



## تثبیت زیرکونیوم هیدرو فسفات بر روی بستر زئولیت جهت حذف یون استرانسیوم از

### محلول آبی

حسن آقایان، طاهر یوسفی، حامد موسوی، حسین قاسمی مبتکر، رامین یآوری

پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی (پردیس فومن)

#### چکیده

در این تحقیق از زئولیت طبیعی به عنوان یک بستر جهت تثبیت زیرکونیوم هیدرو فسفات با هدف دستیابی به یک جاذب ارزان قیمت با سطح ویژه و ظرفیت جذبی بالا نسبت به دیگر جاذب‌های طبیعی استفاده گردید. برای بررسی و تعیین ویژگی‌های جاذب سنتز شده از آنالیزهای XRD و FT-IR استفاده کردیم. بررسی جذب یونهای استرانسیوم و اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جذبی جاذب بدست آمده صورت گرفت. در پایان نتایج نشان داد زئولیت طبیعی اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات توانایی جذب مناسبی برای یون‌های استرانسیوم با ظرفیت جذبی ۱۱/۴۸ میلی گرم بر گرم

دارد

#### مقدمه

استرانسیوم به عنوان یکی از مهمترین پاره‌های شکافت هسته‌ای حاصل از اورانیم توجه زیادی را در پسمانهای هسته‌ای به خود جلب نموده است. پایدارترین و خطرناک‌ترین ایزوتوپ پرتوزا آن استرانسیوم-۹۰ ( $^{90}\text{Sr}$ ) با نیمه عمر ۲۸/۸ سال می‌باشد. استرانسیوم به کلسیم شباهت دارد و بدن انسان نمی‌تواند به خوبی آن را تشخیص دهد. بنابراین به وسیله بدن جذب شده و در اسکلت جایگزین کلسیم می‌شود [۱] همچنین استرانسیوم عامل ایجاد پرتوزایی بسیار بالا و ایجاد حرارت در پسمان‌های سطح بالا است. بنابراین حذف این رادیوایزوتوپ از پسمان قبل از دفع نهایی بسیار مهم بوده و باعث کاهش در پرتوزایی آن خواهد شد. روش‌های متداول برای حذف یون‌های فلزی سنگین و پرتوزا شامل: ته‌نشینی<sup>۱</sup>، فیلتراسیون غشایی<sup>۲</sup>، لخته‌سازی<sup>۳</sup>، تبادل یون، اسمز معکوس<sup>۴</sup>، الکترودیالیز<sup>۵</sup>، اولترافیلتراسیون<sup>۶</sup>، عملیات

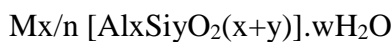
<sup>۱</sup>precipitation

<sup>۲</sup>membrane filtration



الکتروشیمیایی<sup>۷</sup>، فرآیندهای بیولوژیکی<sup>۸</sup> و جذب می‌باشند [۲]. یکی از کارآمدترین این روش‌ها، روش جذب و استفاده از جاذب‌های طبیعی است. در سال‌های اخیر استفاده از ژئولیت‌های طبیعی به عنوان جاذب کاتیون‌های فلزی افزایش یافته است که این انتخاب بیشتر به علت قیمت پایین، مساحت سطح نسبتاً بالا و فراوانی زیاد زیولیت در طبیعت می‌باشد [۳].

فرمول شیمیایی عمومی ژئولیت‌ها عبارت است از؛



می‌باشد که در آن M می‌تواند Li, K, Na یا Ba, Mg, Ca و ... باشد و n بار کاتیون می‌باشد. نسبت سیلسیوم به آلومینیوم می‌تواند از ۱ تا ۶ باشد. البته ژئولیت طبیعی به دلیل فقدان گروه‌های عاملی، قدرت جذب یونی پایینی دارد که با اصلاح سطح آن از طریق افزودن مبادله‌گرهای معدنی با ظرفیت جذبی بالا مانند زیرکونیوم فسفات، به بهبود انتخاب‌پذیری و افزایش ظرفیت جذب آن کمک می‌کند. پس باترکیب کردن این دو ماده می‌توان از دوزمیت سطح ویژه و انتخاب‌پذیری بالادرکنارهم بهره برد.

### روش سنتز:

ژئولیت طبیعی استفاده شده در این کار ابتدا با استفاده از دستگاه آسیاب گلوله ای خرد شده تا به اندازه ذرات نانو (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) تبدیل شود. سپس با استفاده از آب مقطر شست‌وشو داده و در داخل آون قرار می‌دهیم تا به صورت کامل خشک شود. در ادامه مقدار مشخصی از نمک زیرکونیل اکسی کلراید را در اتانول حل کرده سپس ۵ گرم از ژئولیت را به آن اضافه می‌کنیم. ظرف حاوی مواد را به مدت ۴۸ ساعت بر روی حمام روغن قرار می‌دهیم تا تمامی الکل موجود در آن تبخیر شود. در مرحله بعد ۸ میلی‌لیتر محلول فسفریک اسید را به ظرف اضافه می‌کنیم و مخلوط را به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۳۰ °C در حالت رفلاکس قرار می‌دهیم. پس از اتمام فرآیند رفلاکس، مواد

<sup>۷</sup>coagulation/flocculation  
<sup>۸</sup>reverse osmosis  
<sup>۹</sup>electrodialysis  
<sup>۱۰</sup>ultra filtration  
<sup>۱۱</sup>electrochemical operation  
<sup>۱۲</sup>Biologicaltreatment  
<sup>۱۳</sup>adsorption

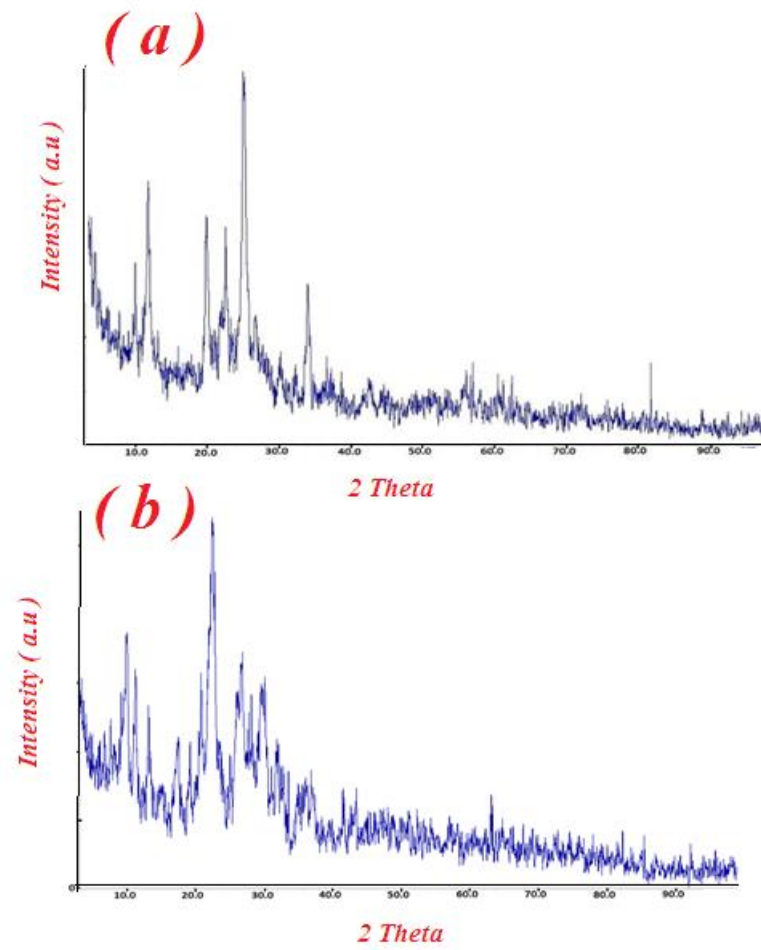


را با استفاده از آب و الکل شست و شو می‌دهیم. برای جداسازی محلول از مواد جامد، از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه استفاده می‌کنیم. در انتها جاذب اصلاح شده را در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲۴ ساعت داخل آون قرار می‌دهیم تا به طور کامل خشک شود.

### نتایج و بحث:

### آنالیز XRD:

شکل ۱ (a, b) به ترتیب نشان دهنده الگوهای XRD زئولیت اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات و زئولیت طبیعی خالص می‌باشند، پیک‌های موجود در  $2\theta$ : ۱۱، ۲۰، ۲۵ و ۳۴ (درجه) نمایان در شکل ۱ (a) را می‌توان به حضور ترکیب زیرکونیوم فسفات بر روی جاذب سنتز شده نسبت داد. مقایسه دو نمودار بیانگر کاهش در شدت پیک‌هایی با شدت بیشتری از زئولیت طبیعی می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی تغییر در ساختار کریستالی زئولیت طبیعی در اثر اصلاح است و همچنین نشان می‌دهد که زیرکونیوم فسفات به خوبی بر روی کلینوپتیلولیت تثبیت شده است.

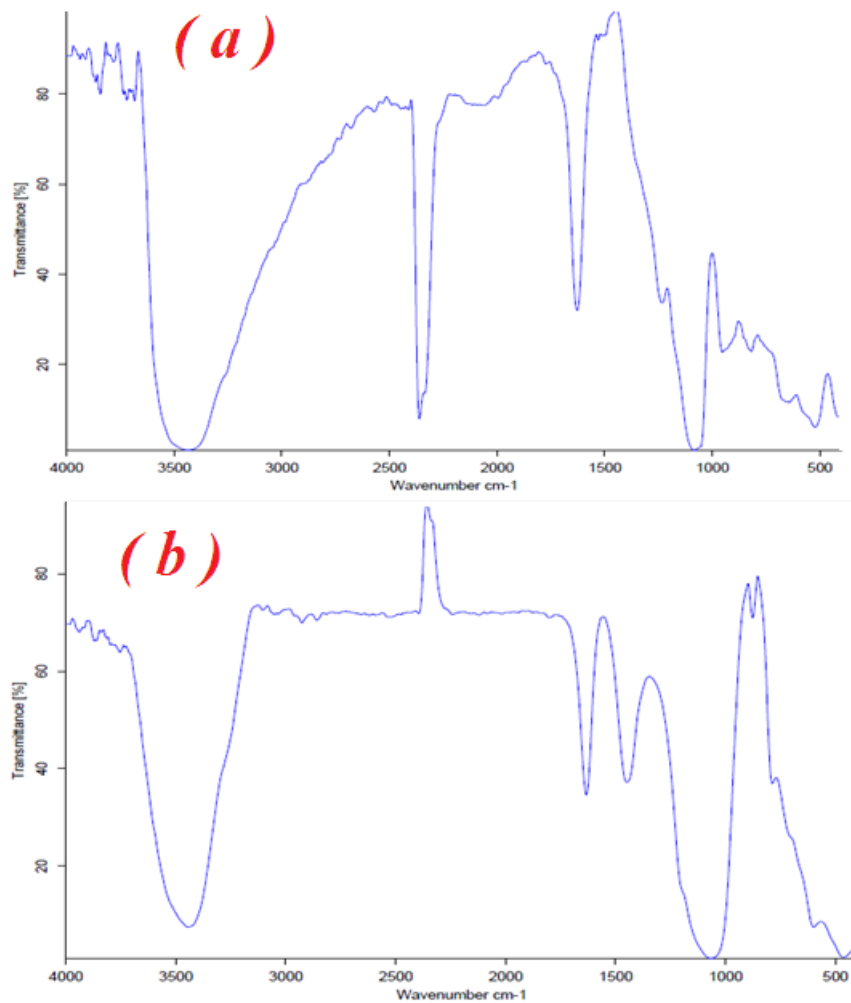




شکل ۱: الگوی پراش XRD روی زئولیت طبیعی اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات (a) و زئولیت طبیعی خالص (b).

### آنالیز FT-IR :

شکل ۲ (a, b) به ترتیب آنالیز FT-IR زئولیت اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات و زئولیت طبیعی را نشان می‌دهد. نوار پهن مشاهده شده در ناحیه  $(3600 - 3000 \text{ cm}^{-1})$  نشان‌دهنده ارتعاشات کششی OH- می‌باشد. همچنین یک نوار متوسط در ناحیه  $(1620 \text{ cm}^{-1})$  نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی گروه H-O-H می‌باشد. نوار موجود در  $(1035 \text{ cm}^{-1})$  حضور گروه P-O و نوار موجود در  $(1400 \text{ cm}^{-1})$  حضور گروه P-O-H را نشان می‌دهد. نوار ارتعاشی مطابق با Si-O-Si و Si-O به ترتیب در  $(1110 \text{ cm}^{-1})$  و  $(856 \text{ cm}^{-1})$  نمایان شده‌اند. پیک موجود در بازه  $(600 - 610 \text{ cm}^{-1})$  نشان‌دهنده ارتعاش کششی Zr-O می‌باشد [۴-۵]. پیک موجود در  $(2400 \text{ cm}^{-1})$  مربوط به پیوند C=O متعلق به مولکول  $\text{CO}_2$  می‌باشد که از نمودار قابل حذف نبوده است. (مربوط به خطای دستگاه است).



شکل ۲: آنالیز FT-IR ژئولیت طبیعی اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات (a) و ژئولیت طبیعی خالص (b).

### نتایج بررسی جذب یون‌های سزیم و استرانسیوم توسط ژئولیت طبیعی اصلاح نشده:

به منظور بررسی قابلیت جداسازی ژئولیت طبیعی اصلاح نشده مقدار ۰/۱ گرم ژئولیت طبیعی و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول

یون‌های استرانسیوم با غلظت ۲۵۰ mg/L در دمای محیط (۲۰ درجه سانتی‌گراد) و مدت ۲۴ ساعت بررسی شده است.

نتایج حاصل از آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است.

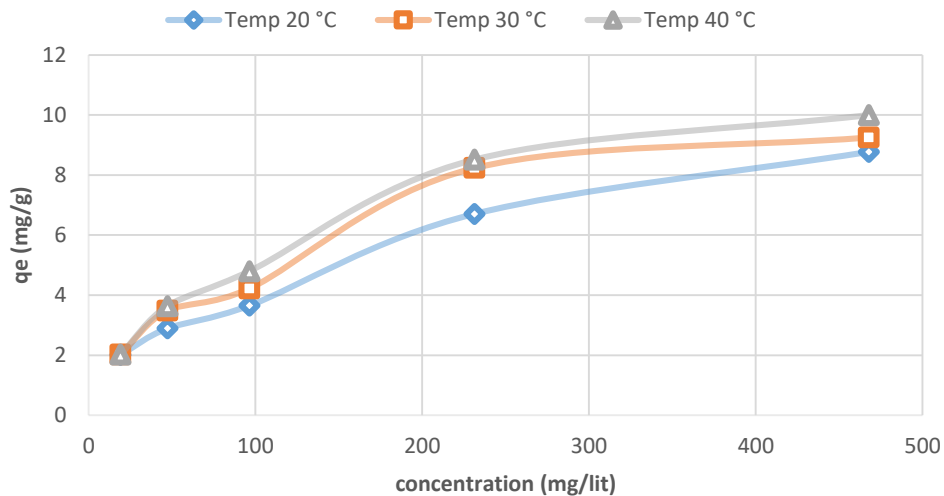


جدول ۱: میزان ظرفیت جذب ژئولیت طبیعی اصلاح نشده.

ظرفیت جذب (mg/g)	یون رادیواکتیو
۳/۷	استرانسیوم

### جذب هم‌دما: (اثر غلظت یون اولیه)

مدل‌های جذب هم‌دما می‌تواند به عنوان معیاری برای ارزیابی عملکرد جاذب در نظر گرفته شوند. برای بررسی تاثیر غلظت اولیه بر میزان جذب و تعیین ثوابت مدل‌های ایزوترم، میزان جذب در غلظت‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادیم. غلظت‌های مورد بررسی عبارتند از: ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، دیگر پارامتر تاثیرگذار در این آزمایش، پارامتر دما است. بر این اساس آزمایشات به صورت مجزا در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. پس از تکمیل فرآیند جذب، نمونه‌ها را داخل دستگاه سانتی‌فیوژ قرار دادیم تا محلول‌ها با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ دقیقه چرخانده شوند و در آخر پس از جداسازی جاذب‌های موجود در محلول، نمونه رقیق‌سازی می‌شود. شکل ۳ تغییرات ظرفیت جذب جاذب نسبت به غلظت اولیه یون‌های استرانسیوم در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۳: ظرفیت جذب یون استرانسیوم به وسیله زئولیت اصلاح شده نسبت به غلظت اولیه در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی گراد.

با توجه به نمودارها ظرفیت جذب توسط جاذب با افزایش غلظت اولیه یون فلزی به تدریج افزایش یافته تا به مقدار ثابتی می‌رسد. بنابراین افزایش غلظت اولیه یون های فلزی جذب را افزایش می دهد [۶]. افزایش ظرفیت جذب به دلیل دسترسی بیشتر سایت های فعال جاذب جهت کیلیت شدن بایونهای فلزی (برای تبادل یون با یون مورد نظر) می باشد و همچنین ثابت شدن ظرفیت جذب، به دلیل اشباع شدن سایت های فعال جاذب می باشد. همچنین بررسی ایزوترم جذب در غلظتهای مختلف نشان دهنده تطابق خوب آن با ایزوترم لانگمویر می باشد که با استفاده از روابط این ایزوترم حداکثر میزان جذب برابر  $11/5 \text{ mg/g}$  محاسبه گردید.

### جمع بندی:

زیرکونیوم هیدروفسفات بر روی بستر زئولیت طبیعی تثبیت شد و برای جذب استرانسیوم از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفت. حداکثر میزان جذب حدود  $11/5$  میلی گرم از استرانسیوم بر گرم جاذب می باشد که نشان دهنده افزایش ظرفیت جاذب بعد از اصلاح سطح زئولیت می باشد. همچنین بررسی ها نشان داد که ایزوترم حاصل با ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد.





و در نهایت با بررسی مطالب بیان شده مشخص شد که با اصلاح سطح زئولیت با زیرکونیوم هیدروفسفات جاذبی با کارایی بالاتر و ظرفیت جذب مطلوب تر حاصل می شود .

### References

- [1] M. Sadeghi, S. Yekta, H. Ghaedi, and E. Babanezhad, "Effective removal of radioactive  $^{90}\text{Sr}$  by CuO NPs/Ag-clinoptilolite zeolite composite adsorbent from water sample: isotherm, kinetic and thermodynamic reactions study," *Int. J. Ind. Chem.*, 7(2016) 315.
- [2] D. Adrian, "A review of potentially low - cost sorbents for heavy metals," *Water Res.*, 33(1999) 1999.
- [3] R. Cortés-martínez, M. T. Olguín, and M. Solache-ríos, "Cesium sorption by clinoptilolite-rich tuffs in batch and fixed-bed systems," *Desalination*, 258, (2010) 164.
- [4] A. R. Hajipour and H. Karimi, "Zirconium phosphate nanoparticles as a remarkable solid acid catalyst for selective solvent - free alkylation of phenol," *Chinese J. Catal.*, 35 (2014) 1136.
- [5] B. P. Á, Q. Zhang, W. Du, W. Zhang, B. Pan, Q. Zhang, Z. Xu, and Q. Zhang, "Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate : Behavior and mechanism," *Water Res.*, 41(2007) 3103.
- [6] F. Y. Wang, H. Wang, and J. W. Ma, "Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent — Bamboo charcoal," *Hazard. Mater.*, 177(2010)300.