



## کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات / اکسید آهن / PAN به عنوان یک جاذب کارآمد برای

### حذف سزیم

حسین قاسمی مبتکر\*، طاهر یوسفی، سیدمحمد رضا پاکزاد، محمد عباس محسن،

#### حسن آقایان

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای

#### چکیده

در این پروژه از یک نانو کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده از مس هگزاسیانوفرات، اکسید آهن و پلی‌آکریلونیتریل به عنوان یک مبادله کننده یونی برای حذف سزیم از محلول استفاده شده که مزایای بسیاری مانند سادگی در تهیه، ظرفیت بسیار بالا، گزینش پذیری بسیار خوب، قابلیت جداسازی مغناطیسی و خواص مکانیکی مناسب را داراست. این کامپوزیت پس از تهیه با استفاده از روشهای XRD، SEM و BET مورد شناسایی قرار گرفت. بررسی زمان لازم برای حصول تعادل جذب سزیم توسط این کامپوزیت نشان داد که زمان حدود ۵ ساعت را می‌توان به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت. میزان جذب بسیار خوب که نزدیک به ۲۶۰ میلی‌گرم از سزیم بر گرم جاذب می‌باشد نشان دهنده ظرفیت بالای این جاذب در مقایسه با سایر جاذبها می‌باشد. تطابق ایزوترم حاصل در غلظتهای مختلف با ایزوترم لانگمویر بررسی و تایید گردید. همچنین بررسی سینتیک واکنش نشان داد که این واکنش تبادل یون با سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.

#### مقدمه

سزیم به عنوان یکی از مهمترین پاره های شکافت هسته‌ای حاصل از اورانیم توجه زیادی را در پسمانهای هسته‌ای به خود جلب نموده است. سزیم در کنار استرانسیم باعث ایجاد بیشترین پرتوزایی و ایجاد حرارت در پسمانهای سطح بالا هستند، بنابراین حذف این مواد از پسمان قبل از دفع نهایی بسیار مهم بوده و باعث کاهش بسیار در پرتوزایی آن خواهد شد. ایزوتوپهای رادیواکتیو سزیم که تاثیرات خطرناکی بر بدن انسان دارند و عبارتند از  $^{137}\text{Cs}$  و  $^{134}\text{Cs}$ ، که حاصل شکافت اورانیوم در نیروگاه‌های اتمی و راکتورهای تحقیقاتی می‌باشند [۱-۳].



یکی از روشهای بسیار کارآمد برای حذف سزیم از پسمانها روش تبادل یونی می باشد و در این خصوص از جمله بهترین مبادله کننده های استفاده شده، فروسیانیدها می باشند که گزینش و ظرفیت بالایی در مقایسه با تمام مبادله کننده ها دارند.

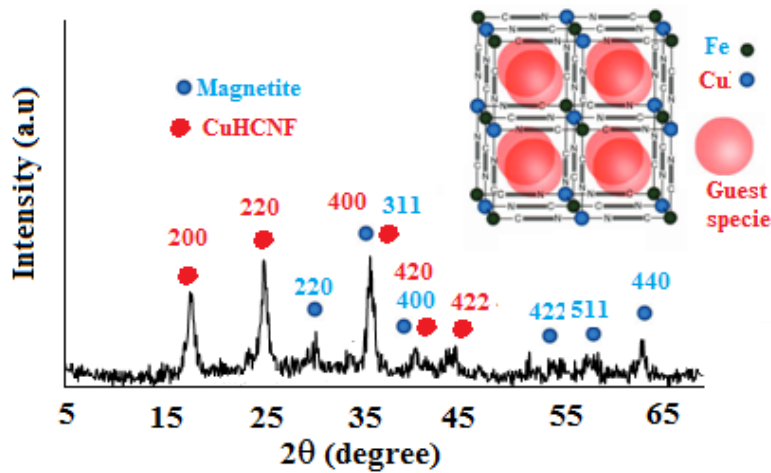
هگزاسیانوفرات فلزات واسطه با فرمول عمومی  $A_hN_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$  (که  $h$  و  $k$  و  $l$  اعداد استوکیومتری هستند و  $A$  کاتیون فلز قلیای و  $M$  یون فلز واسطه هستند) یک کلاس مهمی از ترکیبات با ظرفیت مخلوط را نشان می دهند که آهن III هگزاسیانوفرات II ( $M=Fe$  و  $A=k$ ) از آنها یک نمونه کلاسیک می باشد [۴،۵]. حذف کارآمد سزیم از محلول نیاز به این امر دارد که تخریب شیمیایی جامد فروسیانید در طی تماس با محلول و جداسازی جامد، کم باشد. بنابر این تهیه این تبادل کننده یونی به صورت کامپوزیت به این امر کمک خواهد نمود. این کامپوزیت علاوه بر این که دارای خواص مکانیکی بسیار خوبی با حضور پلی-آکریلونیتریل است، به دلیل خواص مغناطیسی وارد شده در ساختار آن قابلیت جداسازی با کمک میدان مغناطیسی را داشته و نیاز به سانتریفیوژ و یا فیلتر نخواهد داشت.

### روش کار:

برای تهیه نانو ذرات  $Fe_3O_4$  از ترسیب همزمان یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  با آمونیاک تحت اتمسفر یک گاز بی اثر استفاده گردید. رسوب حاصل در مخلوط استن و پروپانول کریستالیزاسیون مجدد گردید. برای تهیه کامپوزیت مغناطیسی مس هگزاسیانوفرات محلول  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  به دوغاب تازه تهیه شده نانو ذرات مگنتیت اضافه گردید و در اتمسفر  $N_2$  مدتی همزده شد. سپس محلول نیترات مس به آرامی به آن اضافه شد. در حین اضافه نمودن مخلوط به شدت هم زده می شد. سپس به کمک یک آهنربای قوی ذرات تهیه شده جدا گردید و چندین بار با آب مقطر شسته شد. مخلوط تهیه شده به ژل تهیه شده از پلی آکریلونیتریل اضافه گردید. این مخلوط به طور کامل هم زده شده تا توزیع یکنواخت ذرات در ژل حاصل گردد. سپس محصول نهایی در دمای  $50^\circ C$  قرار داده شد تا خشک گردد و نهایتاً توسط آسیاب خرد گردید. از روشهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) برای شناسایی ساختار کریستالی و مشاهده مورفولوژی کامپوزیت تهیه شده استفاده شد. آزمایشات جذب به روش ناپیوسته انجام شد و برای آنالیز کمی سزیم از روش جذب اتمی استفاده گردید.

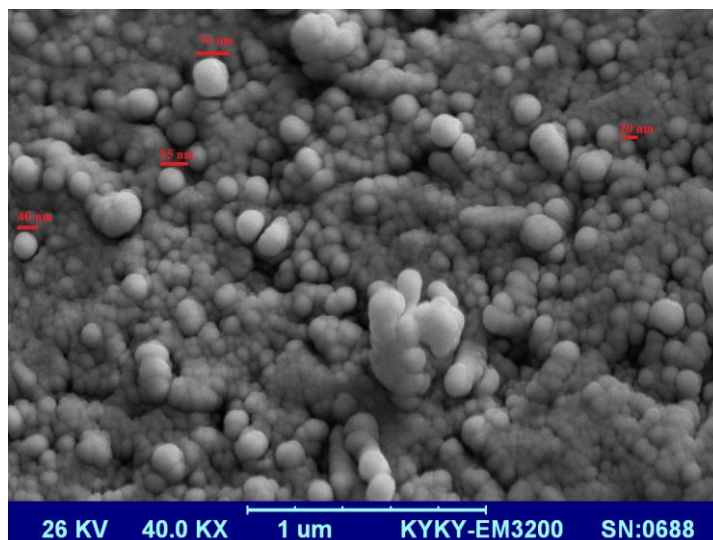
## نتایج

الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۱) نشان می‌دهد که هم مگنتیت و هم ترکیبی از مس هگزاسیانوفرات با فرمول  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  در کامپوزیت حضور دارند.



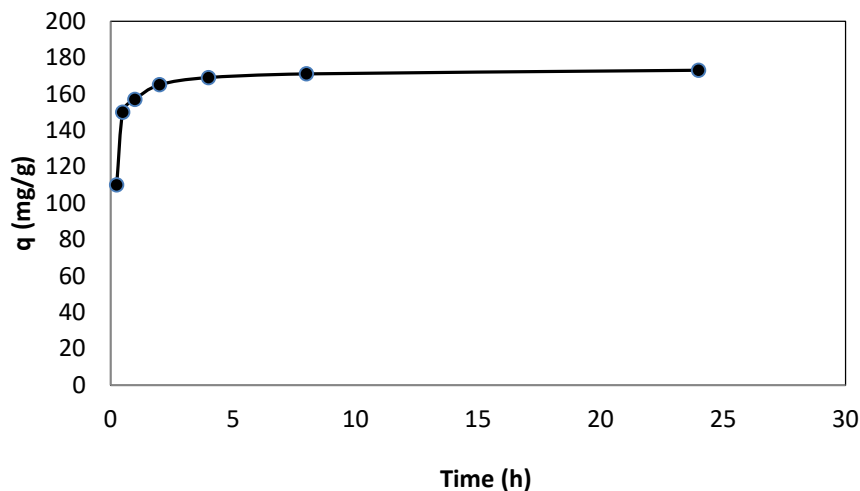
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت تهیه شده

تصویر SEM کامپوزیت نشان دهنده تشکیل ذرات همگن کروی شکل با اندازه های بین ۲۰ تا ۷۰ نانومتر می باشد که این امر باعث افزایش سطح تماس کامپوزیت و افزایش میزان جذب خواهد شد.



شکل ۲- تصویر SEM کامپوزیت تهیه شده

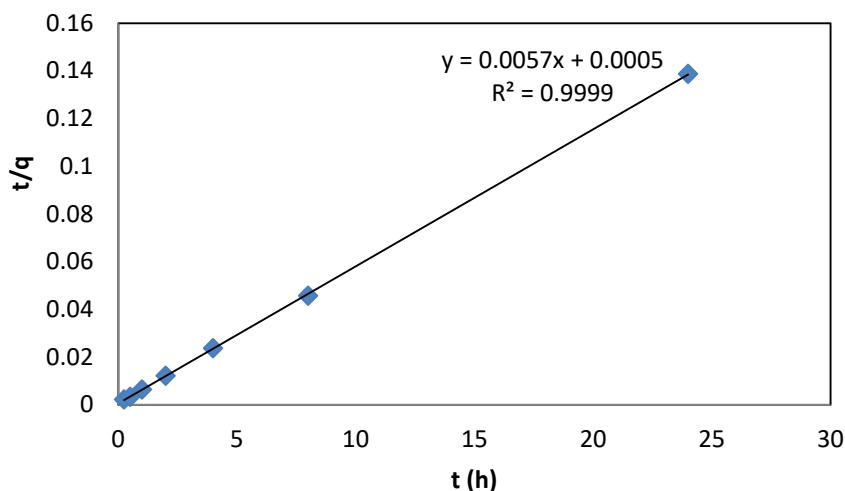
شکل ۳ منحنی سینتیک جذب سزیم توسط کامپوزیت تهیه شده را نشان می‌دهد.



شکل ۳- منحنی سینتیک جذب سزیم توسط کامپوزیت تهیه شده

این منحنی نشان می‌دهد که در زمانهای اولیه جذب با سرعت بالاتری اتفاق می‌افتد و سپس سرعت جذب به تدریج کمتر می‌شود. این امر به دلیل در دسترس بودن سایتهای جذب در سطح جاذب می‌باشد که با گذشت زمان به تدریج تکمیل می‌شود و سپس با نفوذ یونها به درون لایه‌ها جذب در داخل لایه‌ها اتفاق می‌افتد. از شکل ۳ به نظر می‌آید که زمان حدود ۵ ساعت را می‌توان به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت. هر چند در زمانهای پایتتر نیز میزان جذب بسیار بالا می‌باشد و این امر نشان می‌دهد که این جاذب قدرت جذب بسیار بالا در زمانهای کم را دارد که آن را به عنوان یک جاذب بسیار مناسب برای سزیم معرفی می‌کند.

بررسی ایزوترم جذب در غلظتهای مختلف نشان دهنده تطابق خوب آن با ایزوترم لانگمویر می‌باشد که با استفاده از روابط این ایزوترم حداکثر میزان جذب برابر  $263 \text{ mg/g}$  محاسبه گردید. سینتیک جذب نیز برای این فرایند بررسی شد و نتایج نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی با سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق مناسبی دارند. اگر معادله سینتیکی شبه درجه دو، معادله مناسبی برای سینتیک جذب باشد، از رسم  $t/q_t$  بر حسب زمان باید خط راستی بدست آید که از شیب و عرض از مبدأ ثوابت معادله بدست می‌آید.



شکل ۳-۱۱- مدل سینتیکی شبه درجه دوم

با رسم این منحنی ملاحظه می‌شود که داده‌های آزمایشگاهی با این مدل مطابقت خوبی دارند. میزان جذب این کامپوزیت در جدول ۱ با برخی از جاذبه‌های مطالعه شده در منابع مقایسه گردید که این مقادیر نشان دهنده برتری بسیار زیاد این جاذب نسبت به سایر جاذبه‌هاست.

جدول ۱- مقایسه میزان جذب سزیم توسط جاذبه‌های مختلف و کامپوزیت تهیه شده در این کار

Adsorbent	$q_{max}$ (mg/g)	Reference
Cobalthexacyanoferrate/6-nylon fiber	<b>94</b>	2014 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.04.011">http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.04.011</a>
Copper(II) ferrocyanide /mesoporous silica	<b>21.7</b>	2010 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.019">http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.019</a>
Hexacyanoferrate / pine cone	<b>8.74</b>	2015 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.0410">http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.0410</a>
Hexacyanoferrate (III) / agricultural residue-walnut shell	<b>0.52</b>	2014 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.056">http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.056</a>



Cobalt Hexacyanoferrate(CoHCNF)@ poly aniline	158.73	2015 <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.08.006">http://dx.doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.08.006</a>
Our work	260	

## بحث و نتیجه گیری

کامپوزیت مغناطیسی مس هگزاسیانوفرات با روش بیان شده سنتز گردید و با چند روش مورد شناسایی قرار گرفت که نتایج تشکیل این کامپوزیت را تایید نمود.

بررسی زمان لازم برای حصول تعادل جذب سزیم توسط این کامپوزیت نشان داد که زمان حدود ۵ ساعت را می‌توان به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت. این امر نشان می‌دهد که این جاذب قدرت جذب بسیار بالا در زمانهای کم را دارد که آن را به عنوان یک جاذب بسیار مناسب برای سزیم معرفی می‌کند. حداکثر میزان جذب بسیار خوب که حدود ۲۶۳ میلی گرم از سزیم بر گرم جاذب می‌باشد نشان دهنده ظرفیت بالای این جاذب در مقایسه با سایر جاذبها می‌باشد.

تطابق ایزوترم حاصل یا ایزوترم لانگمویر بررسی و تایید گردید. همچنین بررسی سینتیک واکنش نشان داد که این واکنش تبادل یون با سینتیک شبه مرتبه دوم مطابقت دارد.

و در نهایت با بررسی مطالب بیان شده مشخص شد این جاذب دارای ظرفیت جذب بالا، قابلیت حفظ ظرفیت تا میزان بسیار بالا در محیطهایی با اسیدیته های مختلف و همینطور حضور غلظت بالای یون مزاحم سدیم، خواص مکانیکی خوب به دلیل تشکیل کامپوزیت و قابلیت جداسازی مغناطیسی است که استفاده از آن را بسیار آسان می‌نماید.

## مراجع

- [1] International Atomic Energy Agency, New Developments and Improvements in Processing of Problematic Radioactive Waste, IAEA-TECDOC-1579, Vienna, 2007.
- [2] T. Shahwan, H.N. Erten, Thermodynamic parameters of Cs<sup>+</sup> sorption on natural clays, J. Radioanal. Nucl. Chem. 253 (2002) 115–120.
- [3] A. D. Ebner, J. A. Ritter, J. D. Navratil, Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite–silica composite, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1615–1623.





- [4] S. Milonjic, I. Bispo, M. Fedoroff, C. Loos-Neskovic, C. Vidal-Madjar, Sorption of cesium on copper hexacyanoferrate/polymer/silica composites in batch and dynamic conditions, J. Radioanal. Nucl. Chem. 252 (3) (2002) 497–501.
- [5] R. D. Ambashta, D. S. Deshingkar, P. K. Wattal, D. Bahadur, J. Radioanal. Nucl. Chem. 270 (3) (2006) 585–592.