

سنتر کامپوزیت دی اکسید منگنز - دی اکسید زیرکونیوم به عنوان یک مبادله کننده

معدنی جدید و بررسی رفتارهای جذبی آن برای حذف یون استرانسیوم

سید جواد احمدی*^۱ - ندا اکبری^۱ - محمد حسین مشهدی زاده^۲

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

۲- دانشگاه تربیت معلم، دانشکده شیمی

چکیده

دو نمونه مختلف از مبادله کننده کامپوزیتی دی اکسید منگنز-دی اکسید زیرکونیوم تحت شرایط متفاوت تهیه و ظرفیت تبادل یون این کامپوزیت برای یون K^+ به روش ناپیوسته اندازه گیری شد. نتایج نشان میدهد که ظرفیت تبادل یون این مبادله کننده برابر $1/5 \text{ meq/g}$ میباشد. ضرایب توزیع (K_d) برای یونهای فلزی $Zr(IV), Pb(II), Hg(II), Hf(IV)$ و رادیوایزوتوپهای $La-140$ و $Nd-147, Sm-153$ و $Mo(VI), Y(III), Cd(II), Sr(II)$ و جهت تعیین شرایط بهینه برای یون Sr^{+2} مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای ترمودینامیکی تعیین شدند.

کلید واژه: $MnO_2 - ZrO_2$ - مبادله کننده معدنی - ضرایب توزیع - جاذب

۱- مقدمه

وجود عناصر سمی و همچنین خطرناک ناشی از تشعشع در پسمانهای رادیو اکتیو که عمدتاً ناشی از کاربرد انرژی هسته ای در بخشهای صنعتی و تحقیقاتی میباشد، میتواند به عنوان یک تهدید جدی برای موجودات زنده به حساب آیند. بنابراین عناصر رادیواکتیو به علت نیمه عمر بالا و سمیت باید به طریقی از پسمانهای هسته ای حذف شوند. تحقیقات مهمی در این زمینه انجام شده است که تبادل یون و جذب از جمله مهمترین آنها میباشد. مبادله کننده های معدنی مزایای زیادی نسبت به رزین های آلی در این زمینه نشان می دهند که از جمله مهمترین این مزایا مقاومت بالای آنها در برابر تشعشع و دمای بالا می باشد. علاوه بر این گزینش پذیری بالایی را برای یونهای فلزی مختلف نسبت به رزین های آلی از خود نشان می دهند [۱-۳].

در دهه اخیر تعداد زیادی از مبادله کننده های یونی معدنی سنتز شده اند که بطور گسترده و موثر در چرخه سوخت هسته ای و حذف عناصر رادیواکتیو از پسمانهای هسته ای استفاده شده اند. از این مواد می توان در تفکیک و استخراج ایزوتوپهای رادیواکتیو از پسمانهای هسته ای و سیستم سردکننده آبی راکتور هسته ای به علت خاصیت فوق العاده بالای انتخابی آنها استفاده نمود [۴-۷]. در میان مبادله کننده های سنتزی اکسیدهای آبدار یونهای فلزی چند ظرفیتی به عنوان مبادله کننده های بسیار مفید برای حذف انواع مختلفی از یونهای فلزی محلول در آب شناخته شده اند [۸-۱۰]. اولین مطالعات بر روی انتخاب پذیری

MnO_2 بر روی کاتیونهای قلیایی خاکی در دهه ۷۰ انجام شده است [۱۱]. پس از آن خواص جذبی MnO_2 برای یون Sr^{+2} مورد بررسی فراگرفت [۱۲-۱۳-۱۴]. در این تحقیق کامپوزیت MnO_2-ZrO_2 به عنوان جاذب سنتز شده و رفتارهای جذبی آن برای عنصر استرانسیوم که از محصولات مهم شکافت هسته ای است و در سوخت هسته ای مصرف میشود مورد بررسی قرار گرفت.

۲-آزمایشات تجربی

۲-۱-معرفها و مواد شیمیایی

مواد شیمیایی استفاده شده مانند، زیرکونیوم اکسی کلراید، نیترات منگنز، پرمنگنات پتاسیم و پتاسیم هیدروکساید دارای خلوص تجزیه ای بوده و از شرکت Merck تهیه شده و برای سنتز مبادله کننده بکار برده شد.

۲-۲-دستگاهها

برای اندازه گیری pH محلولهای آبی از pH متر مدل Schott CG841 استفاده شد. برای تعیین غلظت یونها در نمونه از دستگاههای نشراتی ICP مدل Perkin-Elmer5500 و جذب اتمی AAS مدل Varian Spectra AA200 استفاده شد.

۲-۳-روش انجام آزمایش

۲-۳-۱-سنتز دی اکسید منگنز - دی اکسید زیرکونیوم

محلول زیرکونیوم اکسی کلراید و نیترات منگنز را به نسبتهای ۱:۱ و ۲:۱ و تحت شرایط مندرج در جدول ۱ با یکدیگر مخلوط کرده سپس پرمنگنات پتاسیم (به عنوان اکسید کننده) را به محلول حاصل اضافه نموده و pH محلول در حدود ۹ تنظیم شده، مخلوط حاصل ۱ ساعت بهم زده شد و سپس رسوب بدست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک گردید.

۲-۴-آزمایشات تعادلی در حالت نا پیوسته (Batch)

۲-۴-۱-اندازه گیری ظرفیت جذب

ظرفیت تبادل کاتیونی $MnO_2 - ZrO_2$ هیدراته برای یون K^+ به روش ناپیوسته تعیین شد [۱۰]. بدین منظور ۱۰ ml از محلول ۰/۰۵M کلرید پتاسیم با ۰/۱ g از جاذب درون شیکر در دمای $25^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد سپس فازها از یکدیگر جدا شده و غلظت یون K^+ توسط AAS تعیین شد. ظرفیت (meq/g) از رابطه زیر محاسبه می شود:



$$\text{Capacity} = C_0 \cdot Z \cdot \frac{\% \text{Uptake}}{100} \cdot \frac{V}{m} \text{ meq/g}$$

$$\% \text{Uptake} = (A_{\text{eq}}/A_0) \times 100$$

C_0 و C بترتیب غلظت اولیه و تعادلی یونهای موجود در فاز آبی، V حجم فاز آبی (ml)، m وزن مبادله کننده بکاررفته (g) و Z بار یون فلزی جذب شده می باشد. در جدول ۱ مقادیر ظرفیت تبادل یون (meq/g) برای کامپوزیت سنتز شده ذکر شده است.

جدول ۱- شرایط سنتز و ظرفیت جذب کامپوزیت دی اکسید منگنز- دی اکسید زیرکونیوم

| نام ترکیب | غلظت واکنشگرها (M) | نسبت ترکیب $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ | pH اولیه | pH نهایی | ظرفیت تبادل یون (meq/g) |
|-----------|--------------------|--|----------|----------|-------------------------|
| MnO-ZrO-۱ | ۰/۵ | ۱:۱ | ۰/۳۴ | ۹/۶۷ | ۰/۶ |
| MnO-ZrO-۲ | ۰/۵ | ۲:۱ | ۰/۴۵ | ۹/۸۸ | ۱/۵۰ |

۲-۴-۲ اندازه گیری ضرایب توزیع (K_d) عناصر مختلف

به منظور بررسی قابلیت جذب عناصر مختلف و تعیین ضرایب توزیع در محیط اسید نیتریک ابتدا ۰/۲ گرم از مبادله کننده MnO-ZrO-۲ را که ظرفیت تبادل یون بالاتری دارد انتخاب کرده و به آن ۲۰ ml از محلول 10^{-4} M یون مورد نظر اضافه و توسط دستگاه شیکر به مدت ۶ ساعت و در دمای 25°C بهم زده شد مقدار K_d از رابطه زیر محاسبه و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{V}{M} \text{ ml.g}^{-1}$$

جدول ۲- مقادیر درصد استخراج و ضریب توزیع برای عناصر مختلف در دمای 25°C ، 1×10^{-4} M

| Metal ion | Sr (II) | Zr (IV) | Mo (VI) | Pb (II) | Y (III) | Hg (II) | La (III) | Cd (II) | Hf (IV) | Sm (III) | Nd (III) |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|----------|
| K_d | *T. A | 1765 | 20 | 18403 | *T. A | 1795 | 21 | 57625 | 27330 | 118 | 498 |

* Total adsorption

۲-۵ نتایج و بحث

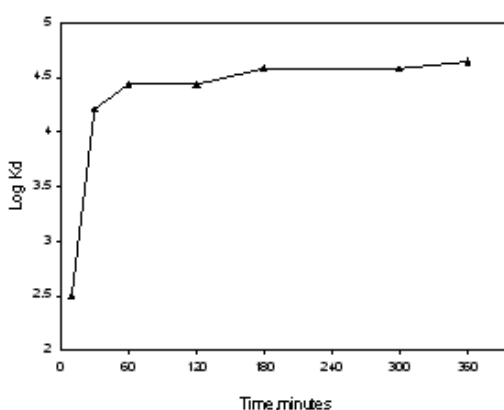
با توجه به نتایج مندرج در جدول ۲، نشان میدهد که مبادله کننده کامپوزیتی مذکور کارایی بالایی در جذب یونهای Sr، Y، Pb، Hg و Cd دارد. این عناصر از نظر فناوری هسته ای و علوم زیست محیطی از اهمیت زیادی برخوردار می باشند. تفاوت در مقدار ضریب توزیع یونهای مختلف بر روی مبادله کننده مذکور امکان جداسازی بعضی از عناصر سنگین را نیز امکان پذیر می سازد به عنوان مثال جداسازی Mo از Sr و یا Mo از Y به وسیله این مبادله کننده امکان پذیر است.

۲-۵-۱- بررسی اثر زمان بر روی جذب استرانسیوم

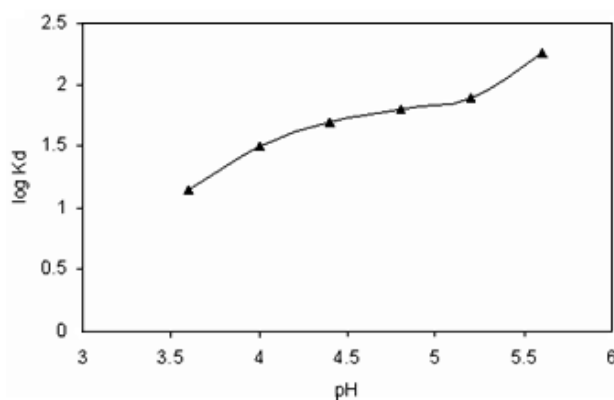
به منظور بررسی اثر زمان بر روی جذب استرانسیوم، ۱۰ میلی لیتر از محلول نمک استرانسیوم به غلظت ۵۰ ppm به همراه ۰/۱ گرم از جاذب در زمانهای مختلف در دمای ۲۵°C درون شیکر قرار داده شد، با توجه به شکل ۱، با افزایش زمان ضریب توزیع و میزان جذب افزایش یافته و بعد از ۱۲۰ دقیقه به تعادل میرسد.

۲-۵-۲- بررسی اثر pH بر روی جذب استرانسیوم

به منظور بررسی اثر pH، ۱۰ میلی لیتر از محلول Sr^{2+} به غلظت ۵۰ ppm به همراه ۰/۱ گرم از جاذب در دمای ۲۵ °C درون شیکر به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. با توجه به شکل ۲، ضریب تقسیم (K_d) با بالا رفتن pH افزایش میابد. بنابر این سطح جاذب در pH های پایین مثبت شده و تمایل کمتری برای جذب کاتیون Sr^{2+} از خود نشان میدهد که این رفتار با ویژگی اکسیدهای آبدار مطابقت دارد.



شکل ۱ - تغییرات مقادیر ضریب توزیع بر حسب زمان



شکل ۲- تغییرات مقادیر ضریب توزیع بر حسب pH

۲-۵-۳- بررسی اثر دما بر روی جذب استرانسیوم

میزان جذب یون استرانسیوم توسط مبادله کننده با تغییرات دما در محدوده ۴۵-۱۵ درجه سانتیگراد به وسیله AAS اندازه گیری و در نهایت تأثیر دما بر میزان تبادل یونها بررسی شد. نتایج این آزمایش در جدول ۳ و شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به منحنی دما بر حسب $\ln K_d$ میتوان ΔH° و ΔS° را طبق رابطه زیر بدست آورد.

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

که ΔH° آنتالپی استاندارد، ΔS° آنتروپی استاندارد، R ثابت گاز (kJ/mol K) و T دمای مطلق (K) میباشد. انرژی آزاد جذب ΔG° ، نیز از رابطه زیر بدست می آید.

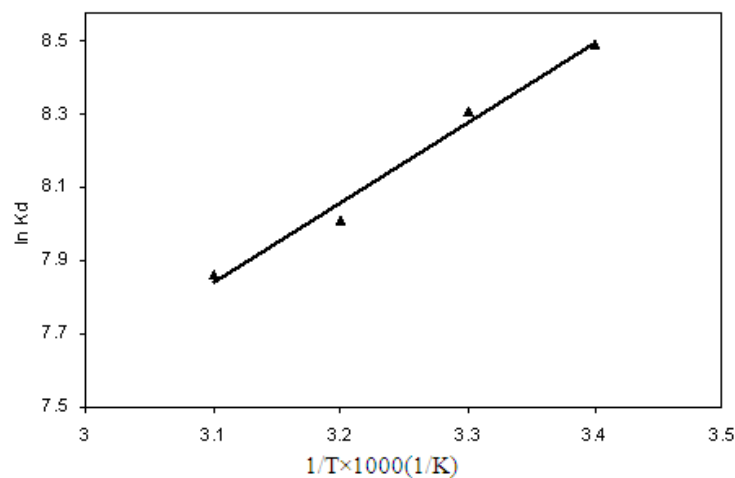
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

در بررسی اثر دما با توجه به شکل ۳ با افزایش دما ضریب تقسیم (Kd) کاهش میابد. داده های ترمودینامیکی از روی شیب منحنی محاسبه شده و در جدول ۲-۷ آورده شده است.

همانطور که از نتایج استنباط میشود مقدار منفی ΔH° خاصیت گرمزایی مراحل جذب را نشان میدهد و مقدار منفی ΔG° طبیعت خود بخودی جذب استرانسیوم را بیان میکند. مقادیر مثبت ΔS° رفتارهای غیر تصادفی سیستم را تایید میکند.

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب Sr(II) بر روی جاذب $ZrO_2 - MnO_2$ در دماهای مختلف

| ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG° (kJ/mol) | | | |
|---------------------------|--|---------------------------|-------|-------|------|
| | | ۲۸۸ | ۲۹۸ | ۳۰۸ | ۳۱۸ |
| -۰/۰۱۷ | ۰/۰۰۸۴ | -۲/۴۰ | -۲/۵۲ | -۲/۵۷ | ۲/۶۵ |



شکل ۳- تغییرات مقادیر ضریب توزیع استرانسیوم در دماهای مختلف

۳- نتیجه گیری

کامپوزیت دی اکسید منگنز- دی اکسیدزیرکونیوم سنتز شده به عنوان مبادله کننده معدنی از ظرفیت جذب بالایی برخوردار است ($1/5 \text{ meq/g}$). اندازه گیری ضرایب توزیع برای عناصر مختلف نشان داد که مبادله کننده از تمایل به جذب خوبی نسبت به تعداد زیادی از عناصر سنگین برخوردار است و با توجه به ضریب توزیع (k_d) بالای این مبادله کننده برای استرانسیم این مبادله کننده می تواند به عنوان یک جاذب مناسب برای این یون که یکی از محصولات مهم شکافت است بکار رود. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی مبادله کننده برای جذب یون استرانسیم تعیین شد.

مراجع

- [1]. V. Efremkov, E. Hooper, V. Kourim, Use of Inorganic Sorbents for Treatment of Liquid Wastes and Backfill of Underground Repositories, IAEA-TECDOC-675, IAEA, Vienna, 1992.
- [2]. J. A. GRIEG, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1996.
- [3]. I. M. ALI, E. S. ZAKARIA, I. M. EL-NAGGAR, Arab J. Nucl. Sci. Appl., 37 (2004) 3.
- [4] T. YASSINE, J. Radioanal. Nucl. Chem., 173 (1993) 2.
- [5] M.S. Qureshi, R. Kumar, H.S. Rathore, Anal. Chem. 44 (1972) 1081.
- [6] M. Qureshi, K.G. Varshney, S.K. Kabiruddin, Can. J. Chem. 50 (1972) 2071.
- [7] J.P. Rawat, R.A.K. Rao, Ann. Chim. 69 (1979) 525.
- [8] A. Clearfield (Ed.), Inorganic Ion Exchange Materials, CRC Press, Boca Raton, FL, 1982, pp. 141-273
- [9] Amphlett, C.B., "inorganic Ion Exchangers"; Elsevier Publishing, Co., Amsterdam (1964).
- [10] S. _nan, H. Tel , Y. Alta , J. Radioanal. Nucl. Chem, 267, (2006) 615.
- [11] Murray, J.W., Geochim. Cosmochim. Acta, 39, (1974) 505.
- [12] White, D.A. and R. Labayru, J. Ind. Eng. Chem. Res., 30, (1991) 207.
- [13]. Misra, S.P. and D. Tiwary, J. Radiochim. Acta, 69, (1995) 121.
- [14]. Leont'eva, G.V., J. Appl. Chem., 70, (1997) 1535.