



Short Paper
مقاله کوتاه

بررسی عملکرد جاذب ورمیکولیت برای حذف سزیوم از پسمان مایع پرتوزا حاصل از رآکتور تحقیقاتی تهران

حسین ابوالقاسمی^۱، محمد رستم‌نژاد^۲، سعید مؤمن‌زاده^۱، نوشین حدادی^{۱*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲- شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: در این کار پژوهشی، توان ورمیکولیت تولید شده در ایران به عنوان یک جاذب طبیعی، برای حذف سزیوم (^{137}Cs) از پسمان‌های مایع پرتوزا حاصل از رآکتور تحقیقاتی تهران مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است. آزمایش‌ها در دو سیستم ناپیوسته و پیوسته انجام شده‌اند. هدف از انجام دادن آنها، بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب سزیوم به وسیله ورمیکولیت می‌باشد. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از: زمان اقامت (برای آزمایش‌های انجام شده در سیستم ناپیوسته)، pH محلول، دما و سرعت عبور جریان (برای سیستم ستونی). نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهند که بیشترین میزان جذب سزیوم در محلول‌های بازی ($0.01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$) در دمای 60°C و با در نظر گرفتن ۲۴ ساعت زمان تماس، برای ۱ گرم ورمیکولیت در ۱۰۰ ml از پسمان مایع پرتوزا رخ می‌دهد. در پایان با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های پیوسته نمودار شکست این فرایند جذب رسم شده است. انتظار می‌رود که نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در رسیدن به روشی کارآمد و ارزان برای آزمایش پسمان‌های مایع پرتوزا مؤثر باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، رادیوسزیوم (^{137}Cs)، ورمیکولیت، پسماندهای پرتوزا

Application of Natural Vermiculite for Cesium Removal from Radioactive Aqueous Waste

H. Abolghasemi¹, M. Rostamnejhad², S. Momenzade², N. Hadadi^{1*}

1- Chemical Engineering Department, University Tehran, P.O. Box: 11365-4563, Tehran – Iran

2- Nuclear Wast Management Company, AEOL, P.O. Box: 11365-8486, Tehran-Iran

Abstract: The adsorption behavior of natural vermiculite for cesium (^{137}Cs), in radioactive aqueous waste, has been investigated. Our experiments, aimed at the study of the effect of some parameters such as residential time (for batch equilibrium), pH, temperature, and flow rate (for column tests) on the efficiency of adsorption operation. The adsorption experiments were performed using both static batch equilibration and flow-through tests. The maximum adsorption was observed in alkaline condition ($0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution), using 1gr of adsorbent for 100ml of radioactive liquid waste at 60°C , in 24h of residential time for a batch experiment. Finally, with the result of the column experiments, the breakthrough isotherm has been drawn. The present work deals with a series of experiments to assess the potential of vermiculite for the removal of radio cesium from radioactive aqueous waste. The results of these investigations are expected to be valuable, in order to reach at a higher degree of radioactive waste decontamination.

Keywords: Adsorption, Radio Cesium (^{137}Cs), Vermiculite, Radioactive Wastes

*email: noushin.hadadi@gmail.com



۱- مقدمه

^{137}Cs یکی از رادیویزوتوپ‌های عنصر سزیوم است که از شکافت اورانیوم و پلوتونیوم حاصل می‌شود. این عنصر دارای نیمه عمر نسبتاً طولانی (۳۰ سال) است، در نتیجه ممکن است به جهت داشتن اشعه زیان‌آور مشکلات عمده زیست محیطی ایجاد کند؛ بنابراین حذف آن از پسمان‌های مایع دارای اهمیت زیاد است و بررسی‌های بسیاری بر روی روش‌های مختلف جذب آن صورت گرفته است [۱، ۲ و ۳].

نقش خاک‌های معدنی به عنوان جاذب‌های طبیعی برای حذف سزیوم مورد توجه بسیار بوده است و اولین بار استفاده از جاذب‌های طبیعی برای آمایش پسمان‌های مایع پرتوزا در اوایل سال ۱۹۶۰ توسط Tamura & Jaco کشف شد و پس از آن آزمایش‌های گسترده‌ای در این زمینه به عمل آمد Sawhney (۱۹۶۷)، به ویژه به مطالعه فرایند حذف سزیوم به وسیله برخی از جاذب‌های طبیعی مانند ایلیت، مونولیت، بیوتیت و ورمیکولیت پرداخت و تأثیر ساختار لایه‌ای این مواد را در حذف سزیوم و میزان ظرفیت تبادل یونی و مقایسه کارایی آنها بررسی کرد. نتایج بررسی‌های وی نشان می‌دهند که در این میان ورمیکولیت دارای توان قابل ملاحظه‌ای برای حذف سزیوم است [۴].

آلومینو سیلیکات‌ها مانند ورمیکولیت، مونولیت و ... به دلیل ساختار بلوری ورقه‌ای و حضور کاتیون‌های تبادل‌گر در ساختارشان، از ظرفیت تبادل یونی و جذب فیزیکی و شیمیایی بالایی برخوردار می‌باشند. این ویژگی‌ها به همراه داشتن سطح ویژه بالا، موارد استفاده‌های بسیاری از این مواد، را به عنوان جاذب‌های طبیعی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی در سال‌های اخیر به همراه داشته است [۵ و ۶].

در مطالعات و آزمایش‌های حاضر، به ویژه به بررسی فرایند جذب سزیوم از پسمان مایع پرتوزا به وسیله جاذب ورمیکولیت (به دست آمده از معادن املش، واقع در استان گیلان) پرداخته شده و پارامترهای عملیاتی مؤثر بر این فرایند، بهینه‌سازی می‌شوند. برای بهینه‌سازی شرایط، دما، pH و زمان اقامت، از آزمایش‌های ناپیوسته^(۱) و برای بررسی تأثیر سرعت عبور جریان بر میزان جذب سزیوم و رسم نمودار شکست^(۲) این فرایند جذب، از سیستم پیوسته^(۳) (ستونی) استفاده شده است.

۲- مواد و روشها

۲-۱ نمونه ورمیکولیت

ورمیکولیت مصرفی در این آزمایش‌ها توسط شرکت گیلان میکا، تهیه شده که از معادن املش در استان گیلان بدست آمده است. آنالیز شیمیایی این نمونه ورمیکولیت که با استفاده از روش XRF انجام گرفته در جدول ۱ مندرج است. میزان آب موجود در لایه‌های ورمیکولیت، با تبخیر کامل آب حجم مشخصی از نمونه و محاسبه اختلاف وزن آن قبل و بعد از تبخیر آب بدست آمده است. برای خارج‌سازی گرد و غبار موجود در لایه‌های نمونه ورمیکولیت قبل از استفاده، آن را کاملاً با آب مقطر شستشو داده سپس در دمای 70°C در خشک‌کن آزمایشگاهی تا رسیدن به وزن اولیه آن خشک کرده‌ایم.

۲-۲ پسمان مایع پرتوزا

محلول مورد استفاده در خوراک این آزمایش‌ها از پسمان مایع حاصل از رآکتور تحقیقاتی تهران می‌باشد. مشخصات این نمونه پسمان در جدول‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. مشخصات پسمان قبل

جدول ۱- آنالیز شیمیایی ورمیکولیت مصرفی.

OXIDES	%W
SiO ₂	34.04
Al ₂ O ₃	17.85
Fe ₂ O ₃	10.97
TiO ₂	6.63
MgO	14.99
CaO	N.D.
K ₂ O	6.17
Na ₂ O	0.36
H ₂ O	8.75
TOTAL	99.67

جدول ۲- مشخصات محلول پسمان مصرفی برای آزمایش‌های ناپیوسته.

Radionuclids	Activity(Bq/100ml)
Cr-51	50.43
Mn-54	5.025
Ru-103	6.734
Sb-124	1035.24
Sb-125	47.25
I-131	17.72
Cs-137	57.97
TOTAL	1498.2



جدول ۳- مشخصات محلول پسمان مصرفی برای آزمایش‌های پیوسته (ستونی).

Radionuclids	Activity(Bq/100ml)
Cr-51	36.43
Ru-103	6.734
Sb-124	583.5
Sb-125	24.25
I-131	28.4
Cs-137	37.5
TOTAL	716.814

و بعد از آمایش توسط ورمیکولیت، با استفاده از دتکتور HPGE به مدت ۵۰۰۰ ثانیه در آزمایشگاه آنالیز شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران اندازه‌گیری شده است.

۳-۲ آزمایش‌ها

۳-۲-۱ آزمایش‌های ناپیوسته

در این دسته از آزمایش‌ها ۱ گرم جاذب در مجاورت ۱۰۰ ml محلول پسمان در شرایط عملیاتی مختلف (مدت اقامت، دما و pH) در یک بهمزن^(۴) آزمایشگاهی قرار گرفت. سپس با اندازه‌گیری میزان آکتیویته سزیوم در محلول حاصل و داشتن میزان آکتیویته پسمان اولیه، میزان آکتیویته حذف شده به این ترتیب بیان می‌شود:

$$\text{درصد اکتیویته حذف شده} = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \times 100$$

که در آن:

A_0 آکتیویته محلول قبل از تماس با جاذب

A_e آکتیویته محلول پس از مجاورت با ورمیکولیت.
($\text{Bq} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$)

تمام آزمایش‌ها برای رسیدن به دقت بالاتر در نتایج حاصل، در دو نوبت مستقل از هم انجام گرفته‌اند.

۳-۲-۲ آزمایش‌های ستون

از یک ستون شیشه‌ای با قطر ۱۰ cm و ارتفاع ۲۵ cm، حاوی ۳ گرم ورمیکولیت برای آزمایش‌ها در سیستم ستونی استفاده شده است. خوراک پسمان ورودی به وسیله یک پمپ پرستالیک از پایین ستون به بالا هدایت شده و آکتیویته محلول خروجی از بالای ستون اندازه‌گیری سپس با آکتیویته اولیه محلول مقایسه شده است.

۳- یافته‌ها و بحث

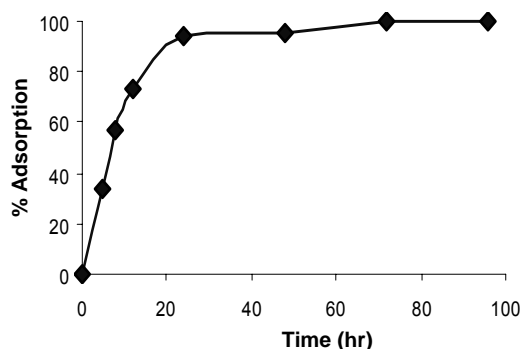
۳-۱ نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

۳-۱-۱ اثر زمان اقامت

تغییرات میزان درصد سزیوم جذب شده به صورت تابعی از زمان اقامت با استفاده از ۱۰۰ ml از محلول پسمان و یک گرم جاذب ورمیکولیت بررسی و نتایج در شکل ۱ ارائه شده است. این آزمایش‌ها در مدت‌های اقامت ۵ تا ۹۶ ساعت انجام گرفته‌اند و نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که بازدهی فرایند جذب با افزایش مدت اقامت افزایش می‌یابد. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود مدت تماس ۲۴ ساعت، مدت بهینه برای انجام آزمایش است زیرا با افزایش مدت اقامت به بیش از ۲۴ ساعت، افزایش قابل توجهی در بازدهی فرایند جذب دیده نمی‌شود.

۳-۱-۲ اثر pH

درصد جذب سزیوم از محلول پسمان توسط ورمیکولیت، وابسته به pH محلول می‌باشد، زیرا این پارامتر بر درصد سطوح فعال جاذب و بازده فرایند تبادل یونی آن تأثیرگذار است [۶]. توانایی جذب رادیوسزیوم به وسیله ورمیکولیت در ۱۰۰ ml محلول با pHهای مختلف در محدوده ۳ تا ۱۱ با مدت اقامت ۲۴ ساعت مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج به دست آمده در شکل ۲ خلاصه شده‌اند. در محدوده pH اسیدی، به دلیل رقابت یون H^+ با یون سزیوم، میزان جذب سزیوم پایین است و به تدریج با افزایش pH و کاهش غلظت H^+ درصد جذب سزیوم افزایش می‌یابد و بیشترین میزان جذب در $\text{pH} = 9$ رخ می‌دهد. پس از آن با افزایش pH روند کاهشی در میزان جذب رادیوسزیوم مشاهده می‌شود که دلیل این کاهش را می‌توان تغییر ساختار جاذب در pHهای بالاتر دانست.



شکل ۱- تأثیر زمان تماس میان جاذب و محلول بر درصد حذف سزیوم.

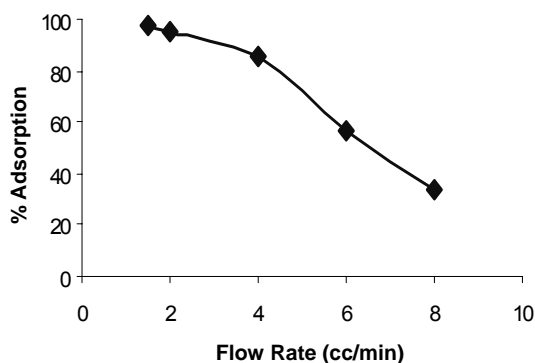


۳-۱-۱۳ اثر دما

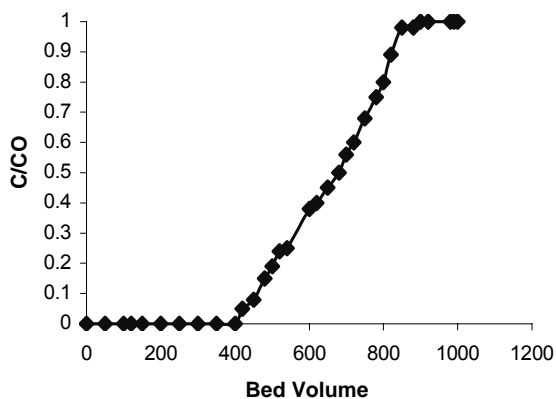
پسمان از ستون جذب عبور داده شده است. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که افزایش دبی جریان خوراک ورودی منجر به کاهش میزان جذب رادیوسزیوم می‌شود که توجیه این پدیده کم شدن مدت تماس میان جاذب و محلول پسمان و در نتیجه کاهش بازدهی جذب می‌باشد.

۳-۲-۲ رسم نمودار شکست

در پایان برای بررسی عملکرد ورمیکولیت در حذف سزیوم از محلول پسمان پرتوزا، آزمایش‌های مربوط به رسم نمودار شکست در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش‌های قبل ($pH=9$) و سرعت عبور جریان $(1/5 ml/min)$ در سیستم ستونی انجام گرفته و نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. این نمودار چگونگی تغییرات غلظت سزیوم در محلول پسمان عبور کرده از ستون را به صورت تابعی از حجم بستر^(۵) نشان می‌دهد:
حجم جاذب / حجم محلول = حجم بستر



شکل ۴- اثر دبی جریان خوراک ورودی بر درصد حذف سزیوم.



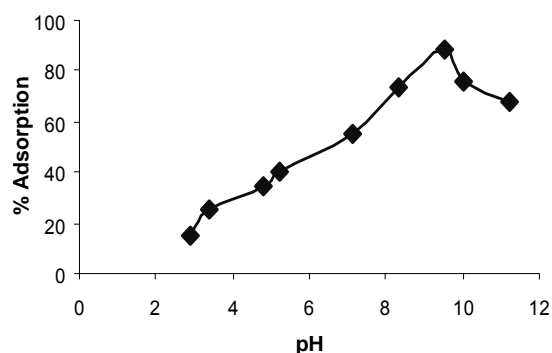
شکل ۵- نمودار شکست فرایند جذب سزیوم به وسیله ورمیکولیت.

آزمایش‌های مربوط به بررسی اثر دما بر فرایند جذب رادیوسزیوم به وسیله ورمیکولیت تحت شرایط بهینه به دست آمده از دو آزمایش قبل (زمان تماس ۲۴ ساعت و $pH=9$) در محدوده دمایی ۲۹۳ تا ۵۳۵ کلونین گرفته‌اند و نتایج بدست آمده در شکل ۳ مشاهده می‌شود. با افزایش دما، روند افزایشی در میزان جذب سزیوم به وسیله جاذب مشاهده می‌شود که دلیل این افزایش را می‌توان افزایش سرعت نفوذ یون‌های سزیوم از توده محلول به حفره‌های جاذب دانست.

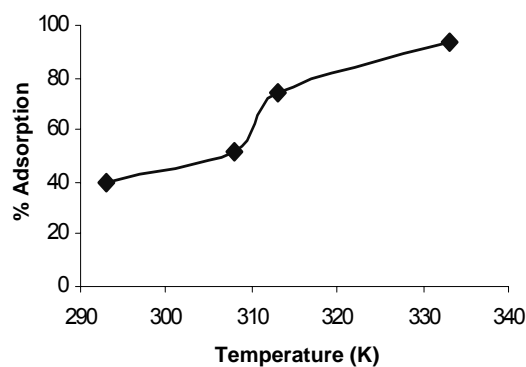
۳-۲-۲ نتایج حاصل از آزمایش‌های پیوسته (ستونی)

۳-۲-۱ اثر سرعت عبور جریان

برای مطالعه اثر سرعت عبور جریان خوراک ورودی بر میزان حذف رادیوسزیوم از محلول پسمان، از یک سیستم ستونی با مشخصات ذکر شده استفاده شد. محدوده تغییرات سرعت جریان $1/5$ تا $8 ml/min$ می‌باشد و برای هر دبی یک لیتر محلول



شکل ۲- تأثیر pH محلول بر درصد حذف سزیوم.



شکل ۳- تأثیر دما بر درصد حذف سزیوم.



۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش توان جذب ورمیکولیت برای حذف سزیوم از پسمان مایع پرتوزا مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. در مراحل بهینه‌سازی جذب مشخص شد که توان جذب ورمیکولیت در pHهای قلیایی افزایش یافته و در محیط‌های اسیدی بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و در $pH=9$ بیشترین مقدار جذب حاصل می‌شود. میزان جذب سزیوم با افزایش مدت تماس میان ورمیکولیت و محلول پسمان افزایش می‌یابد. با افزایش دما از ۲۹۳ تا ۵۳۵ کلوین، درصد جذب از ۴۰ تا ۸۰ درصد افزایش می‌یابد. بنابراین با اعمال شرایط به دست آمده از این آزمایش‌ها می‌توان به بازدهی بالایی در فرایند جذب رادیوسزیوم به وسیله جاذب ورمیکولیت دست یافت.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Batch
- ۲- Break Trough
- ۳- Column
- ۴- Shaker
- ۵- Bed Volume

References:

1. J. Vejsada, D. Hradil, "Adsorption of cesium on Czech smectit-rich clays," Applied Clay Science. **30**, 53-66 (2005).
2. C.C.A. Sikalidies, "Caesium selectivity and fixation by vermiculite," Environmental Pollution. **52**, 67-69 (1988).
3. Maria G.da Fonseca, michelle M.de Oliveria, "Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution," Colloid and Interface Science. **258**, 50-55 (2005).
4. M.C jimenze de haro, j.l. perez-rodriguez, "Effect of ultrasund on preparation of porous materials from vermiculite," Appled Clay Science. **30**, 11-20 (2005).
5. B.L. Sawhney, "Cesium sorption in relation to lattice spacing," Soil.Sci.Soc. **31**, 181-3 (2005).
6. Khalid, Sh. Ahmad, "Potentail of rice hunks for antimony removal," Applied Radiation and Isotope. **52**, 31-38 (2005).
7. Shuddhodan P. Mishra, "Biosorptive behaviour of rice hulls for Cs-134 from aqueous solutions: A radiotracer study," Applied Radiation and Isotope. **65**, 280-286 (2007).