

صلى الله عليه وسلم

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی (گرایش شیمی معدنی)

جداسازی رادیو نوکلیدها از پساب هسته‌ای با استفاده از پلی اکسو متال‌های  
فلز مختلط ککین مانند به عنوان مبادله‌گر یونی معدنی

اساتید راهنما :

دکتر فرخزاد محمدی زنوز - دکتر سید جواد احمدی

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۵

توسط :

سیما عطار نصرتی

کمیته اطلاع‌رسانی  
توسعه و آموزش

آذر ۱۳۸۶

۱۰۲۶۷۵

بسم الله الرحمن الرحيم

جداسازی رادیو نوکلیدها از پساب هسته‌ای با استفاده از پلی اکسو متال‌های  
فلز مختلط کگین مانند به عنوان مبادله‌گر یونی معدنی

توسط:

سیما عطار نصرتی

پایان نامه

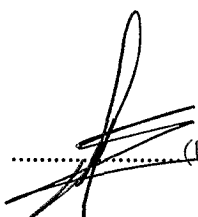
ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

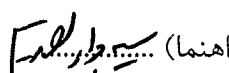
بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی


گرایش شیمی معدنی

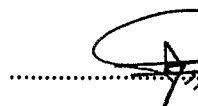
از دانشگاه علوم پایه دامغان


ارزیابی و تصویب توسط کمیته داوران با درجه: عالی (نمره: ۱۹/۹۲)

دکتر فرخزاد محمدی زنوز، استادیار دانشگاه علوم پایه دامغان (استاد راهنما).....  


دکتر سید جواد احمدی، استادیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای (استاد راهنما).....  


دکتر علیرضا خانچی، دانشیار پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای (استاد داور).....  


دکتر ربابه علیزاده، استادیار دانشگاه علوم پایه دامغان (استاد داور).....  


دکتر سید ناصر هاشمی، استادیار دانشگاه علوم پایه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی).....  


تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که وجود ارزشمندشان بزرگترین دلگرمی زندگی‌ام و حمایت‌های بی‌دریغشان

هموارکننده راه موفقیت‌م بوده و هست.

و

برادران عزیزم که همواره مشوق من در امر تحصیل بوده‌اند.

## تقدیر و تشکر:

ممد و سپاس پروردگار هستی را که به استعانت از او توفیق پیدا نمودم تا از اقیانوس بیکران علم و دانش توشه‌ای بگیرم. بر خود لازم می‌دانم به مصداق من لم یشکر المفلوق لم یشکر الخالق مراتب تشکر و قدردانی را نثار بزرگوارانی نمایم که مرا در این راه یاری نمودند.

در این راستا از اساتید راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر فرزاد ممدی زوز و جناب آقای دکتر سید جواد امدی که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام و در تمام مراحل پایان‌نامه صبورانه همراهی کرده و راهنمایی‌های ارزنده و بی‌شائبه ایشان پیوسته شامل حال من بوده است صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم.

مراتب امتنان خود را تقدیم به استاد ارجمند جناب آقای دکتر علیرضا فانی می‌دارم که بر من منت نهاده و زحمت ارزیابی این پایان‌نامه را به عهده گرفتند. همچنین از سرکار خانم دکتر ربابه علیزاده که به عنوان داور داخلی قبول زحمت کردند کمال تشکر را دارم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر ناصر هاشمی که به عنوان نماینده تمصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب حضور داشتند تشکر می‌نمایم.

نهایتاً از همکاری و مساعدت کلیه پرسنل محترم آزمایشگاه جابرابن میان سازمان انرژی اتمی ایران و تمامی دوستان و همکارانی که مرا در به انجام رساندن این پایان‌نامه یاری نمودند قدردانی نموده و برای این بزرگواران آرزوی بهروزی و توفیق روز افزون دارم.

نام خانوادگی: عطار نصرتی

نام: سیما

عنوان پایان نامه:

جداسازی رادیو نوکلیدها از پساب هسته‌ای با استفاده از پلی اکسو متال‌های فلز مختلط کگین مانند به عنوان مبادله گر یونی معدنی.

اساتید راهنما: دکتر فرخزاد محمدی زنوز - دکتر سید جواد احمدی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی معدنی دانشکده: شیمی

دانشگاه: علوم پایه دامغان تاریخ فارغ التحصیلی: آذر ۸۶ تعداد صفحات: ۹۸

واژگان کلیدی: پلی اکسو متال، مبادله گر یونی معدنی، رادیونوکلید، پسمان هسته‌ای، زیرکونیوم مولیبدو و انادوسیلیکات.

### چکیده:

آلاینده‌های صنعتی تهدیدی جدی برای سلامتی موجودات زنده و محیط زیست محسوب می‌شوند. 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. اصولاً یک مبادله گر یونی دارای یون‌های نامحلولی است که قابلیت جابجایی با یون‌های دیگر موجود در محلول را دارند. بنابراین با استفاده از یک مبادله گر یونی که قادر به حذف یک یون مشخص در حضور یون‌های دیگر است، می‌توان یون‌های فلزات سنگین را از محلول پساب جدا کرد. تاکنون مبادله گرهای آلی و معدنی زیادی تهیه و بررسی شده‌اند، اما عموماً مبادله گرهای معدنی نسبت به گونه‌های آلی دارای امتیازات جالب توجهی هستند. پایداری حرارتی و تشعشعی بالا، که ارجحیت زیادی در فناوری هسته‌ای دارد، 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 مداخله گر، آنها را از این لحاظ ممتاز کرده‌است. در این پایان‌نامه به سنتز و شناسایی زیرکونیوم مولیبدو تنگستروانادو سیلیکات، که از خانواده هترو پلی اکسو متال‌های فلز مختلط کگین مانند است، پرداخته‌ایم همچنین خواص تبادل یونی آن را در حذف و جداسازی یونهای مضر موجود در محلول پسمان هسته‌ای مورد بررسی قرار داده‌ایم.

## فصل اول

## مقدمه

۱-۱ مقدمه‌ای بر مبادله گرها.....	۲
۲-۱ سابقه تحقیق.....	۳
۳-۱ تئوری فرایند تبادل یون.....	۶
۱-۳-۱ برهمکنش‌های شیمیایی و فیزیکی در فرایند تبادل یون.....	۸
۴-۱ مواد مبادله گر یونی معدنی.....	۱۰
۱-۴-۱ اکسیدهای آبدار.....	۱۱
۲-۴-۱ نمک‌های اسیدی فلزات چند ظرفیتی.....	۱۳
۳-۴-۱ آلومینوسیلیکات‌های مصنوعی.....	۱۵
۴-۴-۱ فروسیانیدهای نامحلول.....	۱۶
۵-۴-۱ نمک پلی‌اکسو متال‌ها.....	۱۸
۶-۴-۱ ترکیبات یونی دیگر.....	۲۴
۵-۱ پلی‌اکسو متال‌ها.....	۲۵
۱-۵-۱ مقدمه‌ای بر پلی‌اکسو متال‌ها.....	۲۵
۲-۵-۱ جنبه تاریخی.....	۲۶
۳-۵-۱ اصول ساختاری پلی‌اکسو متال‌ها.....	۲۷
۴-۵-۱ ایزو پلی‌اکسو متال‌ها.....	۲۹
۵-۵-۱ هترو پلی‌اکسو متال‌ها.....	۳۰

۳۲.....	۱-۵-۶ ساختار کامل هترو پلی آنیون ها
۳۲.....	۱-۶-۵-۱ ساختار ولز- داوسون
۳۳.....	۱-۶-۵-۲ ساختار اندرسون- اوانس
۳۴.....	۱-۶-۵-۳ ساختار آنیون پرایسلر
۳۵.....	۱-۶-۵-۴ ساختار کگین
۳۶.....	۱-۵-۷ ساختارهای ناقص هترو پلی آنیون ها
۳۶.....	۱-۷-۵-۱ گونه های تک حفره ای ساختار کگین
۳۷.....	۱-۷-۵-۲ گونه های سه حفره ای ساختار کگین
۳۸.....	۱-۵-۸ آنیون های کگین با اتم های الحاقی مختلط

## فصل دوم

### بخش تجربی

۴۳.....	۲-۱ دستگاه ها و تجهیزات
۴۴.....	۲-۲ معرف ها و مواد شیمیایی
۴۵.....	۲-۳ روش تهیه ترکیب سه حفره ای $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$
۴۵.....	۲-۴ روش تهیه ترکیب $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$
۴۶.....	۲-۵ روش تهیه ترکیب $(\text{MTVS}) \text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\text{H}_2\text{O}$
۴۶.....	۲-۶ روش تهیه زیر کونیوم مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات (ZMTVS)
۴۸.....	۲-۷ اجزای ترکیب مبادله گر
۴۹.....	۲-۸ ظرفیت تبادل کاتیونی (IEC)



۵۰.....	۹-۲ تعیین ضرایب تقسیم
۵۲.....	۱۰-۲ جداسازی $\text{Co}^{2+}$ از $\text{Ni}^{2+}$
۵۳.....	۱۱-۲ جداسازی $\text{Pb}^{2+}$ از $\text{Ni}^{2+}$
۵۴.....	۱۲-۲ جداسازی $\text{Hf}^{4+}$ از $\text{Zr}^{4+}$
۵۵.....	۱۳-۲ بررسی رفتار جذبی رادیوایزوتوپ‌ها
۵۶.....	۱۴-۲ شرایط آماده سازی نمونه‌ها برای فعالسازی
۵۷.....	۱۵-۲ اصول تجزیه به روش فعالسازی نوترونی
۶۱.....	۱۶-۲ دستگاه طیف سنجی گاما
۶۲.....	۱۷-۲ تعیین میزان رفع آلودگی پسمان هسته‌ای
۶۴.....	۱۸-۲ طیف مادون قرمز (IR)
۶۴.....	۱۹-۲ مطالعات ترموگراویمتری
۶۴.....	۲۰-۲ مطالعات ولتامتری چرخه‌ای (CV)
۶۴.....	۲۱-۲ بررسی مبادله کننده با روش پرتو X
۶۵.....	۲۲-۲ پایداری شیمیایی
۶۵.....	۲۳-۲ بررسی تخلخل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

## فصل سوم

### بحث و نتیجه گیری

۷۵.....	۱-۲ تهیه ترکیب $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
---------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------

۲-۳ طیف مادون قرمز.....	۷۶
۳-۳ مطالعات ترموگراویمتری.....	۷۹
۴-۳ بررسی الکتروشیمیایی ترکیب $SiW_9Mo_2V$ .....	۸۰
۵-۳ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD).....	۸۱
۶-۳ بررسی تخلخل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۸۲
۷-۳ پایداری شیمیایی.....	۸۲
۸-۳ سنتز مبادله گر یونی ZMTVS.....	۸۲
۹-۳ بررسی رفتار جذبی مبادله گر.....	۸۳
مراجع .....	۸۶

# فصل اول

مقدمه

## ۱-۱ مقدمه‌ای بر مبادله گر‌ها:

استفاده از راکتورهای شکافت هسته‌ای<sup>۱</sup> برای تولید انرژی، مقادیر قابل ملاحظه‌ای پسمان هسته‌ای را تقریباً در تمام فازهای چرخه سوخت هسته‌ای ایجاد می‌کند. طی شش دهه اخیر با استفاده از تکنیک‌های مختلف، جداسازی رادیونوکلیدهای مهم با طول عمر طولانی و مشتقات حاصل از پساب‌های زاید صورت گرفته است. یکی از تکنیک‌های فوق تبادلی<sup>۲</sup> است که موازی با تکنیک‌های دیگر (به‌طور مثال ته‌نشینی و جذب سطحی) با نتایج خوب به کار گرفته شد. بیشتر این مبادله گر‌های یونی مورد استفاده، رزین‌های آلی بودند اما همچنین مبادله گر‌های معدنی، به‌طور مثال زئولیت‌ها و برخی مواد سنتزی، در تصفیه پسمان‌های هسته‌ای پذیرفته شدند.

آیین‌نامه صریح اخیر آژانس بین‌المللی انرژی اتمی مبنی بر خروج فلزات سمی از محیط زیست، توجهات را روی مبادله گر‌های معدنی متمرکز کرده است، که عموماً دارای گزینش پذیری<sup>۳</sup> بسیار بهتری نسبت به رزین‌های آلی معمول برای رادیونوکلیدها هستند. گزینش پذیری بالا یکی از فاکتورهای کلیدی در مدیریت پسمانداری نیروگاه‌های هسته‌ای<sup>۴</sup> به شمار می‌رود، چون هسته‌های رادیواکتیو با مقادیر ناچیز در محلول‌های کمپلکس وجود دارند. به‌علاوه این محلول‌ها شامل مقادیر زیاد از یون‌های غیرفعال هستند که در حذف رادیونوکلیدها دخالت دارند. همچنین خواص فیزیکی بهتر، پایداری خوب در مقابل تجزیه در دماهای بالا و در حضور میدان‌های بالای تابش‌های یونیزه کننده، به عنوان یک امتیاز برای مبادله گر‌های یونی معدنی در مدیریت پسمانداری هسته‌ای مورد توجه قرار گرفته است.

- 
- 1- Fission reactors
  - 2- Ion exchange
  - 3- Selectivity
  - 4- Nuclear waste management

این تحقیق روی سنتز مواد مبادله‌گر یونی معدنی (از نوع پلی‌اکسومتال‌ها) برای دستیابی به جداسازی مطلوب رادیونوکلیدها از پسمان هسته‌ای و همچنین کاهش ورود آنها به محیط زیست، تمرکز دارد.

بعد از ذکر یک تاریخچه مختصر از مبادله‌گرهای یونی معدنی، مواد مبادله‌گر یونی مدرن معرفی می‌شوند و تئوری تبادل یون تا حدی که برای درک مفهوم تبادل یون موجود در این تحقیق نیاز است، ارائه می‌شود. همچنین ترکیبات خانواده پلی‌اکسومتال‌ها مورد بحث قرار می‌گیرند. در این پایان‌نامه روش سنتز و شناسایی ترکیب زیرکونیوم مولیبدو تنگستو وانادو سیلیکات برای اولین بار بیان شده، همچنین بررسی خواص تبادل یون آن به تفصیل بحث خواهد شد.

## ۱-۲ سابقه تحقیق:

تاریخچه مبادله‌گرهای یونی بطور قابل ملاحظه‌ای طولانی است. قدیمی‌ترین کاربرد مبادله‌گرهای یونی معدنی خالص سازی آب دریا بوسیله یک لایه شن است که بوسیله ارسطو در قرن چهارم قبل از میلاد کشف شد. اولین آزمایشات علمی با زئولیت چابازیت<sup>۱</sup> صورت گرفت که در اواسط قرن ۱۹ بوسیله تامسون<sup>۲</sup>، وی<sup>۳</sup> و ایچ هورن<sup>۴</sup> گزارش شد [۱]. به‌طور تصادفی کلینوپتیلولیت<sup>۵</sup>، یک ماده مشابه چابازیت نیز برای جداسازی Cs و Sr در نیروگاه بازفرآوری سوخت هسته‌ای سلافیلد<sup>۶</sup> استفاده شد [۲،۳].

- 
- 1- Chabazite
  - 2- Thompson
  - 3- Way
  - 4- Eichhorn
  - 5- Clinoptilolite
  - 6- Sellafield

پایداری شیمیایی و مکانیکی ضعیف و ظرفیت کم تبادل یونی مبادله گرهای یونی طبیعی اولیه منجر به پیشرفت و سنتز مبادله گرهای یونی آلی (رزین های آلی) در دهه ۱۹۳۰ شد. اما با شروع تکنولوژی هسته‌ای در دهه ۱۹۴۰ مبادله گرهای با پایداری حرارتی بالاتر ( $> 150^{\circ}\text{C}$ ) مورد نیاز بودند. نیازهای صنعت هسته‌ای، استفاده از مبادله گرهای یونی با گزینش پذیری بالا، پایداری در برابر تابش های یونیزه کننده و لزوماً دماهای بالا است، که اساس توسعه آینده مبادله گرهای یونی معدنی است.

از اواسط دهه ۱۹۶۰، پس از اینکه تکنیک های تجزیه ای مناسب به همراه اطلاعاتی از فرایندهای تبادل یون ایجاد شد، هزاران ماده معدنی با توجه اختصاصی به رابطه ساختار با خواص تبادل یون مواد، سنتز، شناسایی و برای بکار رفتن در تصفیه پساب هسته‌ای آزمایش شدند. همچنین مواد با پایداری شیمیایی بهتر از زئولیت ها از بین کانی های طبیعی جستجو شده و می شوند.

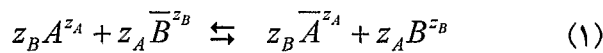
ثابت شده است که نمک های اسیدی اکسیدهای فلزی مانند فسفات ها، مولیبدات ها و آنتیمونات ها برتر از بسیاری رزین های آلی هستند و خواص مهم و سودمند لازم در جداسازی موثر یون ها از قبیل گزینش پذیری و ظرفیت بالا را دارند. هرچند اغلب این جاذب ها در طبیعت آمورف هستند و تعیین مکانسیم تبادل یون و خواص فیزیکی و شیمیایی آنها بسیار مشکل و محدود است، کشف یک فاز بلوری از زیر کونیوم فسفات در ۱۹۶۴ توضیح رفتار تبادل یون با روابط ساختاری در آن را امکان پذیر کرد [۵،۴]. افزایش اطلاعات در زمینه ساختارهای بلوری تعداد زیادی ترکیب معدنی، تحقیقات عمیق تر در مورد رابطه بین ساختار و خواص تبادل یون مشاهده شده یک ترکیب را ایجاب می کند، اگر چه ذاتاً هدف مطالعات مبادله گرهای یونی معدنی نظیر اکسیدهای آبدار، نمک های اسیدهای فلزات چند ظرفیتی و زئولیت ها، بررسی شایستگی آنها برای تصفیه محلول های پسمان هسته‌ای و

خالص سازی آب است، اکنون جستجو برای تولید مبادله گرهای یونی کارآمدتر باید صورت گیرد. به طور سنتی تولید مواد جدید و بررسی آنها برای رسیدن به شرایط مطلوب بوسیله روش آزمایش و خطا صورت می گرفت که این کار مستلزم تلاش تجربی و زمان بسیار زیاد است. با درک اصل گزینش پذیری در مبادله گرهای یونی معدنی، کنترل بهتر خواص مواد معدنی طی فرایند سنتز و در نتیجه آن خواص تبادل یونی آنها برای کاربردهای جداسازی بسیار انتخابی، تقریباً برای تمام شرایط مورد نظر می تواند صورت گیرد. به هر حال، چون اساس گزینش پذیری در این مواد هنوز به طور کافی شناخته نشده، این روش نیازمند تحقیقات بنیادی بیشتر با اکثر مبادله گرهای کریستالی شناخته شده است. با تغییر مختصر ترکیب یا ساختار سه بعدی آن، از میان تغییرات اصولی در متغیرهای سنتزی و جانیشینی کاتیون ساختاری، می توان مبادله گرهایی با خواص ایده آل ایجاد کرد. قبلاً با به کار بردن روش مشابه، یعنی جانیشینی های ساختاری در تیتانوسیلیکات های با منافذ ریز، موادی با خواص بهبود یافته ایجاد شده بود [۷،۶].

مبادله کننده های نمک های فلزات چهار ظرفیتی<sup>۱</sup> (TMA) که می توانند به هر دو حالت بلوری و آمورف باشند، در سال های اخیر موضوع مطالعات بسیاری بوده اند [۸۰-۱۳۳]. مبادله گرهای سنتزی بر پایه زیرکونیوم به علت خاصیت تبادل یونی فوق العاده خوب و برخی کاربردهای شیمیایی مهم در زمینه تبادل یونی، غشاء تبادل یون و الکتروشیمی حالت جامد توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند [۸۰-۹۹]. اثبات شده که نمک های هترو پلی اسید بر پایه  $\text{Sn(IV)}$ ،  $\text{Ti(IV)}$ ،  $\text{Zr(IV)}$ ،  $\text{Th(IV)}$ ، خواص بهتری را نسبت به نمک های ساده از خود نشان می دهند. گزینش پذیری می تواند با تغییر در ترکیب مواد بهبود یابد.

## ۱-۳ تئوری فرایند تبادل یون:

مبادله گرهای یونی عموماً جامدات نامحلول اند که دارای کاتیون‌ها یا آنیون‌های تعویض پذیر هستند. در یک فرایند تبادل یون مضاعف<sup>۱</sup>، جامد با کاتیون‌های قابل تعویض  $B^{z_B}$  با محلول حاوی کاتیون‌های  $A^{z_A}$  تماس داده شده و تبادل یون بصورت معادله (۱) صورت می‌گیرد:



در این معادله نمادهای بسته مربوط به یون‌ها در فاز جامد و  $z_B$  و  $z_A$  نمایانگر بار نسبی یون‌ها است. در مقابل جذب، تبادل یون یک فرآیند استوکیومتری است و هر یون خارج شده از مبادله گر با مقدار مساوی یون دیگر جابجا می‌شود تا بدینوسیله بار خنثی حفظ شود.

گزینش پذیری یک مبادله گر یونی با استفاده از روش‌های بسیار زیادی تعریف شده، اما تاکنون هیچ فرضیه محکمی برای آن ارائه نشده است، این فرضیه می‌تواند با گزینش پذیری که خاصیت ویژه هر مبادله گر است شروع شود ولی این تحت شرایط آزمایش دستخوش تغییر می‌شود.

گزینش پذیری، با در نظر گرفتن فاکتورهای مختلفی از قبیل نوع یون مبادله شونده، بار آن، مقدار و غلظت محلول احاطه کننده، اندازه گیری می‌شود. برای یک مبادله گر یونی مضاعف در واکنش بین یون‌های A و B، ضریب گزینش پذیری  $k_{A/B}$  می‌تواند از طریق معادله (۲) محاسبه شود:

$$k_{A/B} = \frac{[\bar{A}]^{z_B} [B]^{z_A}}{[A]^{z_B} [\bar{B}]^{z_A}} \quad (2)$$



که  $[\bar{A}]$  و  $[\bar{B}]$  مربوط به غلظت یون‌ها در مبادله‌گر و  $[A]$  و  $[B]$  غلظت‌ها در فاز محلول هستند. در حالت‌های خاص که  $A$  با مقادیر ناچیز وجود دارد ( $[A] \ll [B]$ ،  $[\bar{A}] \ll [\bar{B}]$ )، غلظت  $B$  در مبادله‌گر ( $[\bar{B}]$ ) عملاً ثابت بوده و برابر ظرفیت تبادل یون  $Q$  مبادله‌گر می‌باشد ( $[\bar{B}] \approx Q$ ).

توزیع یون‌ها بین فازهای جامد و محلول با ضریب توزیع  $K_d$  توصیف می‌شود. ( $K_d = [A]_{\text{مبادله‌گر}} / [A]_{\text{محلول}}$ ،  $\text{ml.g}^{-1}$ ) و می‌تواند به عنوان پیوستگی غالب مبادله‌گر به یک یون خاص در نظر گرفته شود.

برای تبادل مقادیر ناچیز  $A$  و زیاد  $B$  ( $z_A = z_B$ )،  $K_d$  می‌تواند از طریق معادله (۳) محاسبه شود:

$$k_d^{z_B} = k_{A/B} = \frac{[Q]^{z_A}}{[B]^{z_A}} \quad (3)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله فوق معادله (۴) حاصل می‌شود که می‌تواند در تعیین مکانیسم حذف یون مبادله‌گر به کار رود:

$$\log k_d = (1/2B) \log(k_{A/B} Q^{z_A}) - (z_A / z_B) \log[B] \quad (4)$$

در محلول‌های رقیق ( $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} <$ )، مثل پساب‌های هسته‌ای با رادیواکتیویته کم که در آنها غلظت رادیونوکلید حدود  $10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$  است،  $K_d$  یون ناچیز  $A$  تنها به غلظت یون  $B$  محلول وابسته است (ثابت‌گزینش‌پذیری عملاً مستقل از قدرت یونی محلول رقیق است)، به طوری که انحراف  $\gamma_A/\gamma_B$  از یک کم است. منحنی  $\log k_d$  بر حسب  $\log[B]$ ، وقتی که جذب یون برابر تبادل یون  $A$  با

یون B است، یک خط راست با شیب  $(Z_A/Z_B)$  ایجاد می کند [۱۳۶-۱۳۵، ۱۰]. اگر چه، همان طور که در معادله (۵) نشان داده شده، وابستگی خطی  $K_d$  به A نیازمند مقادیر  $k_{A/B} / [B] \ll [A]$  است. بنابراین در حالتی که مبادله گر گزینش پذیری بالایی دارد ( $k_{A/B}$  خیلی بالاست، مثلاً  $> 50000$ ) حتی اگر  $[A] \ll [B]$  باشد، وابستگی می تواند خطی نباشد و انحراف از شیب  $(Z_A/Z_B)$  در غلظت پایین [B] با افزایش گزینش پذیری حاصل شود.

$$k_d = \frac{Q}{\frac{[B]}{k_{A/B}} + [A]} \quad (5)$$

ظرفیت یک مبادله گر یونی<sup>۱</sup> ( $Q, \text{meq.g}^{-1}$ ) نمادی است که میزان حذف یون های تعویض پذیر را تحت شرایط خاص نشان می دهد. ظرفیت تئوری اغلب بیشتر از مقدار مشاهده شده است که شدیداً وابسته به غلظت محلول و pH آن است. به علاوه ساختار مبادله گر می تواند شرایطی را ایجاد کند که از دسترسی یون های بزرگتر یا کاتیون های هیدراته ممانعت شود و بنابراین حداکثر حذف تجربی برابر ظرفیتی که به صورت تئوری قابل انتظار بوده، نباشد. محتمل تر است که مواد مبادله گر با دانسیته بار بالا نسبت به مواد با بار ساختاری کمتر، قادر به از بین بردن قشر هیدراسیون<sup>۲</sup> بوده و بدین گونه یون ساده را وارد کند.

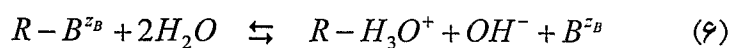
### ۱-۳-۱. برهمکنش های شیمیایی و فیزیکی در فرایند تبادل یون:

وقتی یک تعادل تعویض یون بررسی می شود، اثرات مختلف شیمیایی و فیزیکی در محاسبات مد نظر می باشند، که اگر نادیده گرفته شوند سبب خطا در محاسبه خواص تبادل یونی می شوند.

1- Ion exchange capacity  
2- Hydration shell

به طور مثال مبادله گره‌های اسیدی ضعیف مثل مواد بر پایه زئولیت‌ها و تیتانیوم اکسید، در محلول‌های رقیق ( $M < 0.01$ ) دستخوش هیدرولیز می‌شوند [۱۳۸، ۱۳۷].

جذب یون‌های هیدرونیوم ( $H_3O^+$ ) از آب بوسیله مبادله گر (R) می‌تواند باعث آزاد شدن مقادیر مشخصی یون‌های تعویض پذیر (B) به داخل محلول شود. تجزیه همزمان آب به قدری pH محلول را افزایش می‌دهد که سبب رسوب‌دهی یون‌های هیدرولیز شونده، تغییرات خواص و حتی تجزیه مبادله گره‌های اسیدی ضعیف می‌شود (معادله ۶).



هیدرولیز کاتیون‌های تبادل شونده همچنین می‌تواند خطاهایی را در محاسبه ظرفیت تبادل یون و معادله تبادل ایجاد کند. همان‌طور که هیدرولیز با pH افزایش می‌یابد، سهم افزایش یافته یون‌های فلزی می‌تواند مانند گونه‌های خنثی یا آنیونی در محلول حضور یافته و بنابراین برای تبادل کاتیون استفاده نشود. این اثر به صورت یک کاهش در ثابت توزیع ( $k_d$ ) مشاهده شده و این تغییر در خواص کاتیون (مثلاً  $Sr^{2+}$ ) می‌تواند به شکل گونه‌های تک ظرفیتی  $Sr(OH)^+$  در  $pH > 10$  حضور داشته باشد. سبب انحراف از شیب مورد انتظار  $\log k_d$  در مکانیسم تبادل مربوط به آن می‌شود (معادله ۴).

پتید شدن<sup>۱</sup> مبادله کننده اثر مداخله گر ممکن دیگر در تبادل یون است که مخصوصاً زمانی که تکنیک‌های ردیاب رادیوئی مورد استفاده باشند بسیار دردسرزا است.

برخی مبادله گره‌ها، یون‌های تبادل شده را (به صورت کلوئیدی) مجدداً به داخل محلول می‌فرستند که جدا کردن این کلوئیدها از محلول به روش صاف کردن و تفکیک بسیار مشکل است و معمولاً در فاز محلول باقی می‌مانند که این به‌طور نادرست سبب کم شدن مقدار  $k_d$  می‌شود.

## ۱-۴ مواد مبادله گر یونی معدنی:

بر طبق نیازهای صنعت هسته‌ای، توسعه مبادله‌گرهای یونی معدنی سازماندهی شده است، مواد مبادله‌گر یونی معدنی گسترده‌اند و طبعاً طبقه‌بندی آنها تا حدی مشکل است. مبادله‌گرهای یونی بر اساس ساختار، خواص تبادل یون و همچنین بر اساس منشاء طبقه‌بندی می‌شوند. در اینجا طبقه‌بندی اجمالی از مبادله‌گرهای یونی معدنی به مواد طبیعی و سنتزی به کار برده شده است. این دو گروه به زیر گروه‌های کوچکتری که خواص شیمیایی و فیزیکی این مواد را بهتر نشان می‌دهد، تقسیم شده‌اند. بر اساس پیشنهاد وزلی<sup>۱</sup> و همکارانش [۸] ترکیب شیمیایی مبنای تقسیم بندی مناسب‌تر است که در آن حداقل شش مورد را می‌توان در نظر گرفت:

۱. اکسیدهای آبدار

۲. نمک‌های اسیدی فلزات چند ظرفیتی

۳. نمک پلی‌اکسومتال‌ها

۴. فروسیانیدهای نامحلول

۵. آلومینوسیلیکات‌ها

۶. ترکیبات یونی دیگر

مبادله‌گرهای یونی معدنی دامنه وسیعی برای مطالعه دارند و کشف مواد با گزینش‌پذیری بالاتر برای تصفیه مقادیر زیاد پساب هسته‌ای تولید شده در جهان بسیار ضروری است.

اگرچه امروزه مواد مبادله‌گر یونی معدنی در نیروگاه‌های هسته‌ای استفاده می‌شوند اما در گذشته رزین‌های آلی نسبت به مواد معدنی (به جز زئولیت‌ها) در کاربردهای صنعتی و تکنیک‌های تبادل یون