



سنتز جاذب ید با قابلیت کاربرد در آلودگی‌زدایی از فاز گازی مرحله انحلال فرایند تولید مولیبدن-۹۹ حاصل از شکافت

بهراد شقاقی، سیمیندخت شیروانی آرانی^{*}، ایمان دهقان، سیدمیلاد میرعماد، شایان مطمئن اصفهانی، محسن طبسی، علی بهرامی سامانی، محمد قنادی مراغه پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

*Email: smshirvani@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۲۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۲۷

چکیده

به منظور تولید رادیوایزوتوپ تکنسیم-۹۹ حاصل از واپاشی رادیوآکتیو مولیبدن-۹۹ و خالص‌سازی محصول حاصل از فرایند انحلال اسیدی هدف مینیاتوری، لازم است آلودگی ید گازی در حد قابل قبولی کاهش یابد. به این منظور از جاذب‌های جامد استفاده می‌شود. یکی از بهترین جاذب‌های مورد استفاده از موردنیت حاوی نقره تشکیل شده است. در این پژوهش روش سنتز و مشخصات جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است. برای تهیه این جاذب بلورهای موردنیت حفره‌دار با اندازه حدود ۱۰ میکرومتر و نسبت آلومینیم به سیلیکون برابر ۵/۲ سنتز شد و پس از آن با استفاده از عوامل خمیرکننده، پایدارکننده و متخلخل‌کننده به شکل گرانول درآمد. گرانول‌های تهیه شده موردنیت با نقره جایگزین شد که درصد وزنی نقره در آن برابر ۸/۱ ارزیابی شد. نتایج حاصل از ارزیابی جذب ید گازی توسط جاذب تهیه شده نشان‌دهنده درصد جذبی برابر ۹۹/۲ درصد می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: جاذب، ید گازی، موردنیت نقره‌دار شده، فرایند انحلال، مولیبدن-۹۹

Synthesis of iodine-sorbent with applicability in decontamination of the gaseous phase of the dissolution stage of Fission-Molly production

B. Shaghghi, S.D. Shirvani-Arani*, I. Dehghan, S.M. Miremadi, Sh. Motmaen Esfahani, M. Tabasi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi Maragheh
Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran

Research Article

Received 12.10.2021, Accepted 17.1.2022

Abstract

To produce the Technetium-99 isotope from Molybdenum-99 radioactive decay and purify the product of small-scale acidic target dissolution, the gaseous Iodine impurity has to be reduced to AN acceptable level. Solid adsorbents are used for this reason. One of the best adsorbents is based on Silver-Exchanged Mordenite. In this research, the synthesis procedure and characteristics of synthesized adsorbent have been discussed. To prepare solid adsorbent, spheric mordenite hallow crystals of about 10 micrometers and the Si/Al ratio of 5.2 were synthesized and granulated using a binding agent, stabilizer, and foaming agent. Prepared granules were silver exchanged. The silver content of the end product was evaluated 8.1 weight percent. Results from gaseous Iodine adsorption showed that 99.2 percent of passing Iodine was adsorbed.

Keywords: Adsorption, Gaseous Iodine, Silver-exchanged Mordenite, Dissolution, Mo-99



۱. مقدمه

در حدود ۸۵ درصد داروهای هسته‌ای به‌کاربرده شده در تصویربرداری تشخیصی، از رادیوایزوتوپ تکنسیم-۹۹ شبه‌پایدار استفاده می‌کنند. تقریباً تمامی مقادیر تولیدشده‌ی این رادیوایزوتوپ از واپاشی رادیواکتیو مولیبدن-۹۹ به دست می‌آید [۱]. رآکتورها و شتاب‌دهنده‌ها نقش دستگاه مولد پرتو در تولید مولیبدن-۹۹ را ایفا می‌کنند. در بین روش‌های تولید مولیبدن-۹۹، شکافت نوترونی اورانیوم-۲۳۵ در رآکتورهای چندمنظوره، بازدهی نسبتاً بالاتری دارد [۲]. در روش شکافت، پس از پرتو دهی نوترونی هدف‌های حاوی اورانیوم با غنای کم (LEU) در رآکتورها، مجموعه‌ای از اکتینیدها، محصولات شکافت، محصولات فعال‌سازی و ایزوتوپ‌های میانی زنجیره‌های واپاشی، در هدف‌ها تولید می‌شوند که استحصال مولیبدن-۹۹ از آن‌ها باید طی فرایند رادیوشیمیایی در سلول‌های داغ انجام شود. این فرایند با انحلال هدف مینیاتوری شروع می‌گردد. انحلال عمدتاً به دو روش، اسیدی (مانند روش AMOR) و یا قلیایی (مانند روش ROMOL) انجام می‌شود. به‌مرور زمان اصلاحاتی بر روی این روش‌ها صورت گرفته است، به‌گونه‌ای که روش‌های توسعه‌یافته‌ی آن‌ها منجر به افزایش بازدهی و کیفیت محصول نهایی مولیبدن-۹۹ شده است [۳، ۴].

در بین موجودی ایزوتوپی هدف‌های پرتو دهی شده برخی ایزوتوپ‌های ید (مانند ید ۱۳۱، ید ۱۳۳ و غیره) نیز وجود دارند که پس از انحلال، بسته به خصوصیات روش انتخابی، می‌توانند به شکل گازی و همراه گازهای خروجی خارج شوند و یا در محلول فرایندی باقی بمانند. این در حالی است که مولیبدن-۹۹ تماماً در محلول فرایندی می‌ماند تا طی مراحل بعدی (شامل جداسازی، خالص‌سازی، تبخیر و تصعید) به محصول نهایی تبدیل شود. ید باقی‌مانده در محلول بر خلوص محصول نهایی تأثیرگذار خواهد بود. مطابق استانداردها، در محصول نهایی نسبت ید-۱۳۱ به مولیبدن-۹۹ باید کم‌تر یا مساوی 5×10^{-5} باشد [۵].

۱.۱ انواع جاذب‌های جامد برای جذب ید از فاز گازی

جداسازی ید گازی با استفاده از جاذب‌های جامد نسبت به روش‌های قدیمی‌تر جداسازی دارای برتری‌های بیش‌تری است. اولین جاذب‌های جامد استفاده‌شده برای جذب ید گازی عبارت‌اند از کربن فعال‌شده [۶]، انواع آلومینا سیلیکات‌های حاوی فلز، رزین‌های شبکه‌ای شده با حفرات بزرگ، داربست‌های آلی-فلزی [۷]، فلزهای جایگزین شده بر روی تیتانیوسیلیکا و نانوجاذب‌های معدنی [۸، ۹]. در جدول ۱ انواع جاذب‌های مورد استفاده برای جذب ید و خواص آن‌ها آورده شده است.

جدول ۱. مقایسه ویژگی‌های جاذب‌های جامد ید گازی

مقاومت در برابر NO _x	ضریب پاک‌سازی	ظرفیت جذب (mg I ₂ /g)	دما (C°)	جاذب
نامناسب	۱۰-۱۰ ^۲	۲۰۰-۱۰۰۰	> ۱۲۰	کربن فعال
بالا	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۴	۱۰۰-۲۳۵	> ۵۰	رزین‌ها
بالا	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۳	~ ۱۳۵	~ ۱۵۰	AgA
بالا	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۵	۸۰-۲۰۰	~ ۱۳۰	AC-۶۱۲۰
پایین	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۵	~ ۱۷۰	~ ۱۵۰	AgX
بالا	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۵	~ ۱۷۰	~ ۱۵۰	AgZ
بالا	۱۰ ^۲ -۱۰ ^۵	۲۰۰-۱۰۰۰	~ ۱۵۰	Ag ^o Z

بیش‌ترین تحقیقات انجام‌شده بر روی جاذب‌های جامد ید گازی درباره جاذب‌های دارای فلز هستند. به دلیل جاذبه بالای بین نقره و ید، در بیش‌تر این تحقیقات از نقره به‌عنوان جاذب فعال استفاده‌شده است. خصوصیات برتر جاذب‌های دارای نقره طبق گزارش IAEA در سال ۱۹۸۷ به‌این ترتیب است [۶]:

- پاک‌سازی ید مولکولی و ید آلی (دمای فرایند به‌اندازه‌ای هست که واکنش یدهای آلی را تضمین کند)

- میزان بارگیری و پاک‌سازی بالای ید

- بسترها آتش نمی‌گیرند

نخستین ایراد این مواد قیمت بالای نقره است که باعث شده محققان به دنبال ماده‌ای جایگزین با تمایل جذبی مشابه برای جذب ید گازی آزادشده از فرایند انحلالی باشند. زئولیت حاوی فلزات سرب، مس، کادمیم، منیزیم، پالادیم، تالیم و جیوه به‌عنوان جایگزین جاذب‌های دارای نقره مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. طبق گزارش‌های مربوط به سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۷۴ این جاذب‌ها توانستند تا اندازه قابل قبولی ید مولکولی را جذب کنند، اما هیچ‌کدام از آن‌ها نتوانستند ید آلی را به‌خوبی جذب کنند [۶]. این‌گونه به نظر می‌رسد که اکثر فلزاتی که می‌توانند جایگزین سدیم در ساختار زئولیت شوند پیوندی شبیه به اکسایش با ساختار برقرار می‌کنند. این‌گونه‌ی اکسید شده از نظر ترمودینامیکی به‌اندازه‌ای پایدار است که تمایلی برای ایجاد ساختار ید-فلز که از نظر ترمودینامیکی ناپایدارتر است را ندارد. تنها استثنا در این مورد نقره است [۱۰].

۲.۱ جاذب‌های زئولیت-نقره

برای جذب ید از انواع جاذب‌های زئولیت-نقره استفاده شده است. در این نوع جاذب‌ها (AgX) نقره در ساختار زئولیت به‌جای سدیم قرار می‌گیرد. یکی از انواع AgX فاژاسیت حاوی نقره است که به شکل محصول تجاری در دسترس است. انواع



از معایب حال حاضر برای استفاده مطمئن از این جاذب‌ها در فرایندهای هسته‌ای، کم بودن اطلاعات در مورد مکانیسم عمل و کارایی این جاذب‌ها در شرایط بحرانی و حوادث هسته‌ای، آلوده شدن و از کار افتادن جاذب در حضور آلودگی کلر و گرفتگی حفرات و کاهش بازده این جاذب‌ها در صورت وجود مولکول‌های بزرگ است [۲۰].

با توجه به بررسی‌ها، مطالعات و پژوهش‌های انجام‌شده بهترین و قابل‌اعتمادترین جاذب برای جذب ید گازی ناشی از بخار فرایند انحلال، جاذب‌های موردنیت حاوی نقره است. در این پژوهش روش ساخت موردنیت حاوی نقره برای ساخت جاذب AgZ و ویژگی‌های جاذب ید در این جاذب بررسی شده است.

۲. روش سنتز

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارت‌اند از: سیلیکاژل با اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرومتر و خلوص ۹۹ درصد (شرکت سیگما-آلدریج)، سدیم آلومینات (شرکت سیگما-آلدریج)، سدیم هیدروکسید (شرکت مرک)، نیترات نقره (شرکت مرک) و ید جامد. برای ارزیابی ویژگی‌های جاذب سنتز شده از روش‌های SEM-EDX، XRF، استفاده شده است.

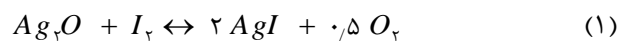
۱۰۲ سنتز موردنیت

برای سنتز موردنیت ابتدا سیلیکاژل طبق روش زیر به سیلیکون کلئیدی تبدیل شد [۱۶]:

۴۰ گرم پودر سیلیکا ژل را در بالن ته گرد با ۹/۴ گرم سود در ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد و به مدت حدود دو روز در دمای اتاق هم زده شد. سیلیکون کلئیدی به‌دست‌آمده با روش گریز از مرکز با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد. در مرحله بعد هسته‌زایی و رشد بلور موردنیت طبق روش زیر انجام شد:

سیلیکون کلئیدی تهیه‌شده را (حاوی ۸۰ میلی‌لیتر آب) با ۱۲/۸ گرم سدیم آلومینات (NaAlO₂)، ۱۶۰ گرم ایزوپروپانول و حدود ۱۰۰ گرم آب به‌وسیله اضافه کردن سود به pH حدود ۱۳ می‌رساند. مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه هم زده و ۱۰ دقیقه با هاون سرامیکی ساییده می‌شود تا مخلوطی کاملاً یکنواخت و نرم حاصل شود. پس از ساییدن، مخلوط در محفظه تفلون اتوکلاو ریخته و به مدت ۵۰ دقیقه در جای ثابت باقی می‌ماند. درپوش اتوکلاو بسته و در کوره ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ روز سنتز انجام می‌شود. پس از گذشت زمان سنتز، اتوکلاو از کوره

مختلف زئولیت دارای ویژگی‌های فیزیکی متفاوتی هستند و تفاوت ساختاری آن‌ها بیش‌تر با تغییر نسبت اکسید سیلیسیم به اکسید آلومینیم ایجاد می‌شود. هرچه این نسبت بیش‌تر شود مقاومت زئولیت در برابر اسید بیش‌تر می‌شود ولی مقدار ظرفیت تبادل یونی را کاهش می‌دهد و تعداد کم‌تری از اتم‌های سدیم می‌توانند با اتم‌های نقره جایگزین شوند. در این ساختار نقره مستقیماً جایگزین سدیم در مکانیسم جذب ید در $xNa_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2$ می‌شود. واکنش پیشنهادی برای جذب ید در این جاذب‌ها به صورت واکنش ۱ می‌باشد [۱۱].



ضریب پاک‌سازی این جاذب‌ها در شرایط مناسب حدود ۱۰^۳ تا ۱۰^۵ است. وجود بخار آب در مخلوط گازی می‌تواند ضریب پاک‌سازی ید مولکولی را کاهش دهد ولی در مورد ید آلی اثری بسیار مخرب دارد. این مشکل را می‌توان با بالا بردن دما تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد یا بیش‌تر حل کرد [۱۲، ۱۳]. موردنیت‌ها (زئولون) گونه‌هایی از زئولیت طبیعی و سنتزی هستند. نسبت سیلیکون به آلومینیم در گونه سنتزی موردنیت‌ها ۵ و ساختار آن به صورت $(Na_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_{1.6} \cdot H_2O$ است.

این مواد سنتزی دارای حفراتی با اندازه یکسان و مساحت سطح ویژه زیادی هستند و در صورت نیاز می‌توان آن را عامل‌دار کرد [۱۴]. بر اساس کاربرد موردنیت روش‌های ساخت متفاوتی برای آن پیشنهاد شده است که منجر به انواع بلورها با ابعاد و خواص مختلف می‌شود [۱۴-۱۶]. ساختار پایدار موردنیت‌ها در برابر اسیدها مقاوم است و گونه جایگزین شده آن با نقره (AgZ) در مطالعات زیادی به‌عنوان جاذب اصلی ید خروجی مورد بررسی قرار گرفته است. انواع تجاری این جاذب معمولاً دارای ۱۱ درصد وزنی نقره، مساحت سطح ویژه حدود ۴۰۰ مترمربع بر گرم و پایداری دمایی تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشند [۱۰، ۱۷].

یکی از برتری‌های زئولیت دارای نقره نسبت به جاذب‌های دارای نیترات نقره، قابلیت بازیافت آن‌هاست. هر دو گونه AgZ و AgX را می‌توان با عبور دادن گاز در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بازیافت کرد. استقامت بیش‌تر ساختار AgZ باعث می‌شود این جاذب حدود سه برابر بیش‌تر چرخه بازیافت را تحمل کند [۱۸]. برای آماده‌سازی AgZ برای دفع بدون بازیافت می‌توان جاذب‌های مصرف‌شده حاوی ۱۰ تا ۱۲ درصد ید را مستقیماً تحت فشار ایزوتاکتیک قرار داد و بدون نیاز به اضافه کردن ماده دیگر یا انجام فرایند دیگری دفع کرد [۱۹].



تهیه شده در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از ۶ ساعت محلول رویی با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار تازه تهیه شده نیترا نقره جایگزین شد و این کار ۴ بار تکرار شد. موردنیت حاوی نقره چندین بار با آب مقطر داغ شسته شد. محصول به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ خشک شد. موردنیت حاوی نقره یونی برای عمل تکلیس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت هوا قرار گرفت. میزان افزایش دما در این مرحله ۱۰ درجه در دقیقه و زمان نگهداری در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ۲ ساعت است. گرانول‌های تهیه شده برای جلوگیری از تخریب نقره، باید به‌دوراز نور نگهداری شوند. گرانول موردنیت حاوی نقره با آزمون‌های تخلخل، XRF و SEM-EDX ارزیابی شد.

۴.۲ سنجش بازده جذب ید گازی

برای ارزیابی عملکرد و میزان جذب ید گازی توسط جاذب تهیه شده، این جاذب تحت آزمون در شرایط شبیه‌سازی شده انحلال قرار گرفت. در این آزمون ۱ میلی‌لیتر محلول رادیاب^۱ ید-۱۳۱ با اضافه کردن ۱۵۰ میلی‌گرم نمک ید حامل^۲ از محلول اسیدی شبیه‌سازی فرایند انحلال جدا و توسط جریان هوا با دبی ۲ لیتر بر دقیقه به مدت یک ساعت از روی ۵ گرم جاذب ید خشک عبور داده شد. مقدار ید موجود در هر قسمت توسط نمونه‌گیری و اندازه‌گیری اکتیویته هر نمونه سنجیده شد. گرانول جاذب تهیه شده در لوله شیشه‌ای با قطر ۱۵ میلی‌متر بر روی شبکه توری استیل تعبیه شده در لوله قرار گرفت و پیش از شروع آزمایش توسط ژاکت حرارتی اطراف لوله به مدت یک ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد رطوبت‌زدایی شد. لوله حاوی جاذب در مسیر گاز خروجی از واکنش انحلال قرار داده شد و در طی مدت آزمون دمای داخلی لوله حاوی جاذب حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد.

برای مقایسه جذب ید توسط جاذب فاقد نقره، پودر جاذب حاوی نقره و گرانول جاذب حاوی نقره، مقداری از آن‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه و بلافاصله مقدار مشخصی از هر جاذب به مدت ۲۴ ساعت در ظرف حاوی ید جامد در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و تغییر وزن جاذب‌ها به عنوان بیشینه مقدار قابل جذب ید توسط این جاذب‌ها در نظر گرفته شد.

خارج می‌شود تا به آرامی به دمای اتاق برسد. پس از باز شدن درپوش اتوکلاو جسم کلوخه‌ای شکل تشکیل شده خارج و چندین بار با آب مقطر شستشو داده می‌شود و با استفاده از صافی کاغذی جداسازی می‌شود. پودر سفیدرنگ به دست آمده برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه قرار داده می‌شود. پودر خشک شده برای تکلیس در دمای ۵۵۰ درجه تحت هوا در کوره قرار می‌گیرد. میزان افزایش دما در این مرحله ۲ درجه در هر دقیقه و زمان نگهداری در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد ۱۰ ساعت است. پس از ۱۰ ساعت تکلیس، کوره به دمای اتاق می‌رسد. محصول موردنیت تولید شده به وسیله آزمون‌های XRD، XRF و SEM-EDX ارزیابی شد.

۲.۲ تهیه گرانول موردنیت با تخلخل بالا

برای شکل دادن به جاذب موردنیت، خمیر گل مانندی از موردنیت و ماده معدنی بنتونیت به همراه اضافه کردن آلومینا استفاده شد [۲۱]. برای ایجاد تخلخل بیش‌تر در بافت بلوک‌های تشکیل شده مقداری کارباماید پروکساید به عنوان عامل متخلخل کننده به خمیر اضافه شد.

۲۵ گرم پودر سفیدرنگ موردنیت با ۱/۵ گرم پودر قهوه‌ای رنگ بنتونیت و ۴/۵ گرم پودر آلومینا در هاون ساییده شد. ۱ گرم کارباماید پروکساید تازه آماده شده به پودر اضافه و با کم‌ترین مقدار ممکن آب مقطر به شکل خمیر درآمد. خمیر حاصل بعد از اختلاط کامل در سرنگ ۶۰ میلی‌لیتری قرار گرفت و به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه همگن‌کننده فراصوت آبی (اولتراسوند) یکنواخت شد. خمیر همگن شده از سرنگ در بوته چینی قایق شکل تزریق شد تا لوله‌های نازک خمیر، با قطر برابر قطر خروجی لوله سرنگ شکل بگیرد. خمیر شکل گرفته به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه خشک و به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه (افزایش دمای ۱۰ درجه در دقیقه، در مجاورت هوا) در کوره تکلیس شد تا شکل نهایی جاذب پایدار شود.

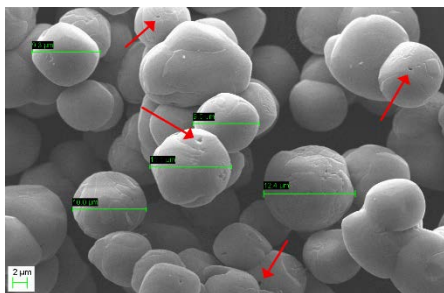
۳.۲ جایگزینی نقره در موردنیت

برای جایگزینی نقره از روش زیر استفاده شد [۲۲]. تمام مراحل تهیه موردنیت حاوی نقره برای جلوگیری از تخریب نقره، در تاریکی و به‌دور از منبع نوری انجام شد. گرانول موردنیت تولید شده در مرحله قبل به مدت ۶ ساعت در مجاورت ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترا نقره ۰/۱ مولار تازه

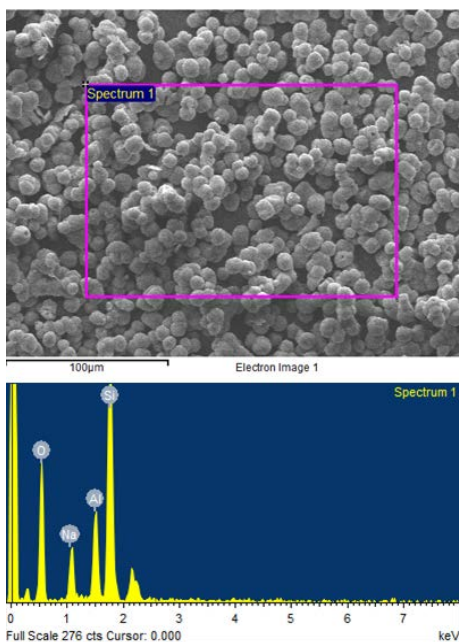
1. Tracer

2. Carrier

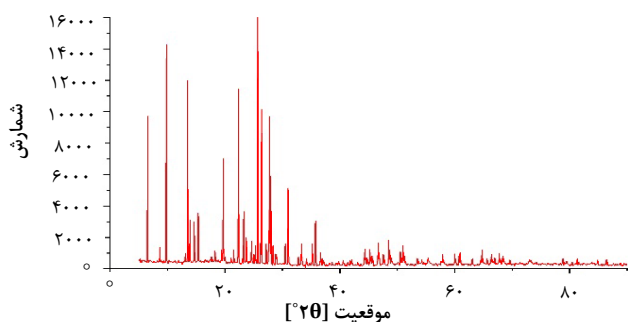




شکل ۱. تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) از موردنیت سنتر شده.



شکل ۲. آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) نمونه موردنیت سنتر شده.



شکل ۳. آزمون بلورگرافی انرژی پرتوایکس (XRD) نمونه موردنیت سنتر شده.

۲.۲ تهیه گرانول موردنیت با تخلخل بالا

برای آماده‌سازی گرانول‌های متخلخل جذاب از ترکیب خمیرساز بنتونیت و آلومینا به همراه موردنیت سنتر شده استفاده شد. برای شکل‌دهی و اتصال پودر موردنیت می‌توان تا ۲۰ درصد از خاک بنتونیت استفاده کرد. اضافه کردن آلومینا به مخلوط باعث افزایش پایداری اسیدی گرانول می‌شود [۲۱]. برای افزایش

۳. بحث و بررسی

۱.۳ سنتر موردنیت

موردنیت‌ها (زئولون) گونه‌هایی از زئولیت طبیعی و سنتزی هستند که نسبت سیلیکون به آلومینیم در آن‌ها بیش‌تر از فازاسیت‌ها است و از این‌رو مقاومت شیمیایی بالاتری دارند. موردنیت‌ها را می‌توان از منابع طبیعی یا از روش سنتر به دست آورد. بر اساس کاربرد موردنیت روش‌های ساخت متفاوتی برای آن پیشنهاد شده است که منجر به انواع بلورها با ابعاد و خواص مختلف می‌شود [۱۴-۱۶]. موردنیت‌هایی با نسبت سیلیکون به آلومینیم ۵، ۱۱، ۲۳ و ۴۷ ساخته شده‌اند. محدودیت نسبت سیلیکون به آلومینیم در موردنیت‌هایی که به‌منظور جذب گاز ید باید با نقره‌دار شوند ۵ است [۲۳]. در نمونه تجاری جذب موردنیت حاوی نقره (IONEX-Type Ag-۹۰۰)، نسبت سیلیکون به آلومینیم ۵ به ۱ گزارش شده است [۲۴].

معمولاً سنتر موردنیت با روش گرم‌آبی و استفاده از قالب انجام می‌شود [۱۵، ۲۵]. عوامل مختلفی چون زمان، دما، منبع آلومینیم و سیلیکون، نسبت سیلیکون به آلومینیم، حلالیت ژل سیلیکون در آب و روش گرمادهی به مخلوط در روش‌های مختلف متفاوت است [۱۵، ۱۶].

با استفاده از روش گرمایی مقدار ۲۷/۵ گرم محصول موردنیت تولید شد. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون طیف‌نگاری فلورسانس پرتوایکس (XRF) نمونه موردنیت سنتر شده نشان داد نسبت سیلیکون به آلومینیم در نمونه سنتر شده برابر با ۵/۲ است. همان‌طور که در تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) موردنیت سنتر شده در شکل ۱ مشاهده می‌کنید، اندازه بلورهای موردنیت در حدود ۱۰ میکرومتر است. بلورهای سنتر شده به دلیل استفاده از ایزوپروپانول در مرحله بلورزایی به‌صورت متخلخل هستند (فلش‌های قرمز) که این موضوع باعث قرار گرفتن بهتر نقره در بلور و عبور تسهیل شده گاز از درون بلورها می‌شود.

بر اساس آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) انجام‌شده بر نمونه موردنیت سنتر شده (شکل ۲) درصد اتمی آلومینیم به سدیم در نمونه موردنیت سنتر شده تقریباً برابر است و نمونه خالص از عناصر سیلیکون، اکسیژن، آلومینیم و سدیم تشکیل شده است.

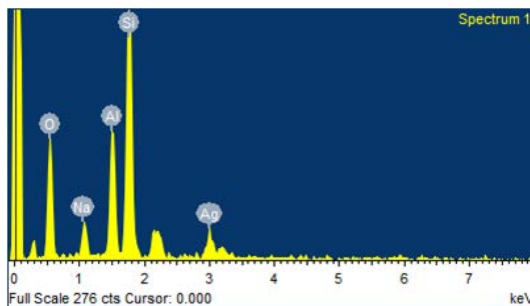
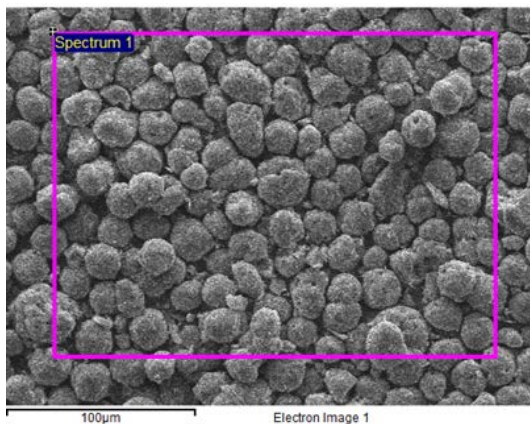
بر اساس آزمون بلورگرافی پرتوی ایکس (XRD) انجام شده بر نمونه سنتر شده (شکل ۳) طیف بلورهای سنتر شده منطبق بر طیف بلوری موردنیت می‌باشد.



سیلیکون به آلومینیم در نمونه جایگزین شده برابر با ۵ است. همان‌طور که در تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) موردنیت قالب‌گیری شده و حاوی نقره در شکل ۶ مشاهده می‌کنید، علاوه بر بلورهای موردنیت مواد چسبنده و خمیرساز قالب‌گیری نیز بر روی بلورها قابل‌شناسایی هستند. هم‌چنین حفرات موجود در بلورهای موردنیت با وجود قالب‌گیری هم‌چنان در دسترس می‌باشند.



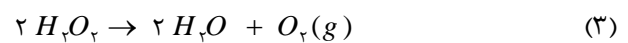
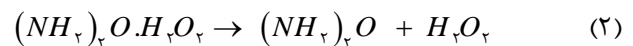
شکل ۴. گرانول‌های متخلخل تهیه‌شده از موردنیت.



شکل ۵. آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) نمونه موردنیت حاوی نقره و قالب‌گیری شده.

تخلخل در گرانول‌های تهیه‌شده می‌توان از موادی استفاده کرد که بر اثر افزایش دما به عناصر گازی تجزیه می‌شوند.

استفاده از هیدروژن پروکساید و پودر آلومینیم در تهیه بلوک‌های سیمانی دارای زئولیت و کلسیم گزارش شده است [۲۶]. برای تهیه گرانول‌ها در این پروژه لازم بود از ماده‌ای استفاده شود که سرعت تخریب و تولید گازی کنترل شده تر و کند تر از هیدروژن پروکساید داشته باشد به همین دلیل از ماده کارباماید پروکساید استفاده شد. کارباماید پروکساید در دمای حدود ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد طبق واکنش ۲ و ۳ به اکسیژن گازی، آب و اوره تجزیه می‌شود.



حباب‌های اکسیژن به وجود آمده در مخلوط در طی خشک شدن گرانول‌ها می‌تواند باعث ایجاد حفره و تخلخل شود (شکل ۴).

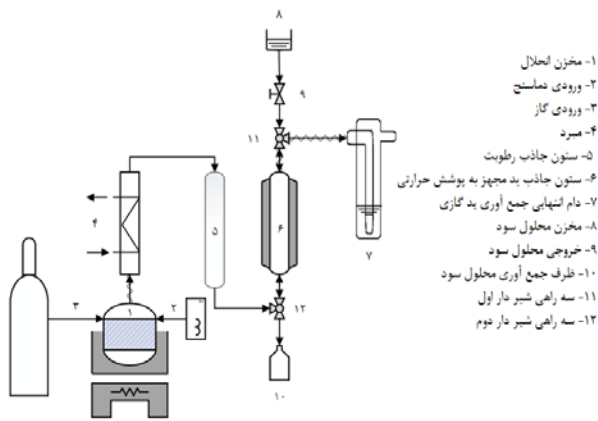
۳.۳ قرار گرفتن نقره در موردنیت

یکی از ویژگی‌های کاربردی موردنیت توانایی تبادل یون به خاطر وجود کاتیون‌های درون حفره‌ها است. یون‌های فلزی می‌توانند درون حفره‌های موردنیت جایگزین شوند. برای کاربرد جاذب گاز ید، فلزهای مختلفی هم‌چون سدیم، مس، نقره، سرب، کادمیم و تالیم مورد آزمایش قرار گرفته‌اند که از بین آن‌ها نقره بالاترین بازده را در جذب انواع گونه‌های ید داشته است و در تأسیسات هسته‌ای نیز به کار گرفته شده‌اند [۲۳]. در نمونه تجاری جاذب موردنیت حاوی نقره (IONEX-Type Ag-۹۰۰)، مقدار جایگزین شدن نقره در موردنیت ۱۱/۹ درصد وزنی موردنیت گزارش شده است [۲۴]. در نمونه صنعتی تهیه‌شده و در دسترس میزان نقره جایگزین شده ۹ درصد است.

بر اساس آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) انجام‌شده بر نمونه موردنیت سنتز شده (شکل ۵) درصد اتمی سدیم به آلومینیم در نمونه موردنیت حاوی نقره نسبت به نمونه موردنیت سنتز شده کاهش یافته و با عنصر نقره جایگزین شده است. مقدار نقره موجود در نمونه موردنیت حاوی نقره برابر با ۸/۱ درصد است. نمونه خالص موردنیت حاوی نقره از عناصر سیلیکون، اکسیژن، آلومینیم، سدیم و نقره تشکیل شده است.

نتایج به‌دست‌آمده از آزمون طیف‌نگاری فلورسانس پرتوایکس (XRF) نمونه موردنیت حاوی نقره نشان داد نسبت

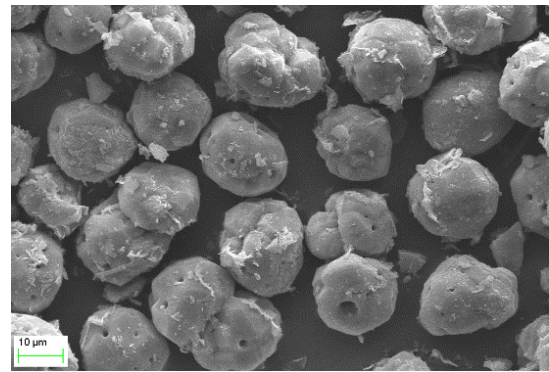




شکل ۷. طرح شماتیک سامانه جذب ید.

۴. نتیجه‌گیری

جهت آلودگی‌زدایی ید گازی، جذب جامد موردنیت حاوی نقره سنتز و خواص و ویژگی‌های شیمیایی و قدرت جذب ید گازی توسط آن ارزیابی شد. موردنیت سنتز شده دارای نسبت آلومینیم به سیلیکون برابر $5/2$ و اندازه بلور در حدود 10 میکرومتر بود. بلورهای موردنیت سنتز شده به خاطر وجود ایزوپروپانول در فاز بلورزایی دارای حفره هستند. موردنیت سنتز شده توسط مخلوطی از بنتونیت، آلومینا و کارباماید پروکساید به‌عنوان عنصر خمیرساز، پایدارکننده اسیدی و متخلخل‌کننده به شکل گرانول درآمد. گرانول‌های تهیه‌شده توسط نیترات نقره، نقره‌دار شدند. مقدار نقره جایگزین شده در جذب برابر $8/1$ درصد است. بر اساس آزمون شبیه‌سازی انحلال و با اضافه کردن ید- 131 و حامل سرد، بازده جذب ید در جذب برابر $99/2$ درصد از ید گازی عبوری اندازه‌گیری شد.



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از موردنیت حاوی نقره و قالب‌گیری شده.

میانگین اندازه حفرات گرانول در آزمون تخلخل‌سنجی برابر با $6/598$ نانومتر و سطح ویژه جذب برابر با $3/932$ متر مربع بر گرم می‌باشد.

۴.۳ سنجش بازده جذب ید گازی

برای ارزیابی عملکرد و میزان جذب ید گازی توسط جذب تهیه‌شده، این جذب تحت آزمون در شرایط شبیه‌سازی‌شده انحلال قرار گرفت (شکل ۷).

نتایج مسیریابی ردیاب ید- 131 در آزمایش‌های تجربی نشان می‌دهد که اضافه نمودن حامل مناسب به محلول فرایند در انحلال اسیدی، منجر به حضور بیش‌تر از 95 درصد ید- 131 در فاز گازی می‌شود. به دلیل خاصیت چسبندگی بالای ید، حدود 60 درصد ید برخاسته از محلول فرایند، پیش از رسیدن گاز به محفظه‌ی حاوی جذب ید، به دیواره‌های شیشه‌ای خنک‌کننده و رابط‌های شیشه‌ای و سیلیکونی موجود می‌چسبد. از مقدار ید- 131 ردیابی شده تا ورودی محفظه‌ی جذب، $99/2$ درصد توسط جذب ید جذب می‌شود. عدم حضور ید- 131 در سیستم گیراندازی نهایی، پس از محفظه‌ی جذب، تأییدکننده عملکرد مناسب جذب تهیه‌شده است.

مقایسه بیشینه مقدار جذب ید توسط پودر جذب بدون نقره، پودر جذب حاوی نقره و گرانول جذب حاوی نقره نشان داد که ظرفیت جذب پودر جذب بدون نقره 40 میلی‌گرم بر گرم، پودر جذب حاوی نقره 210 میلی‌گرم بر گرم و گرانول جذب حاوی نقره برابر با 125 میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. کاهش ظرفیت جذب گرانول جذب نسبت به پودر جذب ممکن است به دلیل بسته بودن شرایط جذب و نفوذ کم‌تر ید به داخل گرانول به واسطه انتشار باشد.

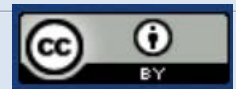


مراجع

1. Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m. 2013, Vienna: International Atomic Energy Agency.
2. National Academies of Sciences, E. and Medicine, Molybdenum-99 for medical imaging. National Academies Press (2016).
3. R. Münze, et al., Large scale production of fission ^{99}Mo by using fuel elements of a research reactor as starting material, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **35(8)**, 749-754 (1984).
4. G. Beyer, et al., ROMOL-99—a new innovative small-scale LEU-based Mo-99 production process, in *Proceedings of the 6th International Conference on Isotopes*, (2008).
5. E. Basmanov, et al., Management of radioactive waste from ^{99}Mo production, IAEA, Vienna, (1998).
6. D. Haefner, Methods of gas phase capture of iodine from fuel reprocessing off-gas: a literature survey, (2007).
7. B. Li, et al., Capture of organic iodides from nuclear waste by metal-organic framework-based molecular traps, *Nature Communications*, **8(1)**, 1-9 (2017).
8. M. Outokesh, et al., Comparative study on adsorption of iodine vapor by silica-supported Cu nanoparticles and micronized copper, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51(47)**, 15315-15323 (2012).
9. J.H. Yang, et al., Bismuth-embedded SBA-15 mesoporous silica for radioactive iodine capture and stable storage, *Journal of Nuclear Materials*, **465**, 556-564 (2015).
10. T. Thomas, B. Staples, L. Murphy, Development of Ag 0 Z for bulk ^{129}I removal from nuclear fuel reprocessing plants and PbX for ^{129}I storage, Idaho National Engineering Lab (1978).
11. F. Herrmann, B. Herrmann, V. Hoefflich, Removal efficiency of silver impregnated filter materials and performance of iodine filters in the off-gas of the Karlsruhe reprocessing plant WAK, Harvard Univ., Boston, MA (United States). Harvard Air Cleaning Lab.; USDOE (1997).
12. D. Holladay, Literature survey: methods for the removal of iodine species from off-gases and liquid waste streams of nuclear power and nuclear fuel reprocessing plants, with emphasis on solid sorbents. (1979).
13. R.A. Brown, J.D. Christian, T.R. Thomas, Airborne radionuclide waste-management reference document, Exxon Nuclear Idaho Co (1983).
14. X. Li, R. Prins, J.A. van Bokhoven, Synthesis and characterization of mesoporous mordenite, *Journal of Catalysis*, **262(2)**, 257-265 (2009).
15. P.K. Bajpai, Synthesis of mordenite type zeolite, *Zeolites*, **6(1)**, 2-8 (1986).
16. B.O. Hincapie, et al., Synthesis of mordenite nanocrystals, *Microporous and Mesoporous Materials*, **67(1)**, 19-26 (2004).
17. T. Thomas, et al., Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a method for recycling silver zeolite, Allied Chemical Corp., Idaho Falls, Idaho (USA). Idaho Chemical Programs (1977).
18. A. AC07658085, Treatment, conditioning and disposal of iodine 129, Internat. Atomic Energy Agency (1987).
19. B.J. Riley, et al., Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review, *Journal of Nuclear Materials*, **470**, 307-326 (2016).
20. S.B. Whitaker, et al., Purification of I-129 from Spent PWR Fuel. (2021).
21. R.V. Jasra, et al., Effect of clay binder on sorption and catalytic properties of zeolite pellets, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42(14)**, 3263-3272 (2003).
22. S.G. Aspromonte, et al., Study of the nature and location of silver in Ag-exchanged mordenite catalysts, Characterization by spectroscopic techniques. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117(48)**, 25433-25442 (2013).
23. S. Chibani, et al., Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DFT study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18(36)**, 25574-25581 (2016).
24. A.I. Wiechert, et al., Capture of Iodine from Nuclear-Fuel-Reprocessing Off-Gas: Influence of Aging on a Reduced Silver Mordenite Adsorbent after Exposure to NO/NO₂, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12(44)**, 49680-49693 (2020).
25. S. Narayanan, et al., Recent advances in the synthesis and applications of mordenite zeolite—review, *RSC Advances*, **11(1)**, 250-267 (2021).
26. J.L.V. Lynch, et al., Preparation, characterization, and determination of mechanical and thermal stability of natural zeolite-based foamed geopolymers, *Construction and Building Materials*, **172**, 448-456 (2018).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

بهراد شقاقی، سیمیندخت شیروانی آرانی، ایمان دهقان، سیدمیلاد میرعماد، شایان مطمئن اصفهانی، محسن طبسی، علی بهرامی سامانی، محمد قنادی مراغه (۱۴۰۲)، سنتز جاذب ید با قابلیت کاربرد در آلودگی‌زدایی از فاز گازی مرحله انحلال فرایند تولید مولیبدن-۹۹ حاصل از شکافت، ۱۰۴، ۸۵-۷۸

DOI: 10.24200/nst.2023.1341

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1341.html