

مقایسه کارایی زئولیت طبیعی و نانو سیلیکا برای تصفیه پساب هسته‌ای از یون استرانسیم

INC29-1193

زهرا شیر یکتا

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

**چکیده:**

یکی از مهم‌ترین مسائل ایمنی و چالش اصلی کشورهای دخیل در فناوری هسته‌ای یافتن راهی برای جلوگیری از پرتوزایی مواد پرتوزای موجود در پسمان‌های هسته‌ای است. یکی از این عنصر پرتوزا یون استرانسیم ۹۰ است. در کار حاضر ضمن بررسی خواص جذبی زئولیت طبیعی و نانو سیلیکا برای جذب یون استرانسیم به بهبود کارایی جاذب‌ها با استفاده از لیگاند باز شیف هیدروکسی بنزالدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان (L) پرداخته شد. نتایج حاصل نشان داد زئولیت طبیعی دارای خاصیت بهتری نسبت به نانوسیلیکا است و دارای اختلاف جذب تقریباً ۶۰٪ بوده اما با حضور لیگاند L در ساختار جاذب‌ها به‌طور قابل توجهی خاصیت جذبی نانو سیلیکا افزایش و در pH=۶ اختلاف جذبی آن‌ها تقریباً به ۱۰٪ کاهش می‌یابد. بررسی اثر زمان تماس و جرم جاذب نشان‌دهنده‌ی سینتیک سریع فرآیند جذب با استفاده از زئولیت طبیعی بوده و در مقابل مقدار گرم نانوسیلیکا تأثیر مؤثری در میزان جذب نداشته است.

**کلیدواژه‌ها:** استرانسیم، زئولیت طبیعی، نانو سیلیکا، لیگاند باز شیف

## Comparison of the efficiency of natural zeolite and nano silica for the treatment of nuclear waste from strontium ion

Zahra Shiri-Yekta

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P. O. Box: 11365-8486, Tehran-Iran

### Abstract:

One of the main challenge of the countries involved in nuclear technology is to find a way to prevent the radioactivity of radioactive materials in nuclear waste. One of these radioactive elements is strontium-90 ion. In the present work, while investigation of the absorption properties of natural zeolite and nano silica for the absorption of strontium ions, the efficiency of the absorbents was improved by using the hydroxybenzaldehyde propyltriethoxysilane (L) Schiff base ligand. The results showed that natural zeolite has better properties than nano silica and has an absorption difference of almost 60%, but with the presence of ligand L in the structure of the absorbents, the absorption properties of nano silica significantly increase and at pH = 6, their absorption difference decreases to almost 10%. Investigation of the effect of contact time and absorbent mass shows the absorption process using natural zeolite is fast, and in return to the amount of nano silica, did not have an effective effect on the absorption rate.

**Keywords:** Strontium, Natural zeolite, Nano silica, Schiff base ligand

## ۱. مقدمه

یکی از محصولات خطرناک پرتوزای تولیدشده در فعالیت‌های هسته‌ای که با توجه به نیمه‌عمر بالای آن نیاز به مدیریت دارد یون استرانسیم می‌باشد. استرانسیم دارای چندین ایزوتوپ است که یکی از ایزوتوپ‌های مهم آن،  $^{90}\text{Sr}$  است که محصولی از شکافت هسته‌ای و دارای نیمه‌عمر طولانی حدود ۳۰ سال است. به دلیل شباهت شیمیایی استرانسیم با کلسیم، بدن استرانسیم را جایگزین کلسیم می‌کند.  $^{90}\text{Sr}$  نسبتاً محرک بوده و می‌تواند به لایه‌های زیرین خاک و آب‌های زیرزمینی نفوذ کند [۱]؛ بنابراین یکی از محصولات خطرناک پرتوزا بشمار می‌رود و نیازمند حذف و جداسازی از پسماندهای هسته‌ای است. روش‌های متداول به‌منظور حذف مواد پرتوزا از پساب شامل جذب سطحی، رسوب‌شیمیایی، تبخیر، استخراج با حلال، فیلتراسیون، اسمز معکوس و فناوری‌های تبادل یونی است [۲-۵]. در میان آن‌ها، جذب سطحی به دلیل سادگی، مقرون‌به‌صرفه بودن و کارایی بالا در حذف یون‌های فلزی از آب و پساب‌های مختلف محبوبیت زیادی دارد. در سال‌های اخیر، این فناوری برای حذف بسیاری از مواد پرتوزا مانند توریم، اورانیم، سزیم، استرانسیم و ... از محلول‌های آبی موردتوجه محققان قرار گرفته است [۶، ۷].

ژئولیت‌ها سیلیکات‌های آلومینیومی هیدراته عناصر گروه IA و IIA مثل سدیم، پتاسیم، باریم، منیزیم و کلسیم هستند که دارای ساختار بلوری متخلخل هستند. این کاتیون‌ها متحرک بوده و توانایی ژئولیت‌ها برای تبادل کاتیونی را فراهم می‌کنند. ژئولیت‌ها ویژگی‌هایی همچون پایایی دمایی بالا، ظرفیت تبادل بالا و انتخاب پذیری دارند و بنابراین به میزان بالایی به‌عنوان تبادل کننده یونی غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. در ایران نیز ذخایر عظیمی از این سنگ معدنی شناسایی شده است و نیز با توجه به طبیعت ایران که پتانسیل مناسبی برای ژئولیت‌زائی داشته، منابع و ذخایر عظیمی در مناطق گوناگون وجود خواهد داشت. یوسان و همکارانش در سال ۲۰۱۱ مطالعه‌ای بر جذب یون استرانسیم از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت ژئولیت/PAN به‌عنوان یک جاذب کم‌هزینه انجام دادند. ویژگی جذب با تغییرات در پارامترهای غلظت استرانسیم، pH، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت [۸]. در سال ۲۰۱۷ هوانگ و همکارانش پتانسیل کامپوزیت مغناطیسی کلینوپتیلولیت/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  را برای حذف یون استرانسیم از محلول آبی مورد بررسی قرار دادند. داده‌های تجربی به‌خوبی با مدل لانگ‌مویر برازش شدند و پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب روی جاذب یک فرآیند خودبه‌خودی و گرماگیر بوده است [۹]. در سال ۲۰۲۰ عبداللهی و همکارانش جذب یون‌های سزیم و استرانسیم توسط ژئولیت طبیعی را با استفاده از روش طراحی آزمایش (CCD) مورد مطالعه قرار دادند. در شرایط بهینه داده‌های تجربی نیز به‌خوبی با مدل ایزوترم فرنرندلیچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق داشت [۱۰].

از طرفی استفاده از نانو ذرات نیز برای فرآیند جذب سطحی با توجه به دارا بودن نسبت مساحت سطح به حجم بالا دارای کارایی قابل توجهی است که می‌توان به نتایج ارزشمندی رسید [۱۱، ۱۲]. در این میان نانو ذرات  $\text{SiO}_2$  به دلیل غیر سمی بودن کاربرد بیشتری داشته است. در سال ۲۰۱۵ ژانگ و همکارانش از SBA-15 به‌عنوان جاذب برای جذب استرانسیم از محلول آبی در شرایط تجربی مختلف استفاده نمودند. نتایج نشان داد که جذب وابسته به pH بوده و در  $\text{pH}=6$  حداکثر میزان جذب برای یون استرانسیم است [۱۳]. در سال ۲۰۱۶ تو و همکارانش با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) حاصل از لجن صنعتی به بررسی جذب یون استرانسیم از آب دریا پرداختند و حداکثر ظرفیت جذب در دمای ۳۱۸ کلوین و  $\text{pH}=10.25$  گزارش شد [۱۴].

با توجه به اینکه تا به حال گزارشی مبنی بر مقایسه کارایی ژئولیت طبیعی و نانو سیلیکا برای جذب یون استرانسیم صورت نگرفته است، از این‌رو در این پروژه سعی شد برای به دست آوردن شرایط بهینه برای حداکثر میزان جذب یون استرانسیم، پارامترهایی مانند pH، زمان، جرم جاذب و ... بررسی و پتانسیل جذبی جاذب‌ها در فرآیند جذب مقایسه و در صورت نیاز کارایی آن‌ها با استفاده از لیگاند باز شیف بهبود داده شود.

## ۲. روش کار

### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کلیه واکنشگرهای شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت‌های Aldrich یا Merck تهیه شده‌اند. از استرانسیم نترات ۴ آبه با خلوص تجزیه‌ای ۶۰٪ جهت تهیه محلول فلزی استفاده و ژئولیت طبیعی منطقه سبزوار از شرکت افرندتوسکا تهیه گردید. تعیین غلظت عناصر با روش پلاسما کویل شده القایی Varian مدل Turbo AX150 Liberty و تنظیم pH با pH متر Metrohm827 انجام شده است.

### آماده‌سازی جاذب‌ها با لیگاند

برای اصلاح سطح ابتدا لیگاند باز شیف هیدروکسی بنزالدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان (L) از واکنش ۲-هیدروکسی بنزالدهید با آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در حلال متانول مطابق با روش گزارش شده [۱۵] با بازده ۸۰٪ تهیه و شناسایی شد. سپس مقداری از نانو سیلیکا به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و ژئولیت در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. سپس ۵ گرم از جاذب‌ها با ۱/۲ گرم از لیگاند سنتز شده در ۵۰ میلی‌لیتر حلال تولون به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. بعد از صاف کردن محلول، محصول حاصل در دمای اتاق خشک گردید. طیف IR ژئولیت و نانو سیلیکای اصلاح شده با این لیگاند که دارای پیک جذب در ناحیه  $1600$  و  $1647$  (مربوط به گروه C=N بازشیف) و پیک جذب در محدوده  $3700-3200$  و  $2935$  (مربوط به گروه هیدروکسیل بازشیف) که به ترتیب برای جاذب‌های ژئولیت طبیعی و نانو سیلیکا است، تأییدکننده حضور لیگاند در ساختار جاذب‌ها بود [۱۶].

### روش انجام آزمایش

ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر از محلول یون فلزی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر که با سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید (هر دو ۰/۱ مولار) pH آن تنظیم شده بود تهیه، سپس ۲۰ میلی‌لیتر از این محلول همراه با مقدار مشخصی از جاذب در ظروف پلاستیکی درب‌دار مخلوط گردیده و به‌وسیله شیکر (با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه) به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شدند. پس از این مدت، دو فاز با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی و سپس غلظت فلز در فاز آبی با ICP اندازه‌گیری و درصد جذب توسط جاذب از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\% \text{Adsorption} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$  غلظت تعادلی فلز برحسب میلی‌گرم بر لیتر،  $C_f$  غلظت اولیه‌ی آن برحسب میلی‌گرم بر لیتر است.

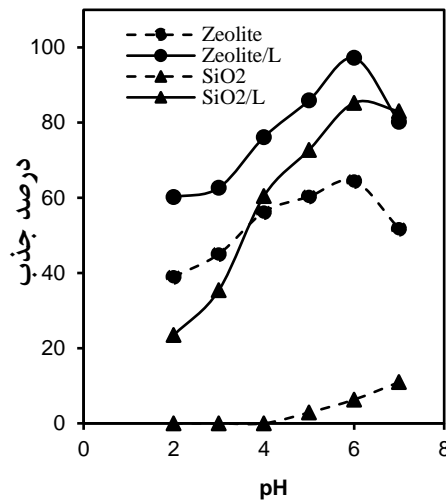
## ۳. نتایج و بحث

### بررسی اثر pH

یکی از عوامل تعیین‌کننده در میزان قابلیت جذب سطحی، pH است. به این منظور، ۲۰ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی استرانسیم در گستره pH=۲-۷ با ۰/۰۵ گرم از جاذب برای مدت‌زمان ۶۰ دقیقه در تماس قرار داده شدند. سپس بازده جذب یون فلزی با استفاده از دستگاه ICP و رابطه ۱ محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، مقایسه فرآیند جذب دو جاذب نشان می‌دهد میزان جذب بر روی نانو سیلیکا در pH های اسیدی تقریباً صفر بوده و در pH های بالا میزان جذب بسیار ناچیز دیده شده است؛ اما ژئولیت طبیعی توانایی بهتری برای جذب یون استرانسیم داشته و در pH=۶ تقریباً ۶۵ درصد جذب از خود نشان داده است. برای هر دو جاذب، در pH های پایین به دلیل افزایش اسیدیته، غلظت یون  $H^+$  افزایش یافته و با یون فلزی مورد مطالعه رقابت می‌کند. با افزایش pH میزان یون  $H^+$  در محیط کاهش می‌یابد که این باعث افزایش میزان جذب خواهد شد. در pH=۷ نیز به دلیل تشکیل هیدروکسید فلزی مقدار جذب کاهش یافته است.

### بهبود خواص جذبی جاذب‌ها

بازهای شیف ترکیباتی هستند که به علت وجود اتم‌های دهنده الکترون در ساختارشان و توانایی در پذیرش یون‌های فلزی، به شکل گسترده‌ای در مطالعات مرتبط با کمپلکس شدن یون‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷]. در کار حاضر به کارگیری لیگاند باز شیف (L) به عنوان عامل کمپلکس کننده در سطح جاذب‌ها و بهبود شرایط جذب نسبت به یون استرانسیم مورد مطالعه قرار گرفت. با اصلاح سطح نانو سیلیکا با باز شیف سنتز شده میزان جذب یون فلزی به طور قابل توجهی افزایش یافت به طوری که میزان جذب آن نسبت به نانو سیلیکای اصلاح نشده در  $pH=6$  به میزان ۸۰ درصد و نسبت به زئولیت طبیعی به میزان ۲۰ درصد افزایش یافت. نکته قابل توجه افزایش قابل ملاحظه میزان جذب یون استرانسیم در  $pH$  های اسیدی نسبت به نانو سیلیکای اولیه است. برای ملاحظه تأثیر حضور لیگاند L در توانایی زئولیت طبیعی، اصلاح سطح زئولیت نیز انجام و کارایی آن برای جذب یون استرانسیم بررسی شد. نتایج حاصل نشان دهنده‌ی افزایش ۳۵ درصدی میزان جذب در  $pH=6$  است. در آزمایشات بعدی جاذب‌های اصلاح شده با لیگاند L در  $pH=6$  مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۱. بررسی اثر  $pH$  در جذب یون استرانسیم با استفاده از جاذب‌های نانو سیلیکا و زئولیت طبیعی (اصلاح نشده و اصلاح شده با لیگاند L).

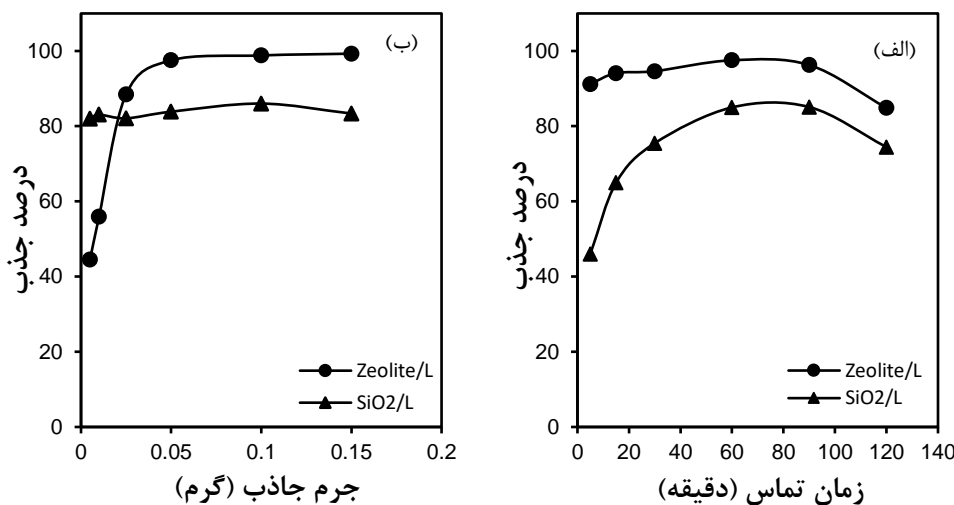
## بررسی زمان تماس

وابستگی جذب یون استرانسیم به زمان تماس با جاذب‌ها بین ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل ۲ (الف) نشان داد زئولیت دارای سینتیک جذب سریع‌تری نسبت به نانو سیلیکا است. برای هر دو جاذب با افزایش زمان تماس، مقدار جذب افزایش یافته و با گذشت زمان، پس از ۶۰ دقیقه مقدار جذب ثابت می‌شود. افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر مواد جذب شونده با جاذب، باعث افزایش مقدار جذب می‌شود؛ اما در زمان‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن جاذب از یون استرانسیم مقداری از یون استرانسیم به محلول آبی برگشته و میزان جذب کاهش می‌یابد؛ بنابراین ادامه آزمایش‌ها در زمان ۶۰ دقیقه انجام شد.

## بررسی اثر مقدار جاذب

بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون نیز به دلیل بیشتر شدن سطح تماس و امکان قرار گرفتن یون‌های بیشتر بر سطح جاذب نیز افزایش خواهد یافت. برای بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب،  $0.05-0.15$  گرم از جاذب‌های اصلاح شده با محلول شامل یون استرانسیم مخلوط گردید و پس از ۶۰ دقیقه هم زدن، غلظت یون‌های محلول قبل و بعد از جذب اندازه‌گیری و بازده جذب محاسبه شد (شکل ۲ ب). همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود، برای جاذب نانو سیلیکای اصلاح شده یون استرانسیم در مقادیر کمتری از جاذب نیز مقدار جذب بالایی از خود نشان می‌دهد به طوری که می‌توان گفت افزایش جرم جاذب تأثیر زیادی در افزایش میزان جذب ندارد؛ اما برای جاذب زئولیت اصلاح شده تأثیر جرم جاذب مشهودتر و با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب افزایش می‌یابد

و کار آبی جذب بالا می‌رود تا این‌که برای مقادیر بیش از ۰/۰۵ گرم با توجه به تکمیل شدن ظرفیت جذب، میزان جذب تقریباً ثابت می‌ماند.



شکل ۲. بررسی اثر زمان تماس (الف) و اثر جرم جاذب (ب) در جذب یون استرانسیم با استفاده از جاذب‌های اصلاح‌شده با لیگاند L.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پروژه نشان داده شد که نانو سیلیکا به‌تنهایی قابلیت جذب یون استرانسیم از محلول آبی را ندارد اما در مقابل زئولیت طبیعی با اختلاف ۶۰ درصد توانایی بیشتری در جذب یون استرانسیم می‌تواند داشته باشد. بهبود خاصیت جذبی نانو سیلیکا در مقایسه با زئولیت طبیعی، با اضافه شدن لیگاند باز شیف L در سطح جاذب‌ها نشان‌دهنده تأثیرگذاری چشمگیر لیگاند در خاصیت جذبی نانو سیلیکا بود به‌طوری‌که اختلاف جذبی آن‌ها با حضور لیگاند L در ساختارشان تقریباً از ۶۰٪ به ۱۰٪ در pH=۶ کاهش یافت. نکته قابل توجه افزایش قابل ملاحظه میزان جذب یون استرانسیم در pH های اسیدی بود. بررسی سینتیک جذب و اثر جرم جاذب نشان داد زئولیت اصلاح‌شده دارای سینتیک سریع‌تری نسبت به نانو سیلیکای اصلاح‌شده دارد و در مقابل میزان جرم نانو سیلیکا در میزان جذب یون استرانسیم تأثیر مؤثری نداشته و با مقادیر کمتر جاذب نیز جذب صورت می‌گیرد؛ بنابراین با توجه به اینکه نانو سیلیکا برتری خاصی نسبت به زئولیت طبیعی در جذب یون استرانسیم نداشت اما نشان داده شد حضور لیگاند L در سطح نانو سیلیکا می‌تواند آن را تبدیل به جاذب مناسب برای جذب یون استرانسیم از پساب‌های هسته‌ای نماید.

#### ۵. مراجع

1. D. Chakraborty, S. Maji, A. Bandyopadhyay and S. Basu, *Bioresource Technology*, 98, 2949 (2007).
2. M. F. Cheira, A. S. Orabi, B. M. Atia, S. M. Hassan, *Journal of Solution Chemistry*, 47, 611 (2018).
3. Z. Zhu, Y. Pranolo, C. Y. Cheng, *Separation Science and Technology*, 48, 1402 (2013).
4. K. L. Ang, D. Li, A. N. Nikoloski, *Anionic and cationic resins. Hydrometallurgy*, 174, 147 (2017).
5. E. H. Borai, I. M. Ahmed, A. M. Shahr El-Din, M. S. Abd El-Ghany, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 316, 443 (2018).
6. A. Nilchi, S. Rasouli Garmarodi, T. Shariati Dehaghan, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 60, 15 (2012)
7. A. Nilchi, Z. Shiri-Yekta, R. Faeghi, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (In Persian)*, 37, 63 (2018).

8. S. Yusan, S. Erenturk, World Journal of Nuclear Science and Technology, 1, 6 (2011).
9. Y. Huang, W. Wang, Q. Feng, F. Dong, Journal of Saudi Chemical Society, 21, 58 (2017).
10. T. Abdollahi, J. Towfighi, H. Rezaei-Vahidian, Environmental Technology & Innovation, 17, 100592 (2020).
11. H. Aghayan, R. Yavari, H. Ghasemi Mobtaker, T. Yousefi, Journal of Nuclear Science and Technology (In Persian), 88, 72 (2019).
12. P. Manouchehri, S.A. Milani, H. Abolghasemi Journal of Nuclear Science and Technology (In Persian), 95, 57 (2021).
13. N. Zhang, S. Liu, L. Jiang, M. Luo, C. Chi, J. Ma, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 303, 1671 (2015).
14. Y. Z. Tu, C. F. You, Z. Zhang, Y. Duan, J. Fu, D. Xu, Water, 8, 357 (2016).
15. S. nan, H. Tel, Y. Alta, Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 267, 615 (2006).
16. M. Ghorbanloo, H. H. Monfared, C. Janiak, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 345, 12 (2011).
17. Z. Shiri-Yekta, M. R Yaftian, A. Nilchi, Korean Journal of Chemical Engineering, 30, 1644 (2013).