدام در سه سطح مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان حذف یون استرونیوم با افزایش ولتاژ و کاهش دبی، افزایش می‌یابد و افزایش غلظت روند مشخصی برای جداسازی ندارد. همچنین میزان جداسازی سزیم با میزان جداسازی استرونیوم مقایسه شد و مشخص شد سزیم به دلیل نسبت بار به جرم کمتر نسبت به استرونیوم جداسازی کمتری دارد.

کلیدواژه: الکترودیونیزاسیون، استرونیوم، سزیم، روش تاگوچی، نرم افزار مینی تب، غشای تبادل یونی

#### مقدمه

حذف رادیونوکلیدهای با طول عمر بالا از پساب خروجی هسته‌ای یک چالش زیست‌محیطی مهم در مدیریت پسماند هسته‌ای است. آلودگی رادیواکتیو زیست‌محیطی می‌تواند به دلیل انتشار اتفاقی در هر یک از مراحل چرخه سوخت هسته‌ای اتفاق بیفتد [۱].

همچنین آزمایشگاه‌های تحقیقاتی رادیوشیمی در تحقیقات و فرایندهایشان به مقدار زیادی پساب مایع رادیوسی تولید می‌کنند. سزیم ۱۳۷ و استرونیوم ۹۰ دو محصول مهم شکافت هسته‌ای هستند که در پساب رادیواکتیو خروجی تاسیسات بازراوری سوخت هسته‌ای یافت می‌شوند. این دو رادیونوکلید به دلیل طول عمر و حلالیت بالا در سیستم‌های آبی از لحاظ زیستی-سمی دارای اهمیت زیادی هستند [۲] و همچنین به دلیل سودمندی سزیم و استرونیوم به عنوان چشمه حرارتی-تابشی، جداسازی و بازیابی این عناصر از محلول‌های پسماند یک توجه ویژه می‌طلبد.

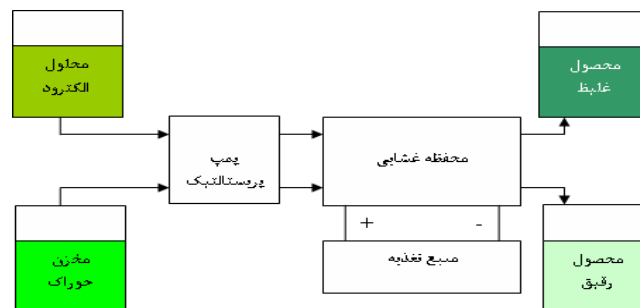
از این رو، در طول چنددهه اخیر، تلاش‌های قابل توجهی برای توسعه و بهبود حذف و بازراوری سزیم و استرونیوم از جریان‌های پسماند هسته‌ای انجام شده است. حذف هسته‌های رادیواکتیو شامل سزیم و استرونیوم از محلول‌های پسمان رادیواکتیو معمولاً با روش‌های فیزیکی-شیمیایی مانند رسوب‌دهی، منعقد کردن، تبادل یون، استخراج حلالی و فرایندهای الکتروشیمیایی و فرایندهای غشایی انجام می‌شود [۳]. یکی از روش‌های غشایی روش الکترودیونیزاسیون است.



در یک سیستم الکترودیونیزاسیون، غشاهای کاتیونی و آنیونی همانند سیستم الکترودیالیز بین الکترودها قرار می‌گیرند. محفظه رقیق‌کننده به منظور افزایش انتقال کاتیون‌ها و آنیون‌ها تحت یک جریان مستقیم با رزین‌های کاتیونی و آنیونی پرمی‌شوند. تجزیه آب در طی عملیات الکترودیونیزاسیون یون‌های هیدروژن و هیدروکسید تولید می‌کند. این یون‌ها رزین‌های تبادل یونی را بدون نیاز به مواد شیمیایی به طور پیوسته احیا می‌کنند. به دلیل این واقعیت که هیچ مصرف مواد شیمیایی صورت نمی‌گیرد الکترودیونیزاسیون به عنوان یک فرایند سازگار با محیط‌زیست شناخته می‌شود [۴]. هدف از این کار بررسی تاثیر پارامترهای غلظت، دبی و ولتاژ اعمال شده بر عملکرد روش الکترودیونیزاسیون بود. این مطالعه اولین بررسی جداسازی استرونیوم و سزیم با استفاده از روش الکترودیونیزاسیون می‌باشد.

### روش کار

واحد آزمایشگاهی الکترودیونیزاسیون شامل بخش‌های مختلفی است. محفظه غشایی بخش اصلی هر فرایند غشایی می‌باشد. چند مخزن برای نگهداری خوراک و محصول در نظر گرفته شده بود. از طریق یک پمپ پرستالتیک محلول‌ها به محفظه غشایی وارد می‌شد. یک منبع تغذیه مستقیم وظیفه تامین برق سیستم را بر عهده داشت (شکل ۱).



شکل ۱: شماتیک واحد الکترودیونیزاسیون

برای بررسی امکان جداسازی سزیم و استرونیوم از محلول‌های آبی یک محفظه غشایی الکترودیونیزاسیون دارای سه بخش طراحی و ساخته شد. محفظه میانی محل ورود خوراک و جایی بود که محلول عبوری از آن تصفیه می‌شد که بوسیله دو غشای تبادل یونی از دو محفظه دیگر جدا می‌شد. در طرفین محفظه میانی از یک غشای تبادل کاتیونی و یک غشای تبادل آنیونی با سطح موثر هر کدام ۲۵ سانتی‌متر مربع استفاده شد. غشای تبادل کاتیونی در طرف کاتد (قطب منفی) برای عبور کاتیون‌ها (سزیم یا استرونیوم) و انتقال آن‌ها از محفظه میانی به محفظه کاتد و غشای تبادل آنیونی در طرف آند (قطب مثبت) برای عبور آنیون‌ها (نیترات) و انتقال آن‌ها از محفظه میانی به محفظه آند، قرار داشت. این غشاها ساخت شرکت چینی Qianqiu Group Zhejiang می‌باشند که مشخصات فنی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: خواص فیزیکی و شیمیایی غشاهای تبادل یونی

ظرفیت تبادل یون (Meq/g)	$2 \pm 0.2$
انتخاب پذیری*	$96\% \leq$
مقاومت سطح غشا ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$4/5 \geq$
ضخامت (mm)	0.3
استحکام ( $\text{kg/cm}^2$ )	$4 \leq$
پایداری حرارتی ( $^{\circ}\text{C}$ )	$60 \geq$

\* منظور از انتخاب پذیری تمایز بین کاتیون و آنیون است و نه تمایز بین کاتیون‌های مختلف یا بین آنیون‌های مختلف

دو محفظه کاملاً مشابه در طرفین محفظه میانی برای قرار گرفتن الکترودها در نظر گرفته شد. این دو محفظه از یک طرف در تماس با غشا و از طرف دیگر بسته و در تماس با الکتروده بودند. محلول ورودی به محفظه‌های الکترودی همان محلول خوراک بود و خروجی آن‌ها در یک ظرف جداگانه با هم مخلوط می‌شدند. الکترودی که به قطب منفی و مثبت وصل می‌شود، به ترتیب کاتد و آند نامیده می‌شود و محفظه‌ای که در آن قرار می‌گیرند به ترتیب محفظه کاتدی و آندی نامیده می‌شود. از یک ورق استیل ضدزنگ با ابعاد  $4/5 \times 5$  سانتی‌متر مربع و با ضخامت  $0/1$  میلی‌متر به عنوان کاتد و آند استفاده شد. برای تامین اختلاف پتانسیل الکترودها و اعمال جریان لازم برای انتقال یون‌ها، یک منبع تغذیه مستقیم با حداکثر ولتاژ  $40 \text{ V}$  و حداکثر شدت جریان  $2 \text{ A}$  مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه محلول با غلظت‌های  $10$ ،  $50$  و  $100 \text{ ppm}$ ، نمک نیترات سزیم و نیترات استرونیوم در آب مقطر حل شد. برای انتقال بار از سطح غشا به الکترودها، یک محلول الکترولیت مورد نیاز است. در این طرح از خود محلول خوراک به عنوان محلول الکتروده استفاده شد.

برای آماده‌سازی غشاهای تبادل یونی، غشاها به مدت  $24$  ساعت در یک محلول  $0/1$  مولار از  $\text{KOH}$  قرار گرفت. سپس غشاها از محلول جدا شد و چندین مرتبه به صورت کامل با آب مقطر شست‌وشو داده شد.

در تمامی آزمایش‌ها ابتدا برای اطمینان از اینکه جداسازی یون ناشی از جذب نیست کل رزین سیستم به صورت پیوسته و با استفاده از محلول غلیظ اشباع شد، طوری که غلظت ورودی و غلظت خروجی از سیستم در حالتی هیچ ولتاژی به سیستم اعمال نمی‌شد برابر شود. کار نمونه‌گیری از خروجی محفظه رقیق باید پس از رسیدن سیستم به شرایط کاملاً پیوسته و یکنواخت انجام می‌شد. نمونه‌های مختلف در شرایط دبی، غلظت و ولتاژهای مختلف گرفته می‌شوند بنابراین پس از هر تغییر باید زمان مناسبی به سیستم داده شود تا به شرایط پایدار برسد. بر اساس نتایج بدست آمده، با نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف برای دبی‌های کاری آزمایشات، زمان  $300$  دقیقه کافی می‌باشد و پس از این مدت جذب و واجذب در سیستم برابر می‌شود و جداسازی یون‌ها به صورت پایا رخ می‌دهد.



در این پروژه سه پارامتر اساسی و تاثیرگذار دبی، غلظت و ولتاژ بطور کیفی مورد توجه قرار گرفت. دبی در سه سطح ۲/۵، ۳/۷۵ و ۵ میلی لیتر بر دقیقه بررسی شد و ولتاژ هم در سه سطح ۵، ۷/۵ و ۱۰ ولت بررسی شد. طراحی آزمایش به روش تاگوچی و با استفاده از نرم افزار مینی تب انجام شد و برای هر پارامتر ۳ سطح در نظر گرفته شد که نرم افزار مینی تب ۹ آزمایش را پیشنهاد کرد که در جدول ۲ ارائه شده است.

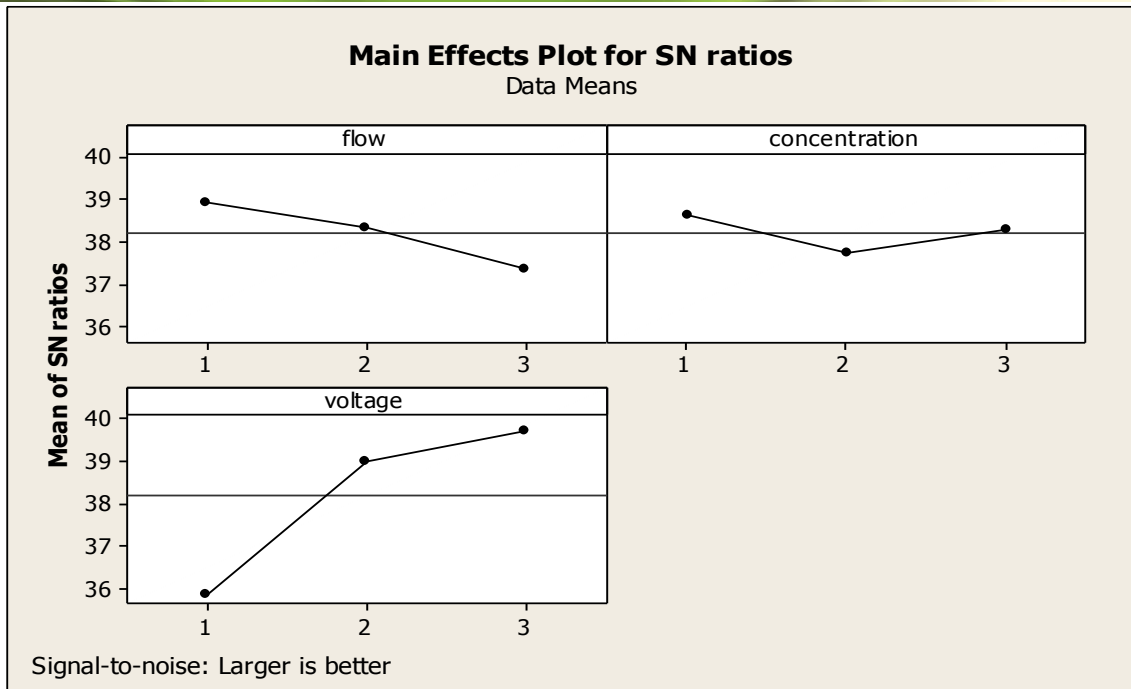
## نتایج

کار طراحی آزمایش به روش تاگوچی با انجام یک سری محاسبات آماری و ریاضی انجام شد. نرم افزار Minitab یکی از نرم افزارهای آماری است که کار طراحی آزمایش را با استفاده از روش تاگوچی انجام می دهد. ورودی این نرم افزار برای طراحی آزمایش تعداد پارامترها و تعداد سطوح هر پارامتر می باشد. با در نظر گرفتن سه پارامتر و سه سطح برای هر پارامتر، روش تاگوچی تعداد نه آزمایش برای طراحی آزمایش ارائه می دهد که در جدول ۱ آمده است.

همچنین این نرم افزار کار تحلیل پاسخها را نیز به روش تاگوچی انجام می دهد. این نرم افزار در تحلیل خود نمودارهای SN را ارائه می کند. هر چه معیار SN بزرگتر باشد، بهتر است [۵]. در شکل ۲، نمودارهای SN برای دبی، غلظت و ولتاژ اعمال شده آورده شده است.

جدول ۲: طراحی آزمایش تاگوچی برای جداسازی استرونیوم و سزیم با دستگاه الکترونیواسیون و نتایج آزمایشگاهی

شماره آزمایش	دبی	غلظت	ولتاژ	جداسازی استرونیوم	جداسازی سزیم
۱	۲/۵	۱۰	۵	۷۴/۱۱	-----
۲	۲/۵	۵۰	۷/۵	۹۵/۹۰	۶۳/۶۰
۳	۲/۵	۱۰۰	۱۰	۹۷/۳	-----
۴	۳/۷۵	۱۰	۷/۵	۸۶/۹۱	-----
۵	۳/۷۵	۵۰	۱۰	۹۷	-----
۶	۳/۷۵	۱۰۰	۵	۶۶/۸۸	۳۶/۰۵
۷	۵	۱۰	۱۰	۹۶/۷۴	۵۱
۸	۵	۵۰	۵	۴۸/۷۹	-----
۹	۵	۱۰۰	۷/۵	۸۵/۳۳	-----



شکل ۲: نمودارهای SN بر حسب پارامترهای دبی، ولتاژ و غلظت برای محلول استرونیوم

### بحث و نتیجه گیری

مطابق جدول ۱ همانگونه که انتظار می‌رفت با افزایش دبی خوراک (به دلیل کاهش زمان اقامت در مجاورت غشا و حضور در میدان الکتریکی) و کاهش ولتاژ (به دلیل کاهش نیروی میدان الکتریکی برای حرکت یونها) مقدار حذف برای هر دو یون، کاهش یافت.

همانگونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، مقدار SN در دبی‌های پایین بیشتر از دبی‌های بالاست، این بدان معنی است که در دبی‌های پایین مقدار حذف یون بالاتر است. این امر به دلیل زمان اقامت بالاتر محلول در دبی‌های پایین است که به یونها این اجازه را می‌دهد که فرصت بیشتری در میدان الکتریکی حاصل از الکتروها قرار بگیرند و بتوانند از غشای کاتیونی عبور کنند. اما دبی‌های پایین از لحاظ عملیاتی مطلوب نیستند و باید سعی شود در دبی‌های بالا به این جداسازی بالا رسید.

همچنین در شکل ۲ مشاهده می‌شود که مقدار SN در ولتاژهای بالا بیشتر از مقادیر آن در ولتاژهای پایین است، این بدان معنی است که در ولتاژهای بالا درصد حذف یون بیشتر است. این امر به دلیل نیرو محرکه بیشتر ولتاژهای بالا می‌باشد که شدت جریان الکتریکی بیشتری تولید می‌کند و باعث می‌شود که یونها تا وقتی که در محفظه هستند این فرصت را داشته باشند که با توجه به شدت جریان بالای تولید شده با سرعت بیشتری از غشای کاتیونی عبور کنند و جداسازی بالایی را رقم بزنند.





همچنین در شکل ۲ مشخص است که میزان جداسازی به در سه سطح تعیین شده برای غلظت تفاوت چندانی ندارد و به طور عموم کاهش می یابد هرچند از غلظت ۵۰ به ۱۰۰ روند افزایشی داشته است. این افزایش به دلیل کاهش مقاومت سیستم در غلظت بالاتر به دلیل حضور یون های بیشتر است.

از طرفی شیب نمودارهای SN بر حسب ولتاژ بیشتر از شیب نمودارهای SN بر حسب دبی است که نشان می دهد تغییرات ولتاژ در ۳ سطح در نظر گرفته شده تاثیر بیشتری نسبت به تغییرات دبی در ۳ سطح در نظر گرفته شده دارد.

برای مقایسه جداسازی سزیم و استرونیوم تنها در سه سطح مشابه آزمایشات انجام شد (طوری که شامل همه غلظت ها و دبی ها و ولتاژها باشد) که در جدول ۲ مشخص است که میزان جداسازی سزیم کمتر از استرونیوم است. این امر به دلیل دانسیته بار کمتر سزیم نسبت به استرونیوم است. زیرا از طرفی سزیم کاتیون یک ظرفیتی است و استرونیوم کاتیون دو ظرفیتی و هم جرم سزیم بیشتر از استرونیوم است و این امر باعث می شود که سرعت تحرک سزیم در داخل رزین کمتر از استرونیوم باشد و جداسازی آن کمتر باشد.

#### مراجع

- ۱- M. Cristina Negri, Ray R. Hinchman, Burt D. Ensley, The use of plants for the treatment of radionuclides, Ilya Raskin, Wiley, ۱۰۷-۱۵۰, (۲۰۰۰).
- ۲- M. Ugajin, S. Ajuria (Eds.), Inorganic Ion Exchangers and Adsorbents for Chemical Processing in the Nuclear Fuel Cycle, IAEA, TEC DOC-۳۳۷, Vienna, (۱۹۸۵).
- ۳- A. Favre-Reguillon, B. Dungy, M. Lemaiire, R. Chomel, Synthesis and evaluation of resorcinol-based ion exchange resins for the selective removal of Cs, Solvent Extraction and Ion Exchange, ۱۹ (۱), ۱۸۱-۱۹۱, (۲۰۰۱).
- ۴- J. H. Song, K.H. Yeon, S.H. Moon, Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI), Journal of Membrane Science, ۲۹۱, ۱۶۵-۱۷۱, (۲۰۰۷).
- ۵- M. Sadzadeh, A. Razmi, T.Mohammadi, Separation of monovalent, divalent, trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis. Desalination, ۲۰۵, ۵۳-۶۱, (۲۰۰۷).