

استفاده از روش فنتون به منظور اکسایش رزین‌های استفاده شده در راکتور تهران

طاهر یوسفی، حسین قاسمی مبتکر*، رامین یآوری

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران-ایران

چکیده

این تحقیق به بررسی اکسایش تر رزین‌های مصرف شده در راکتور تحقیقاتی تهران می‌پردازد. در این کار از یون آهن به عنوان کاتالیست و از محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدکننده استفاده گردید. اثر دما برای این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نمونه قبل و بعد از تخریب به وسیله میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاکی از موفقیت آمیز بودن فرایند فنتون در کاهش حجم رزین و تخریب ساختار آن بود. بررسی اثر دما بر عملکرد فرایند فنتون نشان داد که افزایش دما منجر به افزایش میزان تخریب رزین می‌گردد. غلظت یون آهن در شرایط بهینه تخریب برابر با ۰/۵ مولار بود. در این کار با بهینه کردن شرایط واکنش میزان تخریب بیش از ۴۵ درصد حاصل گردید. مطالعات میکروسکوپ الکترونی اکسایش و تخریب رزین را تایید نمود.

کلیدواژه‌ها: رزین‌های تبادل یونی، فنتون، اکسایش

Fenton Method for Oxidation of Spent Resins in Tehran reactor

Taher Yousefi, Hossein Ghasemi Mobtaker*, Ramin Yavari

Research School, Research Institute, P.O.BOX: 14395-836, Tehran, Iran.

Abstract:

This study investigates the oxidation of spent resins in Tehran research reactor. In this work, iron (II) ion was used as a catalyst and 30% hydrogen peroxide solution was used as an oxidizer. The effect of the temperature on the process was investigated. The samples were characterized with electronic microscopy before and after degradation. The results confirmed the volume reduction and structural degradation by Fenton treatment. The study of temperature effect on Fenton process showed that the increase in temperature led to an increase of degradation. The concentration of iron ions in the optimal conditions of degradation was equal to 0.5 M. In this work, by optimizing the reaction conditions, the degradation rate was more than 45%. The SEM studies confirmed the oxidation and degradation of resins.

Keywords: Ion exchange Resin, Fenton, Oxidation

Email: hghasemi@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

در سیستم تصفیه آب راکتور، عناصر حل شده در آب از طریق بسترهای کربن فعال و رزین تبادل یونی، حذف می‌شوند و همیشه میزان یون‌ها در حد پایینی حفظ می‌شود. رزین‌های تبادل یونی ممکن است از نظر شیمیایی دچار آسیب شوند، به عنوان مثال دچار کاهش ظرفیت تبادل یونی شده یا در آمایش‌های دمای بالا یا به دلیل تابش پرتو و یا جذب گونه‌های ناخواسته آسیب ببینند [۱]. همچنین آسیب‌های فیزیکی نیز باعث صدمه به رزین‌ها خواهد شد که از آن جمله شکستن و تخریب رزین‌ها می‌باشد. تمامی این آسیب‌ها می‌توانند پیوندهای کوالانسی را تخریب نمایند. در این صورت رزین‌ها قابل احیا نبوده و باید مورد آمایش و دفع قرار گیرند. رزین‌های هسته‌ای مصرف شده یکی از مهم‌ترین پسماندهای پرتوزای سطح پایین (LLW) می‌باشند که استرانسیوم-۹۰، کبالت-۶۰، سزیم-۱۳۷، اورانیوم-۲۳۵، اورانیوم-۲۳۸ و غیره را جذب نموده‌اند [۲].

معمولاً تثبیت در سیمان پرتلند برای این منظور استفاده می‌شود، زیرا بسیار ساده و کم هزینه بوده و محصول، از خواص مکانیکی خوبی برخوردار است و اساساً بسته به نوع فعالیت به یک سیستم برای مخلوط کردن اجزا (آب، سیمان و رزین) و یک حفاظ نیاز دارد، از معایب استفاده از این روش، ظرفیت تثبیت پایین آن است که باعث افزایش حجم پسماند و در نتیجه افزایش هزینه‌های انبارش می‌شود. افزایش حجم پسماند به این دلیل است که رزین تبادل یونی دارای ویژگی انبساط و انقباض است که باعث می‌شود در تثبیت مستقیم مقادیر بیشتر از ۱۰٪ در مخلوط با سیمان قابل استفاده نباشد [۳-۵].

برای افزایش ظرفیت بارگیری، فناوری‌های جدیدی که قادر به تخریب رزین‌ها و افزایش سازگاری آنها در ماتریس‌های تثبیت هستند، با هدف کاهش حجم و هزینه‌های مربوط به تثبیت مستقیم، ایجاد شده‌اند. یکی از این روش‌ها روش فنتون می‌باشد. تئوری واکنش فنتون یا شبه فنتون بر اساس تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد که می‌تواند یک سری از واکنش‌های زنجیره‌ای با H_2O_2 و کاتالیست (فلزات واسطه) را آغاز نماید. رادیکال هیدروکسیل با پروکسید و پروکسی‌اسیدهای حاوی زنجیر پروکسید

واکنش می‌دهد و پسماندهای آلی به مولکول‌های آلی کوچکتر تخریب می‌شوند [۵-۱]. در این تحقیق از روش فنتون به منظور کاهش حجم رزین‌های کاتیونی و آنیونی مصرف شده در راکتور تحقیقاتی تهران استفاده شده است.

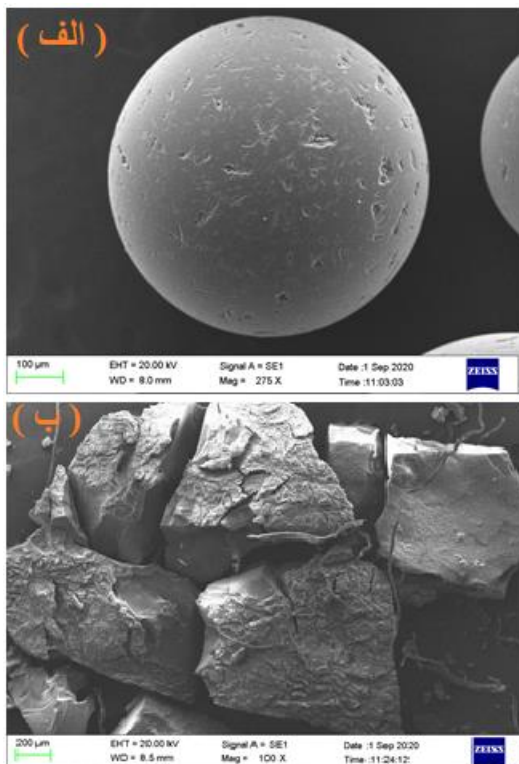
۲. روش کار

کلیه مواد شیمیایی استفاده شده در این پروژه ساخت شرکت مرک آلمان است. رزین خام استفاده شده کاتیونی Purolite C100 و رزین آنیونی Purolite A400 می‌باشند.

در این تحقیق از آهن (II) حاصل از نمک سولفات آهن به عنوان کاتالیست و از محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدکننده استفاده گردید. در این روش ۲ گرم رزین در داخل بالون ریخته شده و ۱۵ میلی‌لیتر محلول سولفات آهن ۰/۵ مولار به آن اضافه گردید. ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید با سرعت حدود ۰/۵ میلی‌لیتر در دقیقه توسط بورت به مخلوط اضافه شد. همزدن مخلوط توسط همزن مغناطیسی انجام پذیرفت و کنترل دما با قرار دادن بالون در حمام پارافین صورت گرفت. pH محلول سولفات آهن در ۲ تنظیم گردید. اثر دما بر عملکرد فرایند فنتون مورد بررسی قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تایید تخریب رزین و شناسایی مورفولوژی رزین قبل و بعد از تخریب استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

در این روش همانگونه که در مقدمه بیان شد از هیدروژن پراکسید و کاتیون Fe^{+2} به منظور تولید رادیکال OH^\bullet که عامل حمله به پیوندها در مواد آلی و تخریب آنهاست استفاده می‌گردد. طبق مطالعات و بررسی‌های به عمل آمده مقادیر اولیه‌ای برای پارامترهای مختلف انتخاب گردید و سپس این مقادیر بررسی و بهینه گردید. پارامترهای انتخاب شده به این صورت بود که مقدار رزین برابر ۲ گرم، حجم هیدروژن پراکسید برابر با ۱۵ میلی‌لیتر، pH محلول سولفات آهن برابر با ۲ و حجم آن برابر با ۳۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. سرعت افزایش محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید حدود ۰/۵ میلی‌لیتر در دقیقه و زمان واکنش ۲



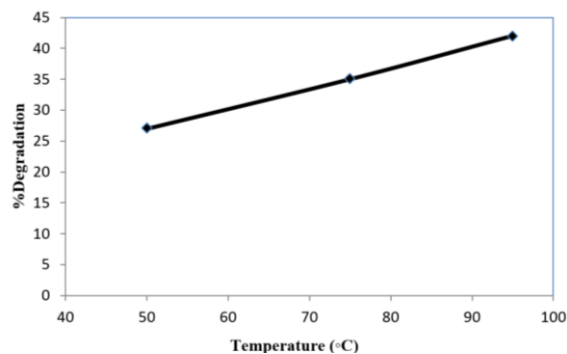
شکل ۳. تصاویر SEM رزین، (الف) قبل از تخریب، (ب) بعد از تخریب با فرایند فنتون.

۴. نتیجه گیری

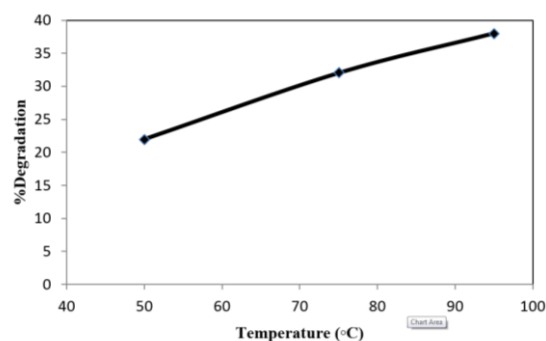
برای کاهش حجم رزین های مصرف شده به منظور تسهیل و کاهش هزینه دفع یا نگهداری پسماند از روش اکسایش تر "فنتون" برای تخریب رزین های کاتیونی و آنیونی استفاده شد. از هیدروژن پراکسید و کاتیون Fe^{+2} به منظور تولید رادیکال OH^\bullet برای حمله به ساختار مواد آلی و تخریب رزین استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر فرایند تخریب نشان داد که برای رزین کاتیونی میزان تخریب از حدود ۲۵٪ در دمای $50^\circ C$ به نزدیک ۴۵٪ در $95^\circ C$ رسیده است و مقدار تخریب برای رزین آنیونی از حدود ۲۰٪ در دمای $50^\circ C$ به حدود ۴۰٪ در دمای $95^\circ C$ رسیده است. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که فرایند فنتون باعث تخریب ساختار کروی ذرات رزین و کاهش حجم آنها شده است.

ساعت بود. با این شرایط اثر دما بر تخریب رزین در سه دمای ۵۰، ۷۵ و $95^\circ C$ بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود برای رزین کاتیونی میزان تخریب از حدود ۲۵٪ در دمای $50^\circ C$ به نزدیک ۴۵٪ در $95^\circ C$ رسیده است. مقدار تخریب برای رزین آنیونی از حدود ۲۰٪ در دمای $50^\circ C$ به حدود ۴۰٪ در دمای $95^\circ C$ رسیده است.

تصاویر مورفولوژی (تصاویر SEM) رزین آمایش نشده (الف) و رزین آمایش شده (ب) با فرایند فنتون در شکل ۳ نشان داده شده است همانطور که مشاهده می شود پس از فرایند فنتون رزین بطور کامل تخریب شده و ساختار حجیم خود را از دست داده است. به عبارتی فرایند فنتون باعث کاهش حجم رزین شده است.



شکل ۱. اثر دما بر تخریب رزین کاتیونی توسط روش فنتون در pH برابر ۲، زمان ۲ ساعت و سرعت افزایش محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید حدود ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه.



شکل ۲. اثر دما بر تخریب رزین آنیونی توسط روش فنتون در pH برابر ۲، زمان ۲ ساعت و سرعت افزایش محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید حدود ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه.



مراجع

1. P. Yan, L.B. Gao, W.T. Li, Microwave-enhanced Fenton-like system Fe_3O_4/H_2O_2 , for Rhodamine B wastewater degradation, *Appl. Mech. Mater.* 448–453 (2014) 834–837.
2. W.Q. Pan, G.S. Zhang, T. Zheng, P. Wang, Degradation of p-nitrophenol using CuO/Al_2O_3 as a Fenton-like catalyst under microwave irradiation, *RSC Adv.* 5 (2015) 27043–27051.
3. Y. Yang, P. Wang, S. Shi, Y. Liu, Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 238–245.
4. X.D. Qi, Z.H. Li, Efficiency optimization of organic pollutant removal in pharmaceutical wastewater by microwave-assisted Fenton-like technology, *Appl. Mech. Mater.* 694 (2014) 406–410.
5. H. Iboukhoulef, A. Amrane, H. Kadi, Microwave-enhanced Fenton-like system, $Cu(II)/H_2O_2$, for olive mill wastewater treatment, *Environ. Technol.* 34 (2013) 853–860.