



سنتز، شناسایی و بررسی رفتار جذبی یک تبادلگر کامپوزیتی جدید برای جذب رادیونوکلئیدها

مژگان، ایروانی*^۱؛ محمد، موید^۲؛ حسین، فقیهیان^۳

۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

۲. دانشگاه اصفهان - دانشکده شیمی - گروه شیمی تجزیه

۳. دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا - گروه شیمی

چکیده

بسیاری از جاذب های معدنی در جذب پاره های شکافت استفاده شده است. مهم ترین عیب جاذب های معدنی خواص نامطلوب گرانولی و مکانیکی آنها می باشد. به منظور غلبه بر این محدودیت ها مطالعات بسیاری در جهت ساخت هیبریدهایی از جاذب های آلی و معدنی انجام شده است. این گونه جاذب ها شامل یک تعویض کننده یونی معدنی و یک ماده متصل کننده آلی می باشند. هدف از انجام این کار تحقیقاتی، سنتز کامپوزیتی با استفاده از ژئولیت Y و پلیمر پلی آکریلونیتریل (PAN) و بررسی میزان جذب برخی از پاره های شکافت نظیر سزیم و استرانسیم توسط کامپوزیت سنتز شده است.

کلید واژه ها: ژئولیت Y، کامپوزیت، رادیونوکلئید، ایزوترم تبادل یون

۱- مقدمه

یکی از مشکلات مهم پیش روی بشر، آلاینده های متفاوت زیست محیطی است. پسمان های رادیواکتیو یکی از مهم ترین آلاینده های زیست محیطی می باشند که تصفیه آن ها از اهمیت بالایی برخوردار است. پاره های شکافت ایزوتوپ هایی هستند که در اثر شکافت هسته ای تولید می شوند. تحقیقات فراوانی در زمینه حذف این گونه پسمانها انجام شده است [۱ و ۲]. بسیاری از جاذب های معدنی و آلی نیز در جذب پاره های شکافت استفاده شده است. جاذب های آلی با وجود استفاده گسترده دارای محدودیت هایی می باشند که عمدتاً مربوط به پایداری حرارتی ضعیف آنهاست. همچنین استحکام مکانیکی و ظرفیت جذبی آنها در دماهای بالا کاهش می یابد، لذا جاذب های معدنی به عنوان جایگزین مناسب پیشنهاد شده اند، که به نوبه خود دارای محدودیت هایی می باشند. این جاذب ها رفتار جذبی تکرارپذیر نداشته و تبدیل آنها به دانه های مستحکمی که بتوان از آن برای ساخت یک ستون استفاده کرد، بسیار مشکل است. به علاوه عموماً جاذب های معدنی مقاومت مکانیکی و شیمیایی ضعیف تری نسبت به جاذب های آلی دارند. به منظور غلبه بر این محدودیت ها مطالعات بسیاری جهت ساخت هیبریدهایی از جاذب های آلی و معدنی انجام شده است. این گونه جاذب های ساخته شده شامل یک تعویض کننده یونی معدنی و یک ماده متصل کننده آلی می باشند [۳]. پلی آکریلونیتریل (PAN) یکی از عمومی ترین متصل کننده های پلیمری برای جاذب های معدنی است. سبستا از



این پلیمر به منظور ساخت تبادل گرهای کامپوزیتی استفاده کرده است [۴]. در این تحقیق یک تعویض گر یونی کامپوزیتی جدید بر اساس پلیمر پلی اکریلونیتریل و نانوزئولیت Y سنتز گردید. کارایی کامپوزیت سنتز شده در جذب یون های سزیم و استرانسیم مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده: پلی اکریلونیتریل (PAN) از شرکت پلی آکریل اصفهان تهیه شد. سزیم کلرید، استرانسیم کلرید، آمونیوم استات، آلومینیوم سولفات، سدیم استات، سدیم هیدروکسید و دی متیل فرمامید (DMF) از شرکت مرک آلمان خریداری شد و مورد استفاده قرار گرفت

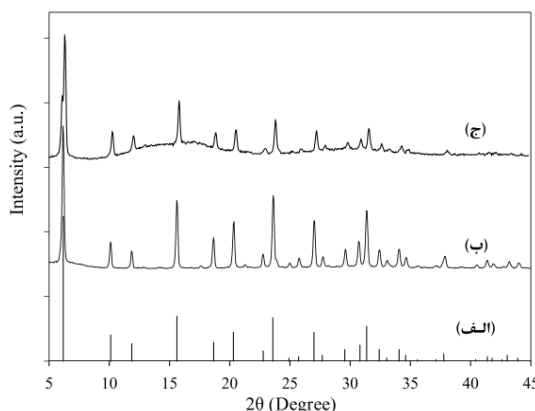
۲-۲- آماده سازی کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- زئولیت Y: برای سنتز زئولیت Y ابتدا محلول هسته زا و ژل آلومینوسیلیکات تهیه شد [۱۴]. ترکیب بدست آمده به راکتور فولادی با جدار داخلی تفلون منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵°C قرار گرفت. سپس راکتور از آون خارج شد و دمای آن به دمای اتاق رسید. محلول جامد بدست آمده با قیف بوختر صاف و ۳-۴ بار با آب داغ شستشو داده شد. رسوب بدست آمده در دمای ۱۰۰°C خشک شد. برای تهیه کامپوزیت محلول ۰/۲ گرم از PAN در ۴ mL دی متیل فرمامید در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تهیه شد. این محلول به مخلوطی از ۰/۸ گرم از زئولیت Y در ۸ mL دی متیل فرمامید اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد تا مخلوط یکنواختی حاصل شود. مخلوط حاصله با عبور از یک نازل با قطر داخلی ۰/۵ میلی متر قطره قطره به داخل یک ظرف حاوی آب دوبار تقطیر شده، وارد شد. پس از ورود هر قطره از مخلوط به آب، بلافاصله دانه های کره ای شکل کوچک تشکیل شد. دانه های کامپوزیت به آسانی از آب جدا شده و ۳ مرتبه با آب دوبار تقطیر شده شستشو داده شدند. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و در دسیکاتور نگهداری شد. کامپوزیت سنتز شده به کمک تکنیک های XRD; FT-IR، DTG و SEM مطالعه قرار گرفت.

۲-۳- جذب سزیم و استرانسیم به روش پیمانه ای: مقدار ۰/۲ گرم از زئولیت یا کامپوزیت در ظروف پلی اتیلن در مجاورت ۲۰ میلی لیتر محلول های یون های سزیم و یا استرانسیم با غلظت مشخص، برای زمان معلوم و در دمای معینی هم زده شد. پس از جدا کردن جاذب از محلول، میزان یون های سزیم و استرانسیم باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه ICP-AES اندازه گیری شد. با استفاده از معادله (۱) مقدار ظرفیت جذب (meq g⁻¹) هر جاذب نسبت به یون های سزیم و استرانسیم محاسبه شد. در این رابطه C_f و C_i به ترتیب غلظت اولیه کاتیون و غلظت تعادلی آن بعد از فرایند جذب برحسب meq mL⁻¹، V حجم محلول اولیه برحسب mL و m وزن جاذب بر حسب g می باشد

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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی و تعیین ساختار کامپوزیت: الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت سنتزی و کامپوزیت آن تهیه و سپس شدت نسبی و موقعیت خطوط طیفی نمونه با طیف مرجع زئولیت Y مورد مقایسه قرار گرفت (شکل ۱). با مقایسه الگوهای پراش مشخص شد که نمونه زئولیت سنتزی از نوع زئولیت Y می‌باشد. در الگوی پراش کامپوزیت سنتز شده با این زئولیت، به علت حضور پلیمر پلی آکریلونیتریل، خطوط طیفی در مقایسه با زئولیت اولیه پهن تر شده اند ولیکن موقعیت و شدت نسبی پیک ها تغییر نکرده است که نشانگر عدم تغییر ساختار بلورین زئولیت است.

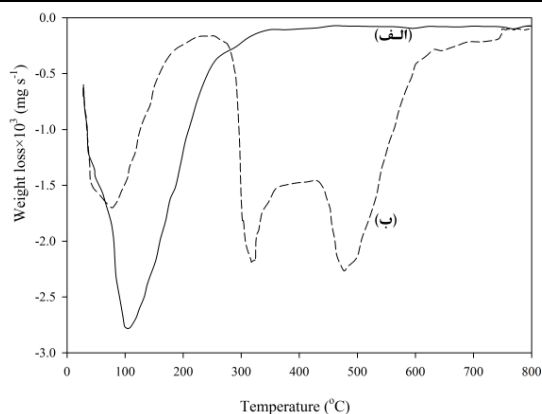


شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس (الف) زئولیت Y مرجع [۱۷]، (ب) زئولیت Y سنتزی و (ج) کامپوزیت

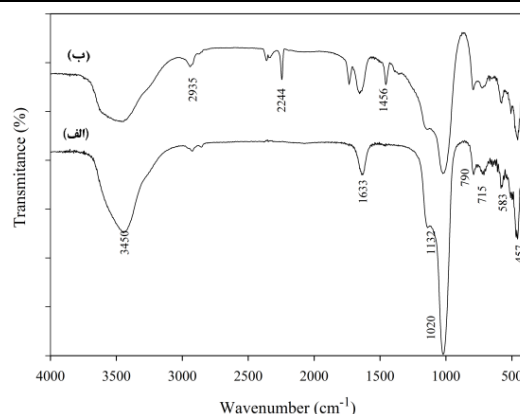
طیف FT-IR زئولیت Y سنتزی و کامپوزیت آن در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت و در شکل (۲) نشان داده شده است. در طیف زئولیت Y سنتزی (شکل ۲-الف) دو نوار جذبی مشاهده شده در 1633 cm^{-1} و محدوده $3200-3700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور مولکول آب در ساختار زئولیت است که به ترتیب مربوط به مد خمشی مولکول آب و مد کششی متقارن گروه هیدروکسیل مولکول آب است. شدیدترین پیک در 1020 cm^{-1} ، نوار شاخص در انواع نمونه‌های زئولیت است که مربوط به ارتعاش داخلی از نوع کششی نامتقارن T-O می باشد (T=Si, Al). نوار جذبی واقع شده در 790 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات داخلی از نوع کششی متقارن T-O است. نوار واقع شده در 583 cm^{-1} و 457 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی حلقه دوگانه و خمشی T-O است. مقایسه ارتعاشات شاخص زئولیت Y گزارش شده در مراجع با نتایج حاصله از طیف زئولیت تطابق خوبی نشان می دهد. در طیف FT-IR کامپوزیت (شکل ۲-ب) نوارهای شاخص مربوط به زئولیت قابل تشخیص است که می تواند نشان دهنده عدم تغییر ساختار زئولیت در حین فرایند سنتز



کامپوزیت باشد. در این طیف نوارهای cm^{-1} ۲۹۳۵، ۲۲۴۴ و ۱۴۵۶ دیده می شود. همان طور که ذکر شد، این نوارها به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-H، ارتعاشات کششی $C\equiv N$ و ارتعاشات خمشی C-H است که تایید کننده حضور پلیمر PAN است. منحنی های تجزیه حرارتی نمونه های ژئولیت Y سنتزی و کامپوزیت آن در شکل (۳) آورده شده است.

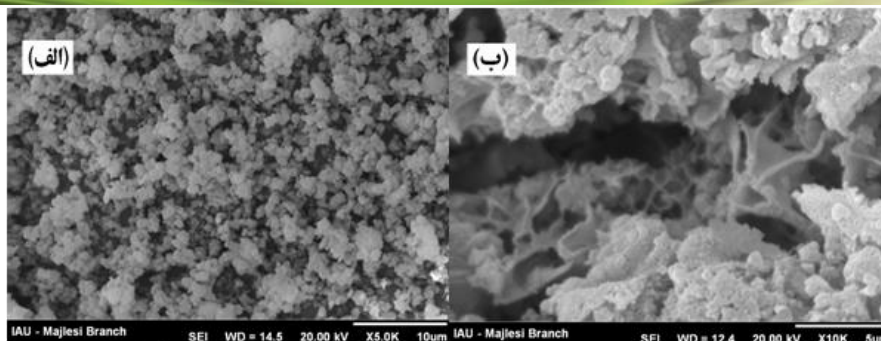


شکل (۳) منحنی DTG ژئولیت Y سنتزی و (ب) کامپوزیت



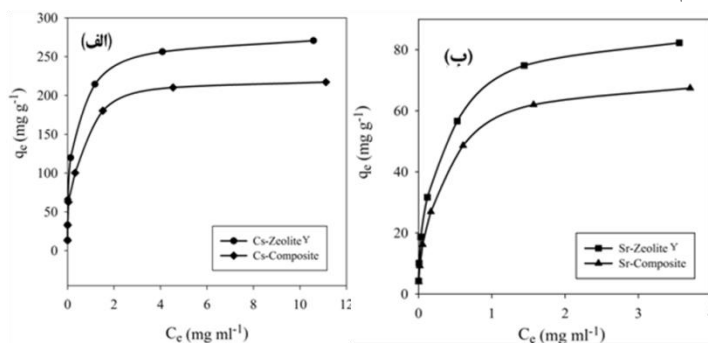
شکل (۲) طیف FT-IR ژئولیت Y سنتزی و (ب) کامپوزیت

در طیف ژئولیت Y سنتزی (شکل ۳-الف) پیک کاهش وزن شاخص در محدوده دمایی $200^{\circ}C - 50^{\circ}C$ با کاهش وزن ۲۷/۱ درصد به علت حذف مولکول های آب است. در دماهای بالاتر از $300^{\circ}C$ حذف مولکول های آب متوقف می شود [۲۰]. در منحنی حرارتی کامپوزیت (شکل ۳-ب) پیک کاهش وزن واقع شده در محدوده دمایی $150^{\circ}C - 50^{\circ}C$ مربوط به حذف مولکول های آب است. پیک های کاهش وزنی دیگری در دماهای $310^{\circ}C$ و $470^{\circ}C$ مشاهده می شود که به ترتیب ناشی از اولیگومر شدن گروه نیتریل PAN و تخریب PAN به ترکیباتی نظیر سیانید هیدروژن و آمونیاک می باشد. بنابراین کامپوزیت سنتز شده تا دمای $250^{\circ}C$ پایدار است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ژئولیت Y سنتزی و کامپوزیت در شکل (۴) ارائه شده است. تصویر SEM ژئولیت Y سنتز شده (الف) نشان دهنده ذراتی همگن با ابعاد حدود ۰/۵ میکرومتر است. تصویر SEM کامپوزیت شکل (۴-ب) نشان می دهد که ذرات ژئولیت بطور یکنواخت در ساختار متخلخل کامپوزیت پراکنده شده اند. ساختار متخلخل نفوذ یون های موجود در محلول به داخل دانه های کامپوزیت و انجام فرایند تبادل یون را امکان پذیر می سازد. بنابراین می توان انتظار داشت که حضور پلیمر PAN تاثیر بازدارنده ای در فرایند جذب نداشته باشد.



شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) زئولیت Y سنتزی و (ب) کامپوزیت

۳-۲- بررسی ایزوترم تبادل یون: پس از شناسایی ساختار، قابلیت جذبی زئولیت Y و کامپوزیت نسبت به یون های سزیم و استرانسیم در محدوده غلظتی ۰/۱-۰/۰۰۱ نرمال مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵).



شکل (۵) ایزوترم های جذب سزیم و استرانسیم توسط زئولیت Y و کامپوزیت آن

همانگونه که دیده می شود، با افزایش غلظت، میزان جذب یون ها افزایش می یابد و در غلظت های بالا، جاذب ها نسبت به یون های وارد شونده اشباع می شود. داده های تجربی با استفاده از مدل های ایزوترمی مختلف مورد بررسی قرار گرفتند که بهترین توافق با مدل لانگمویر بدست آمد (جدول ۱). بر اساس این مدل زئولیت Y دارای حداکثر ظرفیت جذب ۲۷۱/۷ و ۸۴/۳۹ میلی گرم بر گرم و کامپوزیت دارای حداکثر ظرفیت جذب ۲۱۹/۸ و ۷۰/۲۳ از یون های سزیم و استرانسیم بود. این مقادیر تایید کننده قابلیت بسیار بالای کامپوزیت سنتز شده به منظور حذف این دو یون می باشد.

جدول (۱) مقادیر ثابت های ایزوترم لانگمویر برای جذب سزیم و استرانسیم توسط Y و کامپوزیت

جاذب	یون	Q. (mg g ⁻¹)	b × 10 ^۳ (L mg ⁻¹)	R _L × 10 ^۳	R ^۲
زئولیت Y	سزیم	۲۷۱/۷	۸/۳۹۶	۸/۸۸۳	۰/۹۹۹۰
	استرانسیم	۸۴/۳۹	۷/۴۴۹	۲۹/۷۳	۰/۹۹۶۰
کامپوزیت	سزیم	۲۱۹/۸	۵/۸۷۹	۱۲/۶۴	۰/۹۹۸۸
	استرانسیم	۷۰/۲۳	۵/۴۶۹	۴۰/۰۷	۰/۹۹۶۹



۴- نتیجه گیری

جاذب کامپوزیتی بر پایه زئولیت Y و پلی آکریلونیتریل سنتز و تعیین ساختار شد. کامپوزیت سنتز شده گرانولهای کروی شکل و دارای ساختار متخلخل و استحکام مکانیکی مناسبی بود. داده های تجربی با استفاده از مدل های ایزوترمی مختلف مورد بررسی قرار گرفتند که بهترین توافق با مدل لانگمویر بدست آمد که بر اساس آن جذب هر دو یون دارای $R_L > 0$ و با ماهیت مطلوب از دیدگاه ایزوترمی و از طریق فرایند تعویض یون انجام می شود. ایزوترم های جذبی نشان دهنده ظرفیت بالای زئولیت Y و کامپوزیت برای جذب یون های سزیم و استرانسیم می باشد و این در حالی است که کامپوزیت ها به آسانی، با سرعت و به طور کامل قابل جداسازی است.

۵- مراجع

- [۱] E. Bascetin, G. Atun, Adsorptive Removal of strontium by binary mineral mixtures of montmorillonite and zeolite, J. Chem. Eng. Data ۵۵, ۷۸۳-۷۸۸, ۲۰۱۰.
- [۲] H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi, Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite, J. Hazard. Mater. ۱۷۸, ۶۶-۷۳, ۲۰۱۰.
- [۳] A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, R. Zarghami, Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution, Chem. Engin. J. ۱۷۲, ۵۷۲-۵۸۰, ۲۰۱۱.
- [۴] F. Sebesta, J. John, A. Motl, V. Peka, E. Vackova, Composite adsorbers consisting of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix, J. Radioanal. Nucl. Chem. ۲۲۰, ۶۵-۶۷, ۱۹۹۷.