



## جذب یون های سزیم و استرانسیم از محیط های آبی توسط نانوکامپوزیت

### مغناطیسی زئولیت - مگنتیت

محمد، موید\*<sup>۱</sup>؛ مژگان، ایروانی<sup>۲</sup>؛ حسین، فقیهیان<sup>۳</sup>؛ علیرضا، فیروز<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه اصفهان- دانشکده شیمی - گروه شیمی تجزیه

۲- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت

۳- دانشگاه آزاد اسلامی - واحد شهرضا

### چکیده:

پسمان های حاصل از سوخت های مصرف شده در نیروگاه های هسته ای عمده ترین منبع نگرانی در چرخه سوخت هسته ای می باشند. در این تحقیق یک نانوکامپوزیت مغناطیسی زئولیتی با روشی جدید سنتز و کارآیی آن به منظور حذف یون های سزیم و استرانسیم از محیط های آبی بررسی شد. فرایند جذب با این نانوکامپوزیت بسیار سریع بود به گونه ای که بیش از ۹۰ درصد از حداکثر ظرفیت جذب، در ۲۰-۱۵ دقیقه ابتدایی بدست آمد. مقادیر  $R_L$  بدست آمده در همه ی موارد بین ۰ و ۱ بوده و مطلوب بودن فرایند جذب توسط این جاذب ها را تایید می کند. پس از انجام فرآیند جذب کامپوزیت و نانوکامپوزیت به آسانی و با سرعت از محیط با استفاده از یک آهنربا جداسازی شد.

کلید واژه ها: نانوکامپوزیت، سزیم، استرانسیم، مغناطیسی

۱- مقدمه: سزیم و استرانسیم به علت نیمه عمر طولانی و بازده تولید بالا در فرایند شکافت هسته ای، از مهم ترین رادیونوکلئیدهای موجود در پسمان های رادیواکتیو به شمار می روند. پسمان های رادیواکتیو حاوی این رادیونوکلئیدها از مهم ترین و خطرناک ترین آلاینده های زیست محیطی می باشند و تصفیه آن ها مورد توجه ویژه قرار گرفته است<sup>[۱،۲]</sup>. استفاده از جاذب های معدنی و بویژه زئولیت ها به علت پایداری بالا در برابر تشعشع و دمای بالا، ظرفیت جذبی و گزینش پذیری مناسب مورد توجه ویژه قرار گرفته اند. به علاوه با تغییر سایز جاذب ها از میکرومتر به مقیاس نانو علاوه بر افزایش ظرفیت، سینتیک فرایند جذب نیز به شدت قابل افزایش است<sup>[۳]</sup> اما یکی از مشکلات اساسی در استفاده از نانوجاذب ها و جاذب های پودری میکرومتری، جداسازی آنها از محیط، پس از سنتز و همچنین تکمیل فرایند جذب است. سنتز و استفاده از کامپوزیت های مغناطیسی می تواند راه حل این معضل باشد<sup>[۴-۶]</sup>. پس از فرایند تعویض یون، جاذب با استفاده از یک آهنربای دائمی یا الکتریکی به سادگی و به سرعت از محیط جذب جدا می شود. در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی که به اختصار MZNC نامیده می شود، ساخته شد. در مرحله اول ساخت



نانوکامپوزیت، نانوزئولیت A سنتز و در مرحله دوم نانوذرات مگنتیت بر روی آنها تشکیل داده شد. سپس قابلیت جذبی آنها به منظور حذف یون های سزیم و استرانسیم بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات: تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS, ۹۸٪)، تترامتیل آمونیوم هیدروکساید (TMAOH, ۲۵٪)، تترامتیل آمونیوم برماید (TMABr, ۹۸٪) و آلومینیوم ایزوپروپوکساید (۹۷٪) برای سنتز نانوزئولیت استفاده شد. به منظور سنتز اکسید آهن از  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  و محلول غلیظ آمونیاک از شرکت مرک استفاده شد. به منظور جداسازی کامپوزیت مغناطیسی از محلول، از یک آهنربای دائمی استفاده شد. غلظت یون های سزیم و استرانسیم با دستگاه نشر اتمی القایی مدل (GBC integra XL) اندازه گیری شد.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی: نانوکامپوزیت طی یک فرایند دو مرحله سنتز شد. در مرحله اول، نانوزئولیت سنتز شد. به منظور سنتز نانوزئولیت محلول TMAOH، سود، آلومینیوم ایزوپروپوکساید و TMABr با هم مخلوط می شوند تا یک محلول شفاف تشکیل شود (محلول ۱). محلول TMAOH و TEOS با اتانول مخلوط شده و برای ۲ ساعت همزده می شود تا یک محلول هموژن دیگر تشکیل شود (محلول ۲). دو محلول تهیه شده با هم مخلوط شده و به منظور انجام عمل کریستاله کردن، برای ۶۰ ساعت در دمای  $60^\circ C$  حرارت داده شدند.

در مرحله دوم به منظور سنتز نانوکامپوزیت، مخلوط مرحله اول در یک بالون ته گرد به مدت ۱ ساعت با استفاده از گاز  $N_2$  اکسیژن زدایی شد. سپس مخلوطی از محلولهای ۱ مولار  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و ۲ مولار  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (در HCl با غلظت ۲ مولار) که به مدت ۵ دقیقه اکسیژن زدایی شده بود به مخلوط در حال به هم خوردن با یک همزن مکانیکی با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه، قطره قطره اضافه شد. بلافاصله پس از اضافه شدن مخلوط کلرید های آهن، رسوب سیاه رنگی تشکیل شد. نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از آهنربا از محلول جدا و چهار مرتبه با استفاده از آب دوبار تقطیر و اکسیژن زدایی شده، شستشو داده شد. سپس در دمای  $60^\circ C$  خشک و برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- فرآیند جذب: جهت انجام فرآیند جذب، ۰/۱ گرم از جاذب در مجاورت ۱۰ میلی لیتر محلول به مدت زمان های مشخص، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به هم زده شد. در مطالعه ایزوترم جذبی، غلظت محلول یون های سزیم و استرانسیم ۰/۰۱-۰/۱-۰/۱۰۰۱ نرمال بود. پس از جداسازی جاذب با استفاده از یک آهنربا،

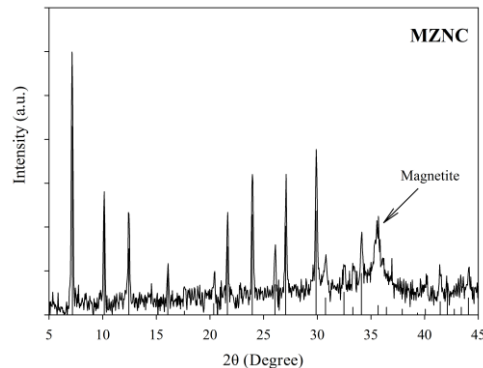
غلظت یون های سزیم و استرانسیم باقیمانده با استفاده از دستگاه ICP-AES اندازه گیری شد. مقدار ظرفیت جذب (q) از رابطه زیر محاسبه شد.

$$q = (C_i - C_f) \times V/m \quad (1)$$

در این رابطه  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت محلول قبل و بعد از فرایند جذب است.  $V$  حجم محلول و  $m$  مقدار جاذب است.

### ۳- نتایج و بحث:

۳-۱- تعیین ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده: به منظور شناسایی ساختار زئولیت و کامپوزیت سنتز شده آزمون XRD انجام شد. نتایج حاصله در مقایسه با طیف مرجع زئولیت A در شکل (۱) نشان داده شده است. مقایسه الگوی نانوکامپوزیت با طیف مرجع نشان داد که زئولیت سنتز شده دارای ساختار کریستالی زئولیت A می باشد. خط طیفی دیده شده در  $2\theta = 35.55^\circ$  مربوط به اکسید آهن به فرم مگنتیت است. وجود خطوط طیفی زئولیت A و مگنتیت تایید کننده سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی مدنظر می باشد. بر اساس معادله شرر سایز ذرات نانوزئولیت و مگنتیت در نانوکامپوزیت به ترتیب  $65/8$  و  $23/3$  نانومتر تخمین زده شد.

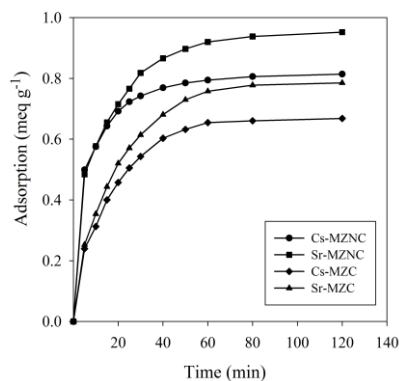


شکل ۱- الگوی XRD نانوکامپوزیت (MZNC) در مقایسه با مرجع زئولیت A

۳-۲- بررسی اثر زمان تماس: شکل ۲ اثر زمان تماس بر میزان جذب سزیم و استرانسیم توسط نانوکامپوزیت زئولیت A در مقایسه با یک کامپوزیت مغناطیسی مشابه در ابعاد میکرومتری را نشان می دهد. در مورد تمامی جاذبها، سرعت جذب در مراحل اولیه بالا و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس از رسیدن به تعادل، ثابت می شود. از آنجاکه واکنش تبادل یون یک واکنش تعادلی و استوکیومتری است، با



افزایش زمان تماس فازهای محلول با کامپوزیت‌ها، واکنش تعویض به سمت کامل شدن و تعادل نزدیک می‌شود. در نتیجه میزان جذب افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود. شیب منحنی جذب در ابتدا بسیار زیاد بوده که نشان دهنده سرعت بالای فرایند جذب است. در ۳۰ دقیقه ابتدایی بیش از ۸۰٪ از ظرفیت جذب کامپوزیت برای سزیم و استرانسیم بدست می‌آید. این مقدار برای نانوکامپوزیت تنها در ۱۵-۲۰ دقیقه اول بدست می‌آید. این نتایج نشان می‌دهد که سرعت فرایند جذب توسط نانوکامپوزیت بسیار سریع‌تر از کامپوزیت است. این سرعت بالای جذب را می‌توان ناشی از ابعاد نانومتری ذرات نانوکامپوزیت دانست.



شکل ۲ - اثر زمان بر روی میزان جذب سزیم و استرانسیم توسط کامپوزیت (MZC) و نانوکامپوزیت (MZNC)

به منظور ارزیابی سرعت فرایند جذب و تعیین مرحله تعیین کننده سرعت، برازش داده‌های تجربی اثر زمان بر میزان جذب در معادله سینتیکی شبه درجه دوم بررسی و پارامترهای سینتیکی استخراج شد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم بعد از انتگرال‌گیری در شرایط حدی، به صورت معادله (۲) نوشته می‌شود. در این معادله  $k_2$  ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) است. پارامتر سرعت اولیه جذب،  $h$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) معادله (۱) نیز از رابطه (۳) قابل محاسبه است. (جدول ۱)

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (2)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

داده‌های تجربی با این مدل با ضرایب همبستگی بسیار خوبی برازش می‌شوند که نشان می‌دهد سرعت کلی فرایند جذب توسط یک مرحله جذب شیمیایی کنترل می‌شود. مقایسه ثابت سرعت جذب توسط نانوکامپوزیت با کامپوزیت نشان داد که جذب توسط نانوکامپوزیت با سینتیک سریع‌تری انجام می‌شود. این سینتیک سریع را می‌توان با توجه به ابعاد نانومتری ژئولیت توجیه کرد.



جدول ۱- پارامترهای بدست آمده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم

Sorbents	ions	$k_2(\times 10^{-1})$ (g mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e(\times 10^{-1})$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$h(\times 10^{-2})$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
MZC	Cs <sup>+</sup>	۲,۱۰۶	۷,۱۲۳	۱۰,۶۸	۰,۹۹۹۲
	Sr <sup>۲+</sup>	۲,۰۰۴	۴,۴۳۷	۳,۹۴۵	۰,۹۹۹۰
	Cs <sup>+</sup>	۲,۸۴۵	۸,۴۵۸	۲۰,۳۱	۰,۹۹۹۹
MZNC	Sr <sup>۲+</sup>	۲,۷۲۲	۵,۰۷۸	۷,۰۱۹	۰,۹۹۹۳

بررسی

۳-۳-

ایزوترم تبادل یون: پس از شناسایی ساختار، قابلیت جذبی نانوکامپوزیت در محدوده غلظتی ۰/۱-۰/۰۰۱ نرمال مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). همانگونه که دیده می شود، با افزایش غلظت، میزان جذب یون ها افزایش می یابد و در غلظت های بالا، جاذب نسبت به یون های وارد شونده اشباع می شود. داده های تجربی با استفاده از مدل های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند که بهترین توافق با مدل لانگمویر بدست آمد (جدول ۱). فرم خطی مدل لانگمویر به صورت معادله (۴) نوشته می شود.

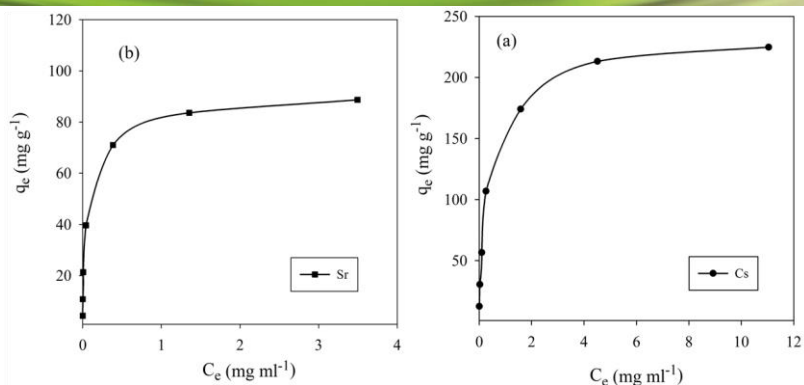
$$Ce/qe = 1/(Q \cdot b) + Ce/Q \quad (4)$$

در این معادله  $q_e$  مقدار گونه جذب شده توسط جاذب ( $mg\ g^{-1}$ )،  $C_e$  مقدار گونه ی جذب شونده باقی مانده در محلول در حال تعادل ( $mg\ ml^{-1}$ )،  $Q$  حداکثر میزان گونه قابل جذب توسط جاذب ( $mg\ g^{-1}$ ) و  $b$  ثابتی است که نشان دهنده میزان انرژی برهم کنش بین جاذب و گونه جذب شونده است. بر اساس این مدل نانوکامپوزیت دارای حداکثر ظرفیت جذب ۲۲۹/۳ و ۸۹/۰۵ میلی گرم بر گرم از یون های سزیم و استرانسیم بود. این مقادیر تایید کننده قابلیت بسیار بالای نانوکامپوزیت سنتز شده به منظور حذف این دو یون می باشد. این مقدار بالای  $Q$  را می توان با توجه به ابعاد نانومتری کامپوزیت و در نتیجه امکان دسترسی به جایگاه های تعویض بیشتر توسط یون ها، توجیه کرد. همچنین مقادیر  $R_L$  بدست آمده در همه ی موارد بین ۰ و ۱ بوده و مطلوب بودن فرایند جذب توسط این هر دو کامپوزیت را تایید می کند.

جدول ۲- پارامترهای بدست آمده از مدل لانگمویر

Composite	Ions	Model parameters			
		$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b \times 10^3$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L \times 10^2$	$R^2$
MZNC	Cs <sup>+</sup>	۲۲۹,۳	۳,۵۶۹	۲۰,۶۰	۰,۹۹۹۱
	Sr <sup>۲+</sup>	۸۹,۰۵	۲۴,۳۹	۹,۲۷۳	۰,۹۹۹۱





شکل ۳- ایزوترم تبادل یون بر روی نانوکامپوزیت مغناطیسی MZNC

#### ۴- نتیجه گیری

جاذب نانوکامپوزیتی مغناطیسی جدیدی بر پایه نانوذرات A سنتز، شناسایی و رفتار جذبی آن مورد بررسی قرار گرفت. جذب بر روی نانوکامپوزیت بسیار سریع بوده و در زمان ۱۵-۲۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد از حداکثر میزان ظرفیت جذب تکمیل شد. ایزوترم‌های جذبی نشان دهنده ظرفیت بالای نانوکامپوزیت برای جذب یون های سزیم و استرانسیم بود. این در حالی است که نانوکامپوزیت به آسانی، با سرعت و به طور کامل قابل جداسازی از محیط آبی تنها با استفاده از یک آهنربای دائمی بود.

#### ۵- مراجع:

- [۱] A. Nilchi, M.R. Hadjmohammadi, S. Rasouli Garmarodi, R. saberi, Studies on the adsorption behavior of trace amounts of  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{140}\text{La}^{3+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  cations on synthesized inorganic ion exchangers, J. Hazard. Mater. ۱۶۷, ۵۳۱, ۲۰۰۹.
- [۲] H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi, Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite, J. Hazard. Mater. ۱۷۸, ۶۶, ۲۰۱۰.
- [۳] P. Sharma, R. Tomar, Sorption behaviour of nanocrystalline MOR type zeolite for Th(IV) and Eu(III) removal from aqueous waste by batch treatment, J. Colloid Interface Sci. ۳۶۲, ۱۴۴, ۲۰۱۱.
- [۴] R.R. Sheha, A.A. El-Zahhar, Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions, J. Hazard. Mater. ۱۵۰, ۷۹۵, ۲۰۰۸.
- [۵] I.W. Nah, K.Y. Hwang, C. Jeon, H.B. Choi, Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite, Min. Eng. ۱۹, ۱۴۵۲, ۲۰۰۶.
- [۶] P. Ashtari, K. Wang, X. Yang, S. Huang, Y. Yamini, Novel separation and preconcentration of trace amounts of copper(II) in water samples based on neocuproine modified magnetic microparticles, Anal. Chim. Acta ۵۵۰, ۱۸, ۲۰۰۵.