



## مطالعه رفتار جذب و بارگذاری سزیم در جاذب طبیعی کلینوپتیلولیت منطقه سمنان به روش طراحی آزمایش پاسخ سطح (RSM)

اسفندیاری، فاطمه<sup>(۱)</sup> - یداللهی، علی\*<sup>(۲)</sup> - صمد فام، محمد<sup>(۱)</sup> - سپهریان، حمید<sup>(۲)</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی، گروه هسته‌ای

<sup>۲</sup> سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای

### چکیده:

سزیم-۱۳۷ یکی از هسته‌های پرتوزای موجود در پساب‌های پرتوزا به دلیل داشتن خاصیت پرتوزایی و نیمه‌عمر بالا یکی از مخاطرات زیست‌محیطی محسوب می‌گردد. در این مطالعه فرآیند جذب و بارگذاری سزیم از محلول‌های آبی در ژئولیت کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای pH محلول (۱۰-۲)، غلظت اولیه سزیم (۱۱۰-۳۰ ppm) و میزان جاذب (۰/۰۶g-۰/۰۲g) بر روی بازده جذب سزیم توسط روش طراحی آزمایش RSM مطالعه شد. بر اساس نتایج، حذف ۱۰۰٪ سزیم با ظرفیت جذب ۱۸/۳ mg/g در شرایط pH=۶، غلظت اولیه سزیم ۵۵ ppm و با ۰/۰۶g جاذب، فراهم شد. همچنین بررسی داده‌های تعادلی جذب سزیم انطباق خوبی با مدل فروندلیچ نشان داد.

**کلمات کلیدی:** پسماند پرتوزا، سزیم؛ جاذب کلینوپتیلولیت؛ روش RSM؛ ایزوترم جذب

### مقدمه:

هم‌اکنون انرژی هسته‌ای نقش عمده‌ای در تأمین انرژی کشورهای مختلف خصوصاً کشورهای پیشرفته ایفا می‌کند. با وجود مزیت‌های فراوان انرژی هسته‌ای، مشکل اساسی در خصوص این نوع انرژی، پسماندهای حاصل از فعالیت‌های هسته‌ای می‌باشد که تکنولوژی نگهداری و دفع آنها پیچیده و تابع مجموعه‌ای از قوانین است. بنابراین مدیریت ایمن پسماندهای پرتوزا به منظور حفاظت از محیط زیست و حفظ سلامتی بشر کنونی و نسل‌های آینده بسیار حائز اهمیت است [۱]. از زمان به کارگیری انرژی هسته‌ای و تولید حجم زیادی از پسماندهای هسته‌ای، جداسازی و حذف هسته‌های پرتوزای مهم و خطرناکی چون سزیم-۱۳۷ از این پسماندها به سبب نیمه‌عمر طولانی، انحلال‌پذیری و سمیت بالای آنها توجه بسیاری از پژوهشگران این عرصه را به خود جلب نموده است، به گونه‌ای که تحقیقات زیادی بر روی آمایش، حذف و جداسازی آنها از پسماندهای با پرتوزایی سطح کم، متوسط و بالا انجام شده است. در میان فرآیندهای آمایش پسماند، فرآیند جذب به طور قابل توجهی هزینه‌های آمایش و تثبیت و دفع پسماندهای پرتوزای مایع را با به حداقل رساندن حجم پسماند، کاهش می‌دهد [۲]. تاکنون جاذب‌های متفاوتی از نوع طبیعی، سنتزی، آلی و معدنی برای حذف



هسته‌های پرتوزا از محلول‌های پسماند آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یان‌کن‌کیم و همکاران از جاذب (MHPVA) سنتز شده با ترکیبات هگزاسیانوفرات برای حذف سزیم از محلول‌های آبی استفاده کردند. در این پژوهش مدل ایزوترم لانگمویر انطباق بهتری را نسبت به مدل ایزوترم فروندلیچ در جذب سزیم نشان داد. نتایج راندمان حذف بسیار بالا حدود ۹۶ درصد را نشان می‌دهند [۳].

یانگ و همکاران از جاذب (AHLS/KCoFC) برای حذف سزیم از دریاچه نمک سالیین استفاده کردند. سپس پارامترهای مختلف عملیاتی بر روی فرآیند جذب را مورد بررسی قرار دادند. داده‌های تعادلی این فرآیند تطابق خوبی با مدل لانگمویر داشت و ماکزیم ظرفیت جذب این جاذب ۳۶٫۷۵ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان دهنده عملکرد خوب این جاذب برای حذف سزیم از دریاچه شور با بازده جذب ۹۷٫۳۳ درصد می‌باشد [۴].

در میان جاذب‌های مختلف، ژئولیت‌ها یکی از مهم‌ترین تبادلگرهای کاتیونی معدنی با ساختار آلومینیوسیلیکاتی هستند که به طور موثر برای حذف انتخابی هسته‌های پرتوزا از پسماندهای هسته‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مطالعه ژئولیت کلینوپتیلولیت منطقه سمنان به عنوان جاذب طبیعی جهت حذف سزیم از محلول‌های پسماند بکار گرفته شد. کلینوپتیلولیت فراوان‌ترین ژئولیت طبیعی است که غالباً در سنگ‌های رسوبی که منشاء آتشفشانی دارند، یافت می‌شود. همچنین در ادامه کار از نتایج بهینه بارگذاری سزیم در جاذب طبیعی کلینوپتیلولیت برای بهینه سازی تثبیت این هسته‌ی پرتوزا در ژئولیت بارگذاری شده استفاده خواهد شد.

جهت بررسی عملکرد جذب سزیم توسط ژئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت)، اثر عامل‌هایی مانند pH اولیه محلول، غلظت اولیه یون سزیم در محلول و میزان جاذب با استفاده از روش CCD در طراحی آزمایش پاسخ سطح (RSM) مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه هم‌چنین ایزوترم‌های جذب سزیم بر روی جاذب کلینوپتیلولیت مورد مطالعه قرار گرفت و ظرفیت جذب سزیم توسط جاذب طبیعی کلینوپتیلولیت تعیین شد.

## روش کار :

مواد و تجهیزات :

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل سزیم نترات ۹۹٪، سدیم کلرید ۹۹٫۵٪، ژئولیت کلینوپتیلولیت منطقه سمنان با ابعاد مش ۷۵ تا ۱۵۰ میکرومتر بوده و در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. کلیه مواد شیمیایی به کار رفته در آزمایش‌ها دارای خلوص آزمایشگاهی و از شرکت مرک (آلمان، Darmstad) تهیه شد به جز سزیم نترات که از (Sigma Aldrich, USA) تامین شده است.



برای تعیین pH از دستگاه PH-Meter مدل (Metrohm 691) استفاده شد و آنالیز نمونه‌های حاوی سزیم با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی (AAS) مدل (Varian model 20) انجام گرفت. مراحل انجام کار:

انجام آزمایش‌ها براساس طرح عاملی CCD ایجاد شده توسط روش پاسخ سطح (RSM) انجام گرفت [۵]. اثر پارامترهای pH اولیه محلول (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰)، غلظت اولیه یون سزیم (۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۱۰) و میزان جاذب (۰/۰۲ g، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۶) بر روی درصد جذب سزیم و ظرفیت جذب جاذب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های طراحی شده توسط روش CCD در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): آزمایش‌های طراحی شده در روش CCD

پارامتر	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷*	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
pH	۲	۶	۸	۱۰	۸	۶	۶	۴	۴	۸	۸	۴	۴	۶	۶
Cs	۷۰	۳۰	۵۰	۷۰	۹۰	۷۰	۷۰	۵۰	۹۰	۵۰	۹۰	۵۰	۹۰	۷۰	۱۱۰
Clino	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۴
R	۶۰/۸	۹۱/۰	۷۹/۲	۸۷/۳	۸۵/۲	۹۶/۵	۷۹/۱	۸۱/۳	۶۹/۵	۹۸/۳	۶۶/۲	۶۶/۳	۵۷/۶	۶۳/۸	۶۷/۲
q	۲۱/۳	۱۳/۷	۲۶/۴	۳۰/۶	۳۰/۷	۲۲/۵	۲۷/۷	۱۶/۳	۲۵/۰	۱۹/۷	۴۰/۵	۲۲/۱	۳۴/۶	۴۴/۷	۳۵/۲

\* ۶ آزمایش تکراری در نقطه مرکزی پارامترهای مورد مطالعه (میانگین ۶ آزمایش گزارش شده)

برای انجام آزمایش‌های جذب به روش ناپیوسته، ژئولیت کلینوپتیلولیت تهیه شده از منطقه سمنان آماده‌سازی شد. سپس بر اساس جدول طراحی آزمایش میزان مشخصی از آن با ۲۰ میلی‌لیتر محلول سزیم درون یک ظرف پلی اتیلنی ریخته شد و داخل شیکر با دمای محیط با سرعت ۱۸۰ rpm به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. سپس جاذب توسط کاغذ صافی از محلول جدا شده و غلظت یون سزیم باقیمانده در آن، توسط دستگاه جذب اتمی سنجیده شد. درصد جذب سزیم و ظرفیت جذب ژئولیت به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) تعیین شدند:

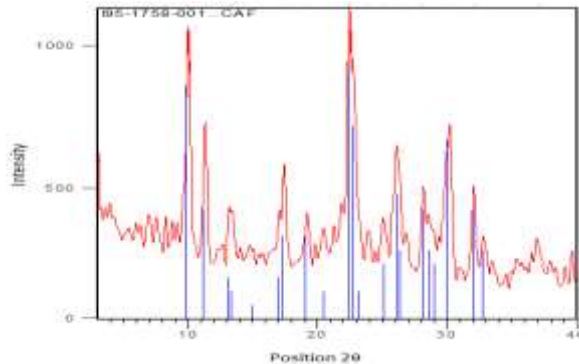
$$R = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q = (C_i - C_f) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

که R درصد جذب، q ظرفیت جذب جاذب (mg/g)،  $C_i$  غلظت اولیه محلول سزیم (mg/L)،  $C_f$  غلظت محلول سزیم پس از تماس با جاذب (mg/L) و V و m به ترتیب حجم محلول (mL) و جرم جاذب (g) می‌باشند.

## نتایج :

الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کلینوپتیلولیت طبیعی و مرجع در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل شماره (۱): الگوهای پراش اشعه ایکس کلینوپتیلولیت طبیعی و مرجع JCPDS#25-1349

### بررسی نتایج طراحی آزمایش CCD

نتایج آزمایش‌های انجام شده به روش طراحی آزمایش در جدول (۱) ارائه شده است. آنالیز واریانس ANOVA نتایج بدست آمده برای درصد حذف و ظرفیت جذب سزیم در جدول (۲) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پارامترهای غلظت اولیه سزیم و مقدار جاذب بیشترین تاثیر را روی درصد جذب و ظرفیت جذب دارند. بر اساس نتایج آنالیز واریانس ANOVA دقت مدل درجه دوم تایید شده و با توجه به داده‌های آماری به دست آمده مدل به طور کامل معنی‌دار است. پارامترهای مدل با P-value کمتر از ۰/۰۵ معنی‌دار نبوده و از مدل حذف می‌شوند. بر اساس نتایج آنالیز واریانس، سطح پاسخ اصلاح شده بدست آمده برای پاسخ‌های درصد جذب و ظرفیت جذب به ترتیب به صورت معادله (۳) و (۴) نشان داده شده است.

$$\text{Removal (\%)} = +78.35 + 6.70 \times A - 5.89 \times B + 8.14 \times C + 1.39 \times AC - 1.44 \times A^2 \quad \text{معادله (۳)}$$

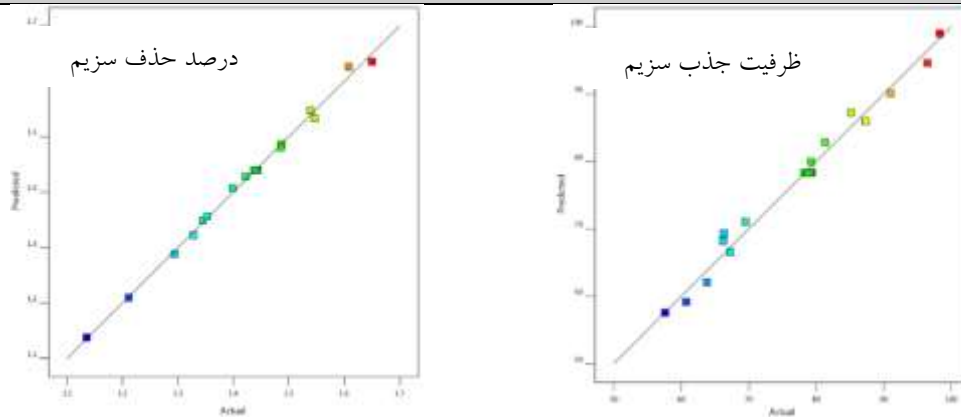
$$\text{Log}_{10}(q) = +1.44 + 0.0395 \times A + 0.0990 \times B - 0.0699 \times C - 0.0096 \times A^2 - 0.0260 \times B^2 + 0.0141 \times C^2 \quad \text{معادله (۴)}$$

علامت مثبت در جلوی پارامترها نشان دهنده اثر مثبت متغیر بر مدل و علامت منفی نشان‌دهنده تاثیر منفی آن بر مدل است [۵].



جدول شماره (۲): نتایج آنالیز واریانس (ANOVA)

Source	Sum of Squares		Df		Mean Square		F value		p-value prob>F	
	R	q	R	q	R	q	R	q	R	Q
<b>Model</b>	2410.37	0.2886	9	9	267.82	0.0321	84.57	311.79	< 0.0001	< 0.0001
<b>A-pH</b>	718.51	0.0249	1	1	718.51	0.0249	226.89	242.50	< 0.0001	< 0.0001
<b>B-Cs</b>	554.13	0.1567	1	1	554.13	0.1567	174.98	1523.83	< 0.0001	< 0.0001
<b>C-Clino</b>	1059.50	0.0782	1	1	1059.50	0.0782	334.57	760.18	< 0.0001	< 0.0001
<b>AB</b>	3.98	7E-07	1	1	3.98	7.E-07	1.26	0.0068	0.2887	0.9357
<b>AC</b>	15.35	0.0001	1	1	15.35	0.0001	4.85	0.6984	0.0523	0.4228
<b>BC</b>	1.25	6E-09	1	1	1.25	5.8E-09	0.3942	0.0001	0.5442	0.9941
<b>A<sup>2</sup></b>	53.83	0.0023	1	1	53.83	0.0023	17.00	22.61	0.0021	0.0008
<b>B<sup>2</sup></b>	0.9022	0.0170	1	1	0.9022	0.0170	0.2849	165.05	0.6052	< 0.0001
<b>C<sup>2</sup></b>	0.1000	0.0050	1	1	0.1000	0.0050	0.0316	48.44	0.8625	< 0.0001
<b>Residual</b>	31.67	0.0010	10	10	3.17	0.0001				
<b>Lack of Fit</b>	30.82	0.0010	5	5	6.16	0.0002	36.44	39.01	0.0006	0.0005
<b>Pure Error</b>	0.8459	0.0000	5	5	0.1692	5.1E-06				
<b>Cor Total</b>	2442.04	0.2896	19	19						



شکل شماره (۲): نمودار مطابقت بین مدل آماری و نتایج آزمایشگاهی

نمودار مطابقت بین مدل پیشنهادی با نتایج آزمایشگاهی برای پاسخ‌های مورد مطالعه در شکل (۲) ارائه شده است. همچنین نمودار سه‌بعدی تاثیر پارامترهای مقدار جاذب و غلظت اولیه در  $\text{pH}=8$  بر درصد حذف و ظرفیت جذب زئولیت در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود افزایش غلظت سزیم منجر به کاهش درصد حذف و افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. همچنین افزایش وزن جاذب افزایش درصد حذف و کاهش ظرفیت جذب را به دنبال دارد. شرایط بهینه برای رسیدن به بیشترین درصد جذب سزیم و بیشترین ظرفیت جذب زئولیت کلینوپتیلولیت توسط مدل‌های بدست آمده برای R و q تعیین و نتیجه آن نیز در جدول (۳) با آزمایش در شرایط واقعی تایید شد.



### بررسی ایزوترم جذب سزیم

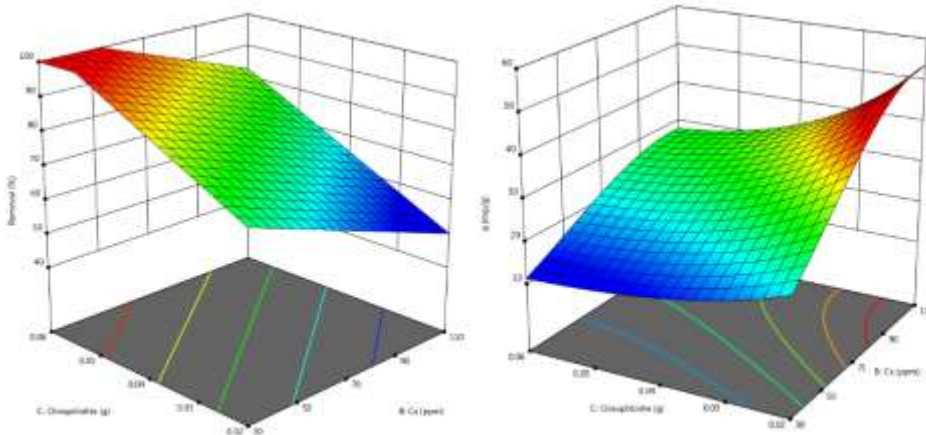
ایزوترم‌های جذب به‌عنوان یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در این مطالعه، برای مدل‌سازی ریاضی فرآیند جذب از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر (معادله ۵) و فروندلیچ (معادله ۶) استفاده شد [۶].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \left(\frac{1}{c_e}\right) \quad \text{معادله (۵)}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad \text{معادله (۶)}$$

که در آن  $q_e$  جرم جذب شونده در واحد جرم جاذب و  $q_m$  حداکثر جرم جذب شونده در واحد جرم جاذب،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده،  $K_L$  ثابت لانگمویر و  $K_F$  ثابت فروندلیچ می‌باشند.

براساس نتایج ایزوترم جذب (جدول (۴)) داده‌های تعادلی تطابق خوبی با مدل فروندلیچ دارند. در شکل (۴) نیز نتایج مربوط به داده‌های تعادلی جذب سزیم با زئولیت کلینوپتیلولیت به همراه مدل‌های ایزوترم مورد بررسی ارائه شده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون‌های سزیم، مقدار جذب افزایش یافته و در نهایت به یک مقدار ثابت می‌رسد که این امر نشان‌دهنده اشباع شدن سایت‌های جاذب کلینوپتیلولیت از سزیم است. افزایش کند میزان جذب در غلظت‌های بالاتر به علت کاهش سایت‌های جذب در دسترس و کاهش تحرک یون‌های سزیم در محلول‌های غلیظ در مقایسه با محلول‌های رقیق است [۷].



شکل شماره (۳): نمودار سه‌بعدی تاثیر مقدار جاذب و غلظت اولیه بر درصد حذف و ظرفیت جذب سزیم

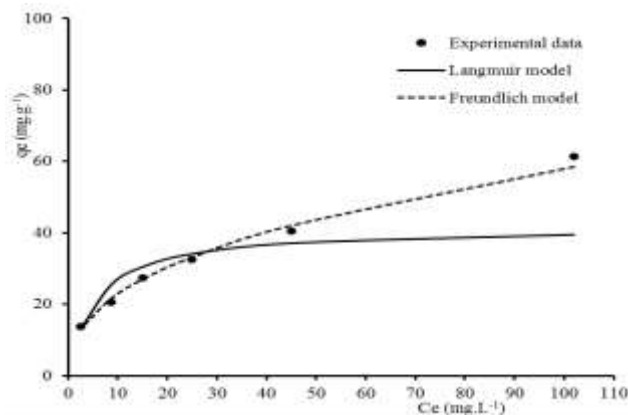
جدول (۳): شرایط بهینه جذب سزیم توسط زئولیت کلینوپتیلولیت

pH	غلظت اولیه Cs (میلی‌گرم/لیتر)	مقدار جاذب (گرم)	درصد جذب سزیم		ظرفیت جذب سزیم	
			مدل	آزمایش	مدل	آزمایش
۶	۵۵	۰/۰۶	۱۰۰	۹۹/۸	۱۸/۵	۱۸/۳



جدول (۴): بررسی ایزوترم جذب سزیم توسط زئولیت کلینوپتیلولیت

مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ			ایزوترم
$R^2$	$q_{max} (mg.g^{-1})$	$K_L (L.mg^{-1})$	$R^2$	n	$K_F (mg.g^{-1}.mg^{-n}.L^n)$	پارامترهای ایزوترم
۰/۹۰	۴۱/۶۷	۰/۱۸	۰/۹۹	۲/۴۸	۹/۰۷	



شکل شماره (۴): نمودار ایزوترم جذب سزیم بر روی جاذب کلینوپتیلولیت

### بحث و نتیجه‌گیری:

بررسی‌ها نشان داد که استفاده از روش طراحی آزمایش CCD در تحلیل فرایند جذب سزیم توسط زئولیت کلینوپتیلولیت بسیار مؤثر می‌باشد. با استفاده از روش طراحی آزمایش مدل ریاضی مناسب برای درصد بارگذاری سزیم و ظرفیت جذب جاذب در شرایط آزمایشی مورد مطالعه ارائه شد که تعیین شرایط بهینه فرایند را به خوبی فراهم می‌کند. همچنین بررسی ایزوترم جذب سزیم توسط این جاذب نشان‌دهنده تطابق خوب داده‌های تعادلی با مدل فروندلیچ بود. از نتایج بهینه جذب و بارگذاری سزیم در جاذب طبیعی کلینوپتیلولیت برای بهینه‌سازی تثبیت این هسته‌ی پرتوزا در زئولیت بارگذاری شده استفاده خواهد شد.

### مراجع:

- [1] Ojovan, M. I., et al. (2019) An introduction to nuclear waste immobilisation. Elsevier.
- [2] McKinley, I. G. (1992) The management of long lived nuclear waste. Energy Policy, 20(7), 683-692.
- [3] Y. K. Kim, et al. (2017) Highly effective Cs<sup>+</sup> removal by turbidity-free potassium copper hexacyanoferrate-immobilized magnetic hydrogels, J. Hazard. Mater. vol. 340, 130-139.
- [4] J. Yang, et al. (2018) Recovery of cesium from saline lake brine with potassium cobalt hexacyanoferrate-modified chrome-tanned leather scrap adsorbent, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 537, 268-280, 2018.
- [5] Rahman, R. A., et al. (2019) Optimizing the removal of strontium and cesium ions using response surface methodology (RSM). Environmental research, 173, 397-410.
- [6] Ding, D., et al. (2013) Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. Water research, 47(7), 2563-2571.
- [7] Marcus, Y., et al. (1969). Ion exchange and solvent extraction of metal complexes (No. 541.3723). Wiley-Interscience.



بیست و ششمین کنفرانس هم‌تای ایران

۸۷۷ اسفندماه ۱۳۹۸ - دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی - تهران

