

## بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب رادیو نوکلیدهای سزیم و توریم

### بر روی زئولیت A سنتز شده از زئولیت طبیعی

علیرضا نظامزاده اژی<sup>۱\*</sup> - حسین فقیهیان<sup>۲</sup> - محمد قنادی مراغه<sup>۳</sup>

دانشگاه ازاد اسلامی واحد شهرضا - سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاه تحقیقاتی جابر ابن حیان، تهران

\*farli14@yahoo.com

#### مقدمه

زئولیت‌ها پلیمرهای معدنی پیچیده‌ای هستند که از چهار وجهی‌های متصل به هم و نامحدود حاصل از  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  تشکیل شده‌اند. اکسیژن‌ها بین Si و Al مشترک هستند. به ازای هر چهار وجهی  $\text{AlO}_4$  که در شبکه موجود باشد یک بار منفی در شبکه ایجاد خواهد شد. سیلیسیم بصورت کاتیون  $\text{Si}^{4+}$  و آلومینیم بصورت کاتیون  $\text{Al}^{3+}$  می‌باشد. بارهای منفی حاصل توسط کاتیون‌های موجود در شبکه خنثی می‌شوند. شبکه دارای کانال‌ها و یا حفرات متصل به هم است که توسط آب و کاتیون‌ها اشغال می‌شوند. کاتیون‌های شبکه متحرکند و این تحرک امکان تبادل یونی را برای زئولیت فراهم می‌آورد (۱).

زئولیت‌ها به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند در صنایع هسته‌ای داری اهمیت فراوانی هستند. به خصوص در واحدهای پسمانداری که بیشترین استفاده از زئولیت در صنایع هسته‌ای مربوط به این بخش است. از جمله خواصی که باعث استفاده وسیع از زئولیت‌ها در این بخش شده می‌توان به نشت کم در محیط‌های آبی، پایداری حرارتی، تشعشعی و شیمیایی بالا، خواص مکانیکی خوب در برابر فشار و سایش، رسانائی گرمائی بالا، حجم نسبتاً کم و ظرفیت تبادل یونی قابل قبول، ارزانی و فراوانی، قابلیت بازیابی و در نهایت مقاومت بالا در برابر شرایط اسیدی و قلیائی اشاره کرد.

پسمان‌های هسته‌ای شامل مواد زائد و باقیمانده از انجام عملیات و آزمایشات گوناگون با مواد رادیواکتیو می‌باشند. جمع‌آوری، انبارنمودن و یا به شیوه‌های مناسب در محیط رهاکردن، هریک به تنهایی یا ترکیبی از آنها با استفاده از روش‌های خاصی انجام می‌گیرد. (۲).

پایدارترین ایزوتوپ توریم  $^{232}\text{Th}$  است که یک نشرکننده  $\alpha$  با نیمه عمر بسیار بالاست ( $y \cdot 10^10 \times 1/4$ ). توریم ایزوتوپ پایدار غیر رادیواکتیو ندارد. فراوانی توریم حدود سه برابر فراوانی اورانیم است. توریم طبیعی به صورت  $^{232}\text{Th}$  با فراوانی ۱۰۰ درصد و همراه با  $^{228}\text{Th}$  موجود می‌باشد. در تبدیل توریم مادر به سرب پایدار مجموعاً ده ایزوتوپ دیگر تولید می‌شوند. نیمه عمر دخترهای توریم کوتاه است و طولانی‌ترین آن متعلق به  $^{228}\text{Ra}$  است که ۶/۷ سال می‌باشد. با این حال اکتیویته ناشی از توریم سریعاً به تعادل می‌رسد و اولین تعادل در حدود ۳۶ روز یعنی پس از ده برابر نیمه عمر  $^{224}\text{Ra}$  که دختر تولید شده از  $^{228}\text{Th}$  است، برقرار می‌شود و سپس فعالیت کاهش می‌یابد. به دلیل اینکه واپاشی  $^{228}\text{Th}$  سریع تر از جایگزینی آن توسط واپاشی  $^{228}\text{Ac}$  می‌باشد حدود ۳ سال بعد از جداسازی فعالیت پائین تر از هر زمان دیگری به غیر از مرحله بعد از جداسازی است.

## روش آزمایشگاهی سنتز ژئولیت A

برای تولید ژئولیت NaA به فرمول شیمیایی  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]_{27}\text{H}_2\text{O}$  از ژئولیت کلینوپتیلولیت، معادله استوکیومتری زیر پیشنهاد شده است (۳).



به ۱۲۰ میلی لیتر سود ۲ نرمال موجود در یک ظرف پلی پروپیلن ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۷/۲۷۹۱ گرم سدیم آلومینات (محاسبه شده از روی ترکیب درصد کلینوپتیلولیت طبیعی سمنان) اضافه شد. برای حل شدن سدیم آلومینات در محلول هیدروکسید، مخلوط حاصل در آون چرخان چرخانده شد و سپس ۱۰/۰۰۰ گرم پودر کلینوپتیلولیت به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  در آون چرخان چرخانده شد. پس از خاتمه واکنش محصول صاف و با حدود یک لیتر آب دوبار تقطیر شسته شد تا pH محلول زیر صافی به حدود ۷-۸ رسید. نمونه حاصل به مدت ۳ ساعت در  $120^\circ\text{C}$  خشک شد و به منظور ثابت ماندن میزان آب در دیسکاتور حاوی آب نمک اشباع برای استفاده های بعدی نگهداری شد.

## بحث و نتیجه گیری

### تجزیه شیمیایی نمونه ها به روش XRF

نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه های زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت طبیعی سمنان و زئولیت A سنتز شده به روش XRF در جدول (۱) آورده شده است.

### ایزوترم های تبادل یون سریم

میزان تمایل زئولیت A نسبت به جذب کاتیون  $Ce^{3+}$  در برابر سدیم با رسم ایزوترم های تبادل یون بیان می شود. با بررسی منحنی های ایزوترم و محاسبه ثابت های ترمودینامیکی مربوط به واکنش تبادل یون اطلاعات جامعی حاصل می شود که توسط آن فرایند تبادل یون به خوبی قابل مطالعه بوده و از نظر کاربردی نیز حائز اهمیت می باشد.

. نمودارهای ایزوترم تبادل یون سریم درسه دمای ۲۵، ۵۰، ۷۰ °C و غلظت کل ۰/۰۱ نرمال در شکل (۱) نشان داده شده اند. افزایش دما باعث افزایش جزء وارد شده به زئولیت شده و انتخاب گری را افزایش می دهد. این پدیده به دلیل کاهش اندازه مؤثر کاتیون ها در اثر کاهش ضخامت لایه هیدراته اطراف آنها، تأمین انرژی فعال سازی واکنش تبادل یون و کاهش محدودیت نفوذ به قسمت های داخلی فاز جامد و انبساط نسبی کانال ها و حفرات و در مجموع افزایش ضریب نفوذ کاتیون می باشد. به کمک روابط و معادلات و استفاده از نرم افزارهای کامپیوتری، اطلاعات ترمودینامیکی شامل ثابت تعادل،  $K_a$ ، انرژی آزاد استاندارد ( $\Delta G$ ) و حداکثر مقدار تبادل ( $X_{max}$ ) که عبارت از نسبت اکی والان های کاتیون تبادل شده به ظرفیت تبادل کاتیونی می

باشد محاسبه شدند. با توجه به عدم وابستگی ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_a$ ) به غلظت و نیز خطی بودن  $\ln K_a$  بر حسب  $1/T$ ، با استفاده از شیب خط نمودار  $\ln K_a$  بر حسب  $1/T$ ،  $\Delta H$  و سپس مقدار عددی  $\Delta S$  واکنش تبادل یون محاسبه گردید.

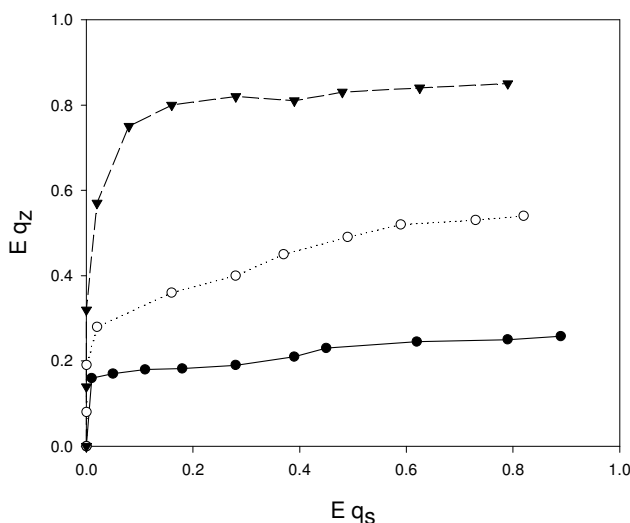
جدول (۱). ترکیب درصد کلینوپتیلولیت طبیعی سمنان و زئولیت A سنتز شده

درصد اجزاء	کلینوپتیلولیت سمنان	زئولیت A سنتز شده
SiO <sub>2</sub>	۶۷/۱ ± ۰/۲۰	۴۲/۳ ± ۰/۱۵
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۱/۷ ± ۰/۰۵	۲۶/۷ ± ۰/۱۳
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۵۱ ± ۰/۰۱	۱/۵ ± ۰/۰۲
CaO	۲/۶۴ ± ۰/۰۳	۱/۲۸ ± ۰/۰۴
MgO	۰/۷۴ ± ۰/۰۱	۰/۶۷ ± ۰/۰۱
Na <sub>2</sub> O	۱/۸۴ ± ۰/۰۲	۱۷/۰ ± ۰/۱۲
K <sub>2</sub> O	۱/۹۳ ± ۰/۰۳	۱/۱۵ ± ۰/۰۲
TiO <sub>2</sub>	۰/۲۱ ± ۰/۰۲	۰/۲۱ ± ۰/۰۱
L.O.I*	۱۲/۰۰ ± ۰/۰۸	۷/۷۴ ± ۰/۰۶
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴/۸۶	۱/۳۲

L. O. I = Loss On Ignition

مقدار مثبت آنتروپی، افزایش بی نظمی سیستم را در حین تعویض نشان می دهد که به دلیل ورود یون های سه ظرفیتی سریم به زئولیت و خروج سه یون تک ظرفیتی سدیم به ازای ورود یک یون سریم می باشد. آنتالپی مثبت نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش تعویض می باشد. بنابراین با افزایش دما، میزان تعویض افزایش

می یابد. در دو دمای ۲۵ و ۵۰°C،  $\Delta G^0$  مثبت نشانه غیرخودی بودن واکنش می باشد اما با افزایش دما تا ۷۰°C، شرایط تعویض مطلوب تر شده و  $\Delta G^0$  منفی خودی بودن واکنش را در این دما نشان می دهد. همان طور که انتظار می رفت با افزایش دما ثابت تعادل واکنش و نیز ماکزیمم جزء وارد شده به فاز زئولیت افزایش نشان می دهند.



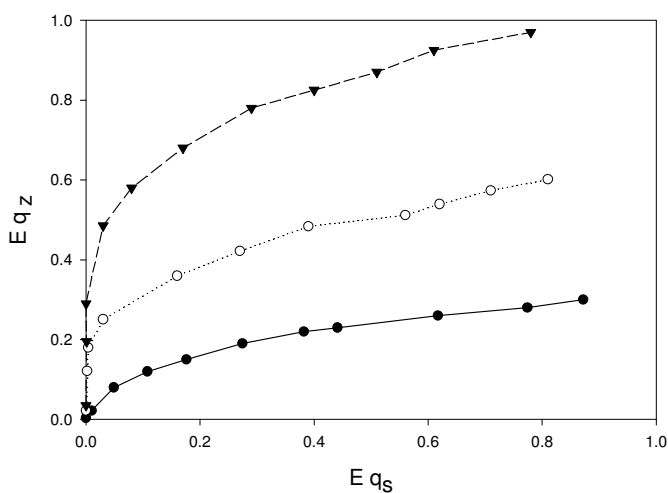
شکل (۱) ایزوترم های تبادل یون سریم در غلظت کل ۰/۰۱N در دماهای a. ۲۵، b. ۵۰°C، ۷۰°C، شرایط: ۲ g /

زئولیت در تماس با ۲۰ ml محلول، سرعت به هم زدن ۲۵۰ rpm زمان تماس، ۴۴ ساعت

### ایزوترم های تبادل یون توریم

ایزوترم های تبادل یون توریم نیز همانند یون سریم بررسی شدند که نتایج در شکل (۲) نشان داده شده است. افزایش دما می تواند باعث شکسته شدن کاتیون های حاصل از هیدرولیز شود و به این طریق جذب توریم توسط زئولیت را افزایش دهد.

با توجه به عدم وابستگی ثابت تعادل ترمودینامیکی ( $K_a$ ) به غلظت و نیز خطی بودن  $\ln K_a$  بر حسب  $1/T$ ، با استفاده از شیب خط نمودار  $\ln K_a$  بر حسب  $1/T$ ،  $\Delta H$  و سپس مقدار عددی  $\Delta S$  واکنش تبادل یون محاسبه گردیدند.



شکل (۲) ایزوترم های تبادل یون توریم در دماهای a: ۲۵، b: ۵۰، c: ۷۰ °C، شرایط: زمان تماس

۱۷ h، ۲ g / ژئولیت در تماس با ۲۰ ml محلول، سرعت به هم زدن ۲۵۰ rpm

خروج چهار کاتیون یک ظرفیتی سدیم به ازای ورود یک کاتیون چهار ظرفیتی توریم باعث افزایش بی‌نظمی سیستم می‌شود و آنتروپی‌های مثبت نیز تأیید کننده این نظریه هستند. بدیهی است که افزایش دما این بی‌نظمی را افزایش می‌دهد. مقدار آنتالپی مثبت نشان می‌دهد واکنش تعویض گرماگیر است. افزایش ثابت



تبادل و ماکزیمم جزء وارد شده به فاز زئولیت ( $X_{\max}$ ) همراه با افزایش دما نیز نشان می‌دهند که با افزایش دما شرایط تعویض مطلوب تر شود که خود مؤید گرماگیر بودن واکنش می باشد.  $\Delta G^0$  مثبت در دماهای ۲۵ و  $^{\circ}\text{C}$  و ۵۰ نشانه غیر خودی بودن واکنش است اما  $\Delta G^0$  منفی در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۷۰ نشانه خودی بودن واکنش تعویض می باشد.

[۱] Garcia, H.; Roth, H. D. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3947.

[۲] اسماعیلی؛ خراسانی آشنایی با فیزیک بهداشت، نشر نقطه ۱۳۷۷.

[۳] Sun, H. N. *US Pat. No.* 4401634, **Agu.** (1983)