



دانشگاه شهر

رفع آلدگی محلول‌های پسمان هسته‌ای با استفاده از پلی اکسو متالات‌ها

سید جواد احمدی^۱، فرخزاد محمدی زنوز^۲، سیما عطار نصرتی^{*۱۹۱۰}، رامین یاوری^۱

- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای (پژوهشکده علوم هسته‌ای)

- دانشگاه علوم پایه دامغان-دانشکده شیمی

چکیده

در این تحقیق ترکیب زیرکونیوم مولیبدو تنگستو و انادو سیلیکات که نوعی هترو پلی اکسو متال فلز مختلط کگین مانند است به عنوان مبادله‌گر یونی جدید تهیه و با استفاده از تکنیک‌های *IR*, *TGA-DTA*, الگوی پراش اشعه *X* پودری و *SEM* شناسایی شده و خواص تبادل یونی آن را در حذف و جداسازی رادیونوکلیید‌های مضر موجود در پسمان هسته‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

کلید واژه‌ها

تبادل یون، مبادله‌گر یونی معدنی، پلی اکسو متالات‌ها، رادیونوکلیید‌ها، ضریب رفع آلدگی پسمان هسته‌ای.

مقدمه

صنعت هسته‌ای، مقادیر قابل ملاحظه‌ای پسمان حاوی مواد رادیواکتیو تولید می‌کند که تصفیه آنها قبل از اختلاط با آبهای زیرزمینی و مصرف نهایی، از مهمترین چالش‌های این صنعت به‌شمار می‌رود. طی شش دهه اخیر تکنیک‌های مختلفی برای حذف رادیونوکلیدها از پساب هسته‌ای بررسی شدند. از میان این تکنیک‌ها، تبادل یون بعنوان یک ابزار تجزیه‌ای کارآمد مطرح شد. تاکنون مبادله‌گرهای یونی آلی و معدنی زیادی تهیه و بررسی شده‌اند، اما عموماً مبادله‌گرهای معدنی نسبت به گونه‌های آلی دارای امتیازات جالب توجهی هستند. پایداری حرارتی و تشعشعی بالا، که ارجحیت زیادی در فناوری هسته‌ای دارد [۱-۳]، بعلاوه گزینش پذیری بی‌نظیر آنها برای گونه‌های یونی، انطباقشان با تکنیک‌های جداسازی و حذف بهینه مقادیر ناچیز یونها در محلول‌های رادیواکتیو کمپلکس حاوی مقادیر بالای نمک‌های مداخله‌گر، آنها را از این لحاظ ممتاز کرده است [۴,۵].

پلی اکسو متال‌ها^۱ دسته‌ای از مولکول‌های معدنی و شاخه گسترده‌ای از ترکیبات کثوریدیناسیونی هستند که شامل پیوندهای اکسیژن-فلز بوده و ساختار آنها به صورت پلیمری در کنار هم آرایش یافته است [۶]. دسته‌ای از ترکیبات پلی اکسو متال که دارای اتم‌های اکسیژن، هیدروژن و حداقل دو اتم دیگر با عدد

^۱ -Polyoxometalates



دانشگاه شهر

اکسایش مثبت هستند هترو پلی اکسو متال‌ها^۱ نامیده می‌شوند بنابراین فرمول عمومی این ترکیبات را با $H_mXY_{12}O_{40}.nH_2O$ نشان می‌دهند که در آن $m = ۳, ۴, ۵$ ، $x = (اتم هترو)$ شامل عناصری مثل فسفر، سیلیسیوم، آرسنیک، ژرمانیوم و بور بوده و y عناصری مثل مولیبدن، تنگستن و وانادیوم می‌باشد. خواص تبادل یون این ترکیبات تا حدودی بررسی شده است.

روش کار

مواد و تجهیزات مورد استفاده

معرفها و مواد شیمیایی به کار رفته از نوع خالص بوده و از شرکت Merck یا Aldrich (با درجه تجزیه‌ای) خریداری شده است.

طیف ارتعاشی نمونه توسط دستگاه FT-IR شرکت Perkin Elmer مدل IR-843 و دستگاه Bruker مدل Vector22 گرفته شده است. آنالیز حرارتی نمونه سنتز شده با دستگاه رئومتریک^۲ مدل STA-1500 و دستگاه Dupont مدل ۹۵۱ صورت گرفته است. بررسی ساختار بلوری نمونه توسط دستگاه پراش اشعه X شرکت Jeol مدل GDX-8030 انجام شده است. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت Philips مدل XL30 برای بررسی میزان تخلخل نمونه به کار رفته است. مقادیر اکتیویته با دستگاه طیف سنجی گاما شرکت Ortec (EG & G) انجام شده است. دستگاه آشکار ساز HPGe با قدرت تفکیک بالا از نوع GMX با تعداد ۴۰۹۶ کانال انرژی اندازه‌گیری شده است.

تهیه ترکیب زیرکونیوم مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات (ZMTVS)

نمونه‌های مختلف از این مبادله کننده، با اضافه کردن تدریجی محلول $M\text{--}0.05\text{--}0.05$ مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات (MTVS)^[۷] بر روی محلول زیرکونیوم اکسی کلرید ($ZrOCl_2.xH_2O$) تحت شرایط مندرج در جدول (۱-۱) تهیه می‌شود، به ژل‌های مربوط به این نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تا ته نشین شدن کامل فرصت داده می‌شود. با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور 2000 rpm رسوب از محلول جدا گردیده، محلول شفاف بالایی را خارج کرده و رسوب با آب مقطر شستشو داده می‌شود و در دمای $50^\circ C$ آون فن دار خشک می‌شود. پرتوئنه نمودن نمونه‌ها به طور غیر پیوسته انجام می‌شود. بدین صورت که به بشر حاوی رسوب مرحله قبل حدود 300 ml اسید نیتریک $M\text{--}1/0$ افزوده و با دور پایین همزن مکانیکی هم زده می‌شود. این عمل به مدت ۷ ساعت با سه بار تجدید محلول اسید نیتریک بالای مبادله گر صورت می‌گیرد. پس از طی

²-Heteropolyoxometalates

³-Rheometric



دانشگاه شهر

چهاردهمین کنفرانس هسته‌ای ایران



انجمن هسته‌ای ایران

۱ و ۲ اسفند ماه ۱۳۸۶، یزد

این مرحله محلول بالایی را خارج کرده، رسوب چندین بار با آب فاقد یون (DMW) شستشو داده می‌شود و مجدداً نمونه‌ها در دمای 50°C خشک می‌شود.

جدول (۱-۱) نمونه‌های مختلف زیرکونیوم مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات

ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/gr)	رنگ ظاهری سبز	pH نهایی ۱/۸۰	نسبت حجم مخلوط Zr:MTVS	غلظت واکنشگرها (مولار)	کد نمونه	نمونه
۰/۸۶	سبز	۱/۸۰	۱:۱	۰/۰۵	ZMTVS-1	۱
۰/۷۵	زرد مایل به سبز	*۴/۵۴	۱:۱	۰/۰۵	ZMTVS-2	۱
۰/۵۴	سبز روشن	۱/۸۰	۲:۱	۰/۰۵	ZMTVS-3	۱
۰/۵۰	سبز روشن	*۲/۶۵	۲:۱	۰/۰۵	ZMTVS-4	۱
۰/۴۴	سبز روشن	۱/۲۸	۳:۱	۰/۰۵	ZMTVS-5	۱
۰/۶۷	زرد	۲/۲۰	۱:۲	۰/۰۵	ZMTVS-6	۱

pH(*): با محلول سود $1\text{N}/0$ تنظیم شده است.

تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (IEC)

ظرفیت تبادل کاتیونی به روش ستونی و با عبور 100 ml محلول کلرید پتاسیم $1\text{M}/0$ از ستونی به قطر داخلی $۰/۸$ سانتی متر و حاوی $۰/۵$ گرم مبادله گر به فرم H^{+} تعیین می‌شود. سرعت عبور جریان برابر با $۰/۵\text{ ml}/\text{s}$ دقیقه بوده و محلول خروجی از ستون با محلول $1\text{ M}/0$ هیدروکسید پتاسیم تیتر می‌شود. نهایتاً از رابطه $\text{IEC} = \text{C.V/m} (\text{meq/g})$ IEC جهت محاسبه استفاده می‌شود که در آن C غلظت محلول KOH , V حجم KOH مصرفی و m وزن مبادله کننده می‌باشد.

تعیین میزان رفع آلودگی پسمان هسته‌ای

۲۰ میلی لیتر از محلول پسمان با رادیو اکتیویته پایین را از مخزن پسمان واحد پسمانداری انتخاب کرده و به ظرف پلی اتیلنی که حاوی ۵۰۰ میلی گرم مبادله کننده یونی است منتقل می‌کنیم و به مدت 3 ساعت در شیکر حمام دار قرار می‌دهیم. پس از طی این مدت محلول فوق را صاف کرده و سپس 10 میلی لیتر از محلول زیرین را بر می‌داریم. میزان اکتیویته محلول قبل و بعد از تماس با مبادله گر با استفاده از دستگاه اسپکترومتر گاما تعیین می‌گردد. در شکل ۱-۱ طیف‌های گاما نمونه پسمان با اکتیویته پایین، قبل و بعد از انجام عملیات جذب، نشان داده شده است.



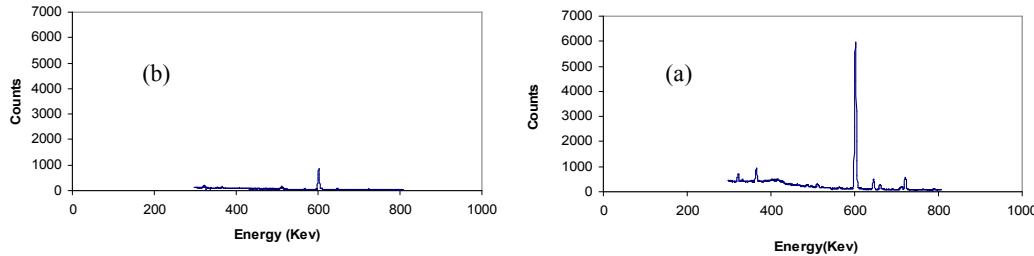
دانشگاه شهر

چهاردهمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۱ و ۲ اسفند ماه ۱۳۸۶، یزد



انجمن هسته‌ای ایران



شکل (۱-۱) بخشی از طیف گامای محلول WLLL (a) قبل و (b) بعد از تماس با مبادله کننده.

برای تعیین میزان رفع آلدگی در مدیریت پسمانداری هسته‌ای کمیتی را به نام ضریب رفع آلدگی تعریف می‌نمایند. (رابطه ۱-۱)

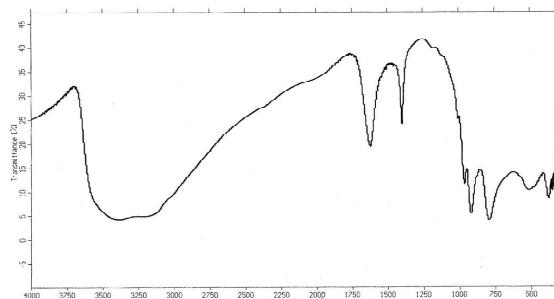
$$\%D = \frac{A_0 - A_k}{A_0} \times 100 \quad (\text{رابطه } 1-1)$$

که در این رابطه D ضریب رفع آلدگی، A_0 اکتیویته محلول قبل از جذب و A_k اکتیویته بعد از جذب است.

نتایج

طیف مادون قرمز (IR)

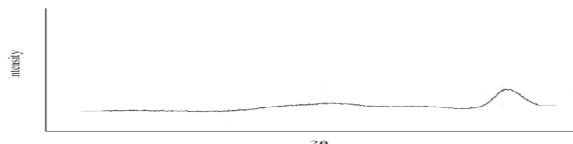
طیف IR نمونه در حالت پروتونه با استفاده از روش استاندارد دیسک KBr انجام شده است. (شکل ۲-۱)



شکل (۲-۱) طیف IR نمونه زیرکونیوم مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات (ZMTVS).

بررسی مبادله کننده با روش پرتو X

الگوی پراش پرتو ایکس به روش پودر و با استفاده از فیلتر نیکل و تابش Cu- $\kappa\alpha$ برای نمونه در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) الگوی پراش پرتو X نمونه زیرکونیوم مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات (ZMTVS).

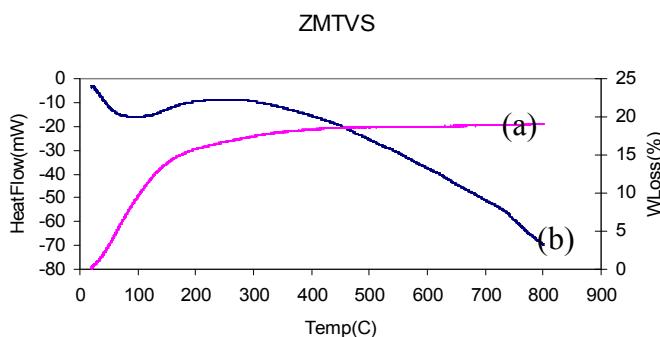


دانشگاه شهر



مطالعات ترموگراویمتری

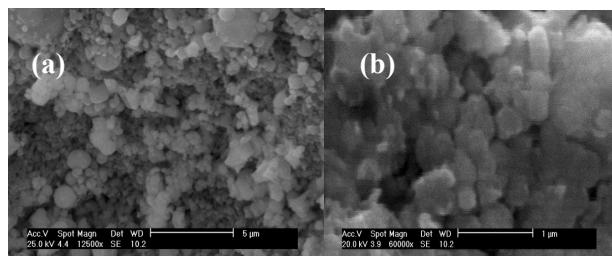
تجزیه حرارتی نمونه فوق با سرعت دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مورد بررسی قرار گرفته است. ترموگرام TG و DSC ZMTVS در حالت پروتونه در شکل ۴-۱ درج شده است.



شکل (۴-۱) طیف‌های TG (a) و DTA (b) نمونه زیرکونیوم مولبیدو تنگستو وانادو سیلیکات.

بررسی تخلخل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM مبادله‌گر یونی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی در 20 kV با بزرگنمایی‌های ۱۲۵۰۰ و ۶۰۰۰۰ انجام شده است در شکل ۵-۱ ملاحظه می‌کنید.



شکل (۵-۱) تصاویر SEM ترکیب ZMTVS در بزرگنمایی‌های (a) ۱۲۵۰۰ و (b) ۶۰۰۰۰

بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق نمونه‌های مختلفی از زیرکونیوم مولبیدو تنگستو وانادو سیلیکات به عنوان یک مبادله‌گر یونی سنتزی جدید تحت شرایط مختلف مندرج در جدول ۱-۱ تهیه شد. این جدول نشان می‌دهد که نسبت اختلاط واکنشگرها و pH نهایی در شکل ظاهری و ظرفیت تبادل کاتیونی مبادله‌گر تاثیر دارد. نمونه ZMTVS-1 با بالاترین ظرفیت تبادل کاتیونی و بازده خوب برای بررسی‌های بیشتر انتخاب شد.

در طیف‌های IR نمونه، نوار ناحیه 3400 cm^{-1} الی 3500 cm^{-1} مؤید وجود آب‌های درون شبکه‌ای و عوامل هیدروکسیل است. نوار ناحیه 1640 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب آزاد می‌باشد در صورتی که پیک تیز ناحیه 1340 cm^{-1} به علت ارتعاش خمشی گروه‌های هیدروکسیل مبادله‌کننده است.



دانشگاه شهر

نوارهای با شدت‌های کم و متوسط در ناحیه 400cm^{-1} - 1100cm^{-1} نشان دهنده حضور پیوندهای فلز-اکسیژن هستند.

اعمال حرارت به نمونه ZMTVS، طی چند مرحله تغییراتی را در ساختارشان به دنبال دارد. در طیف TG نمونه فوق (شکل ۴-۱(a)) کاهش وزن تا دمای 100°C مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب سطحی می‌باشد. کاهش وزن با شیب ملایم از دمای حدود 100°C الی 300°C مربوط به انقباض گروههای هیدروکسیل و از دست دادن آنها می‌باشد که از ویژگی‌های طبیعی مبادله کننده‌های یونی معدنی است. کاهش تدریجی وزن در دمای بالای 300°C در نتیجه خروج آب ساختاری است. کاهش وزن در دماهای بالاتر را می‌توان به تشکیل اکسیدهای فلزی و سپس تصعید آنها مربوط دانست. در طیف DTA (شکل ۴-۱(b)) پیک گرمایگر مشاهده شده در 80°C - 100°C مربوط به کاهش تدریجی مولکول‌های آب خارجی از نمونه است. بررسی طیف اشعه ایکس به روش پودر برای ترکیب ZMTVS نشان می‌دهد که نمونه فوق قادر ساختار بلوری بوده و آمورف می‌باشد (شکل ۴-۱).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۱-۵) نشان می‌دهد که مبادله‌گر یونی مذکور تقریباً دارای ساختار غیر یکنواخت بوده و این با تخلخل بالا و سطح تماس زیاد ترکیب ZMTVS تطابق دارد. با استفاده از رابطه ۱-۱ مقادیر درصد ضریب رفع آلودگی برای Cs^{138} , Sb^{124} و Eu^{154} تعیین شده که به ترتیب $97/9$, $81/8$ و 100 درصد می‌باشد. این نتایج توانایی بالای مبادله کننده ZMTVS را برای رفع آلودگی پسمانهای هسته‌ای اثبات می‌کند.

مراجع

- 1-E.W. Hooper, A.D. Moretan, Investigation of magnesium electron absorber for the removal of radionuclides from aqueouswaste systems, Report AEAD & R-0245, Harwell, 1991.
- 2- M.G. Marageh, S.W. Husain, A.R. Khanchi, S.J. Ahmadi, Sorption studies of radionuclides on a new ion-exchanger: cerium(III) silicate, *J. Appl. Radiat. Isot.* 47, 501, 1996.
- 3- A. Dyer, M.J. Hadson, P.A. Williams (Eds.), Ion-exchange Processes, Advances and Applications, Royal Society of Chemistry, London, 1993.
- 4- A. Clearfield, Inorganic ion exchanger past present and future, *Solvent Extr.Ion Exch.* 18 655–678, 2000.
- 5- J. Lehto, R. Harjula, Selective separation of radionuclides from nuclear waste solutions with inorganic ion exchangers, *Radiochim. Acta* 86, 65–70, 1999.
- 6- Pope, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin., 1983.
- 7-Emmanuel Cadot, Red Thouvenot, Syntheses and Multinuclear NMR Characterizations of α -[SiMo₂W₉O₃₉]⁸⁻ and α -[SiMo_{3-x}V_xW₉O₄₀]^{(4+x)-} (x=1,2) Heteropolyoxometalate, *Inorg. Chem.*, 31, 4128-4133, 1992.