

مقایسه جاذب‌های سریم مولیبدات- پلی‌اکریلونیتریل و مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل در جداسازی سزیم اکتیو در محیط‌های آبی

رضا صابری*؛ پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران،
علی تخت‌ارشدیسیر؛ امور ایمنی هسته‌ای کشور، تهران

چکیده

پروژه تحقیقاتی حاضر برای دستیابی به فناوری‌های نوین در زمینه رفع آلودگی‌های رادیواکتیو انجام شده است. امروزه ساخت و استفاده از رزین‌های مبادله‌کننده با بازدهی و کارایی زیاد، به‌عنوان روی‌کردی نوین در تحقیقات و همچنین روشی کاربردی در علوم جداسازی مطرح است. در این پروژه برای رفع آلودگی ماده رادیواکتیو Cs^{137} به‌عنوان یکی از مهم‌ترین پاره‌های شکافت هسته‌ای، دو نوع کامپوزیت جدید با عنوان سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل^۱ و مس‌هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل^۲ تهیه شد و کارایی آن‌ها در شرایط پیوسته و ناپیوسته سنجیده شد. برای شناسایی ساختار ترکیب سنتز شده، از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. مساحت سطح دانه‌های جاذب و میزان تخلخل آن‌ها اندازه‌گیری شد. در راستای افزایش راندمان این دو کامپوزیت، ترکیب آن‌ها با ماده PAN تهیه شد و پایداری آن‌ها در شرایط مختلف محیطی سنجیده شدند. نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت مس‌هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل در شرایط یکسان راندمان بیشتری نسبت به کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل دارد.

مقدمه

اخیراً تحقیقاتی زیادی در زمینه جداسازی سزیم از محیط‌های آبی با استفاده از مبادله‌گرهای یونی معدنی و آلی انجام شده است [۱]، [۲]، [۳]، [۴]. بر طبق تحقیقات صورت گرفته، استفاده از مبادله‌گرهای یونی آلی، مزایایی نظیر پایداری حرارتی زیاد، پایداری در محیط‌های اسیدی و بازی و همچنین سازگاری مناسب با شکل نهایی پسماند دارند. اخیراً مبادله‌گرهای یونی کامپوزیتی، برای جذب برخی از یون‌های فلزی خاص استفاده می‌شود که باعث افزایش مقاومت مکانیکی و شیمیایی و همچنین میزان حلالیت کمتر در جریان‌های آبی و روند بهتر تبادل نسبت به مبدل‌های معدنی خالص می‌گردد [۵].

در این تحقیق دو نوع کامپوزیت جدید برای افزایش راندمان جذب Cs^{137} در جریان‌های آبی تهیه و سنتز شد.

واژه‌های کلیدی: جداسازی، کامپوزیت، Cs^{137} ، H.C.F.C-PAN، تبادل یونی، CER.M-PAN

پذیرش ۹۳/۹/۱۶

دریافت ۹۳/۲/۶

Rsaberi@aeoi.org.ir

*نویسنده مسئول

۱. CER.M-PAN

۲. H.C.F.C-PAN

سپس، ماده مبادله‌کننده یون سزیم با ماده‌ای پیونددهنده آلی ترکیب شده و ذراتی با سایز بزرگتر و استحکام مکانیکی بیش‌تر تهیه شد. انتخاب ماده پیوند دهنده مناسب بسیار با اهمیت است زیرا این ماده باید پایداری شیمیایی زیادی داشته و نیروی نگهدارندگی و متراکم‌کنندگی کافی داشته باشد و در محلول‌های آبی، نسبت به یون Cs^{137} دارای نفوذپذیری زیاد و فاقد خواص تبادل یونی باشد [۶]، [۷]. با استفاده از طیف مادون قرمز، مشخصات کامپوزیت سنتز شده، ارزیابی شد و نحوه جذب یون سزیم با ایزوترم‌های جذبی بر اساس روابط لانگمور و فروندلیچ بررسی شد. در ادامه جریان آبی حاوی یون سزیم اکتیو از ستون‌هایی حاوی کامپوزیت تهیه شده، عبور داده شد و عوامل مختلفی در آن‌ها بررسی شد. میزان جذب سزیم در فرآیند ناپیوسته و فرآیند با بستر ثابت بررسی و میزان جذب دینامیکی و راندمان ستون کامپوزیتی مشخص شد.

شرح آزمایش

۱. مواد شیمیایی و دستگاه‌های استفاده شده

مواد شیمیایی استفاده شده از تولیدات کارخانه مرک^۱ شامل آمونیوم سریم نترات^۲، آمونیوم هپتامولیبدات^۳، سریم‌مولیبدات، دی‌متیل‌سولفوکسید^۴، پلی‌اکریلونیتریل^۵، تولید شرکت آلدریچ^۶، سورفکتانت^۷، مس (II) نترات^۸، و سایر موارد (با درجه خلوص تجزیه‌ای) هستند. دستگاه‌هایی نظیر طیف‌سنج جذب اتمی (پرکین‌المر^۹ ۸۴۳)، طیف‌سنج مادون قرمز (بروکر-وکتور^{۱۰} ۲۲۰۱)، همزن ترموستاتیک (اینفورز آبی-آکواتورن^{۱۱}) و دستگاه BET (فیلیپس آس‌آبی^{۱۲} ۲۰۱۰) نیز در این تحقیق استفاده شدند.

۲. تهیه کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل

در ابتدا برای تهیه جاذب سریم‌مولیبدات^۳، ۲۵۰ cc از محلول آمونیوم سریم‌نترات با غلظت ۰/۵ مولار و ۲۵۰ cc از محلول آمونیوم هپتامولیبدات با غلظت ۱ مولار را در بالن ۳ دهانه قرار داده و به‌طور متناوب در دمای ۵۰°C و به‌مدت ۴ ساعت هم زده شد. سپس محلول صاف و رسوب حاصل پس از شستشو با آب مقطر در دمای اتاق خشک شده و دانه‌بندی با مش مورد نظر (۲۲۴-۴۰۰) تهیه شد. سپس برای تهیه کامپوزیت مذکور ۵ گرم پودر سریم‌مولیبدات و ۱۰ cc محلول DMSO در داخل بالن ۳ دهانه و در دمای ۵۰°C و به‌مدت ۳ ساعت هم زده شد. ۴ گرم PAN با ۴۰ cc محلول DMSO و چند قطره Tween مخلوط شده و به‌مدت ۴ ساعت هم زده شد و سپس به محلول بالن ۳ دهانه اضافه شد [۸]. محلول حاصل در دمای ۵۰°C و به‌مدت ۴ ساعت هم زده و کامپوزیت شکل گرفت.

۱. Merck	۲. $(NH_4)_2.Ce(NO_3)_6$	۳. $(NH_4)_6MO_7O_{24}.4H_2O$	۴. DMSO- C_2H_6SO
۵. PAN- $[CH_2-CH(CN)]_n-$	۶. Aldrich	۷. Tween-80- $C_{64}H_{124}O_{27}$	۸. $Cu(NO_3)_2.3H_2O$
۹. Perkin Elmer	۱۰. Brucker-Vector	۱۱. Infors AG-Aquatron	۱۲. Philips-ASAP
۱۳. CER.M			

۳. تهیه کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل

در ابتدا جاذب H.C.F.C با ترکیب $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ از طریق مخلوط کردن تدریجی محلول ۰/۲۵ مولار مس هگزاسیانوفرات (II) و محلول ۰/۷۵ مولار مس (II) نیترات با نسبت حجمی ۱:۱ در دمای 50°C تهیه شد. رسوب قهوه‌ای رنگ حاصل پس از دو روز باقی‌ماندن در محلول مادر، صاف و با آب دوبار تقطیر شده، شستشو داده شد و در داخل آون با دمای 70°C خشک شد. رسوب تهیه شده را با آسیاب به پودر تبدیل کرده و پس از عبور از الک‌های استاندارد به دانه‌بندی با مش $(224-400)\mu\text{m}$ رسانده و نهایتاً آماده برای تبدیل به کامپوزیت شد. برای تهیه کامپوزیت مذکور از رسوب جاذب، باید ابتدا در بالن یک لیتری سه دهانه مجهز به سیستم همزن، ۵ گرم پودر هگزاسیانوفرات مس را در ۲۰ cc دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) حلال پلی‌اکریلونیتریل، در دمای 50°C به مدت دو ساعت به‌طور یکنواخت هم زد. سپس ۵ گرم پودر PAN (با نسبت وزنی ۱:۱ با هگزاسیانوفرات مس) در ظرفی جداگانه با ۵۵ cc از محلول DMSO مخلوط کرده و به‌منظور سرعت بخشیدن به انحلال پلیمر، به این مخلوط چند قطره (سورفکتانت^۱) اضافه شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت و در دمای 50°C هم زده شد تا کاملاً یکنواخت و شفاف شود. نهایتاً این مخلوط همگن PAN را وارد بالن ۳ دهانه کرده و به مدت ۳ ساعت در دمای 50°C با مخلوط جاذب و DMSO هم زده شد.

بحث و نتیجه‌گیری

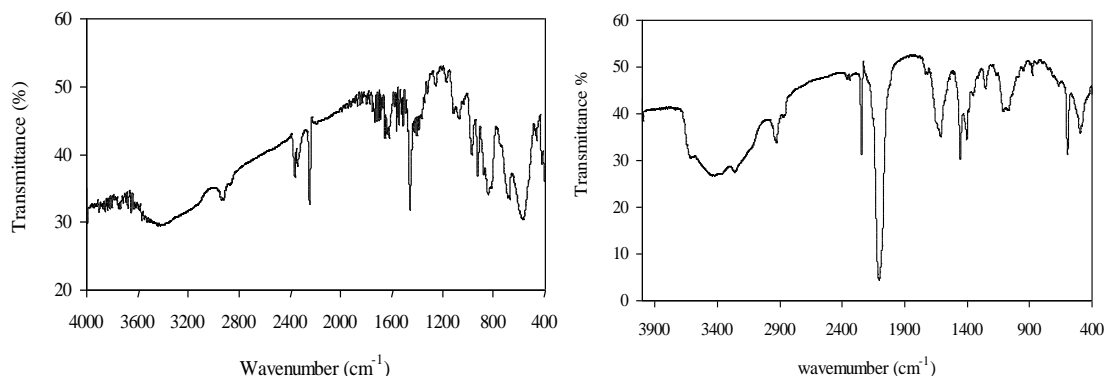
۱. طیف مادون قرمز در کامپوزیت‌های سنتز شده

پیک پهن جذبی در ناحیه $3000-3650\text{cm}^{-1}$ در کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل و 3650cm^{-1} در کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل مربوط به ارتعاش کششی مولکول‌های آب درون شبکه‌ای است. همچنین پیک ناحیه 1620cm^{-1} هر دو کامپوزیت ناشی از ارتعاش خمشی مولکول‌های آب موجود در ترکیب آن‌ها است. پیک مشاهده شده در ناحیه 1100cm^{-1} کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل ناشی از ارتعاش خمشی پیوند Ce-O-H است، در حالی‌که پیک ناحیه 2250cm^{-1} کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل نشان‌گر حضور گروه سیانید در ساختمان آن است.

در کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل پیک ناحیه 1465cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی $-\text{CH}_2-$ ، ناحیه $1080-1100\text{cm}^{-1}$ به علت وجود ارتعاش کششی در پیوند C-O، ناحیه $895-936\text{cm}^{-1}$ به دلیل حضور یون مولیبدات، پیک‌های ناحیه $400-800\text{cm}^{-1}$ به دلیل حضور یون $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$ و در ناحیه 2250cm^{-1} به دلیل حضور گروه نیتریل در ترکیب سنتز شده هستند.

۱. Tween-80

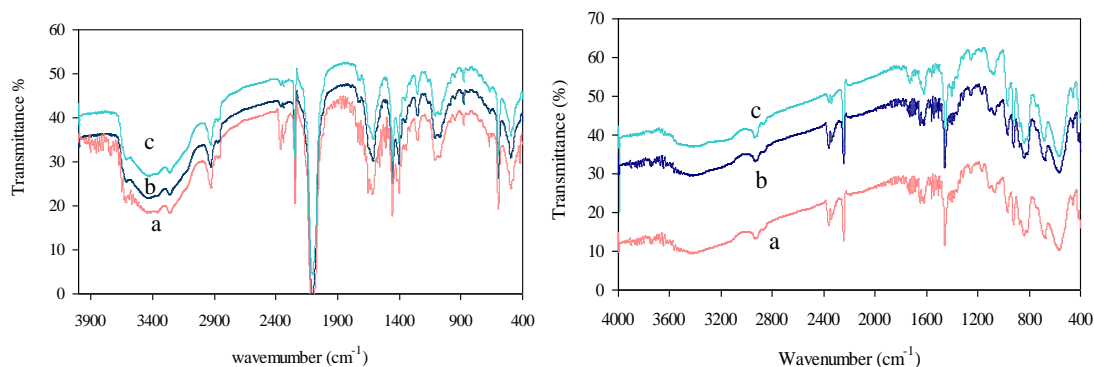
در کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل بیک نواحی $450-600\text{ cm}^{-1}$ به دلیل وجود پیوند کربن- فلز، ناحیه 1100 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی C-O، ناحیه 3000 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی CH- و ناحیه 1465 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه CH_2 - است [۹].



شکل ۱. طیف IR (سمت راست) برای کامپوزیت سریم مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل و (سمت چپ) برای کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل

۲. پایداری در برابر تابش گاما

کامپوزیت‌های سنتز شده تحت تابش‌های 100 KGy و 200 KGy قرار گرفتند. هدف سنجش عمل‌کرد گرانول‌های کامپوزیت با شرایط واقعی است. در ادامه نمونه‌های موجود با IR آنالیز شد و هر سه نمودار را یکجا رسم کرده تا تغییرات بیک‌های طیف IR دقیقاً بررسی شود. با توجه به شکل ۲ می‌توان نتیجه گرفت که هر دو کامپوزیت در برابر تابش‌های شدید مانند تابش 200 KGy مقاوم است و هیچ‌گونه تغییر محسوسی در طیف IR به دست آمده از کامپوزیت‌های سنتز شده، ایجاد نشده است.



شکل ۲. مقایسه طیف‌های IR برای سه نوع کامپوزیت (A) تابش ندیده (B) تابش 100 KGy (C) تابش 200 KGy برای (سمت راست) کامپوزیت سریم مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل و (سمت چپ) کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل

۳. اندازه‌گیری سطح مخصوص کامپوزیت‌ها

بر اساس آزمایش BET میزان سطح مخصوص کامپوزیت‌های مذکور در جدول ۱ ذکر شده است:

جدول ۱. سطح مخصوص کامپوزیت‌های سنتز شده

نام جاذب	سطح مخصوص
CER.M-PAN	$A^*(BET) = 25/18 \text{ m}^2/\text{g}$
H.C.F.C-PAN	$A^*(BET) = 72/58 \text{ m}^2/\text{g}$

بر اساس نتایج حاصل مشاهده می‌شود که اختلاف فاحشی در سطح جذب مخصوص این دو کامپوزیت وجود دارد.

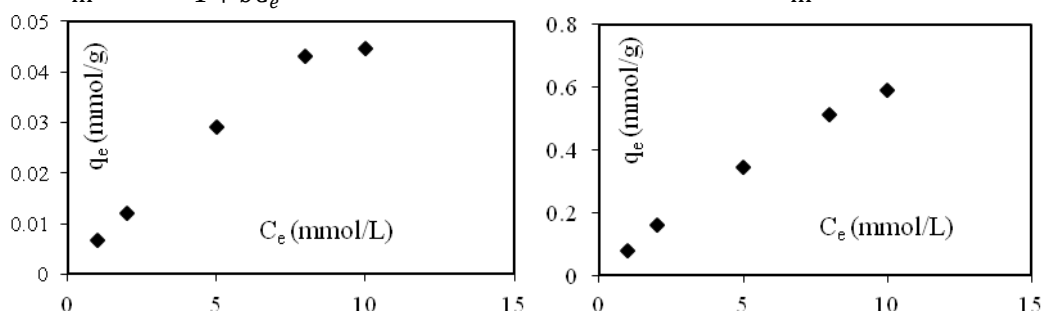
۴. ایزوترم‌های جذبی

روابط زیر به ترتیب بیانگر روابط لانگمور و فروندلیچ بر اساس فرآیند جذب با استفاده از کربن فعال است

$$: [10], [11]$$

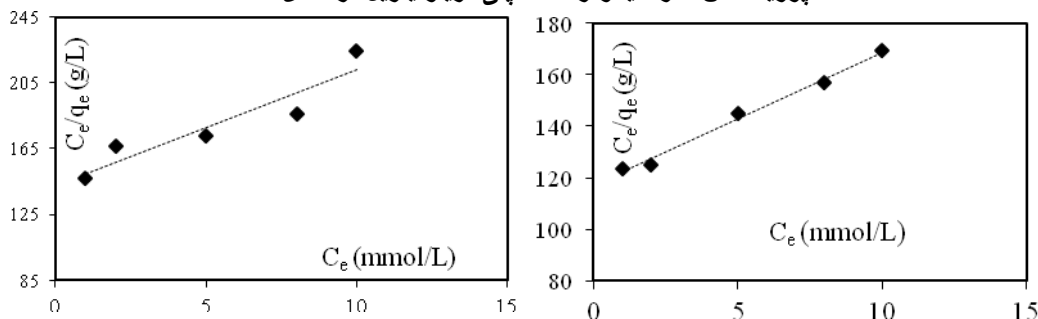
$$\frac{x}{m} = q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \text{ لانگمور}$$

$$\frac{x}{m} = q_e = K C_e^{1/n} \text{ فروندلیچ}$$



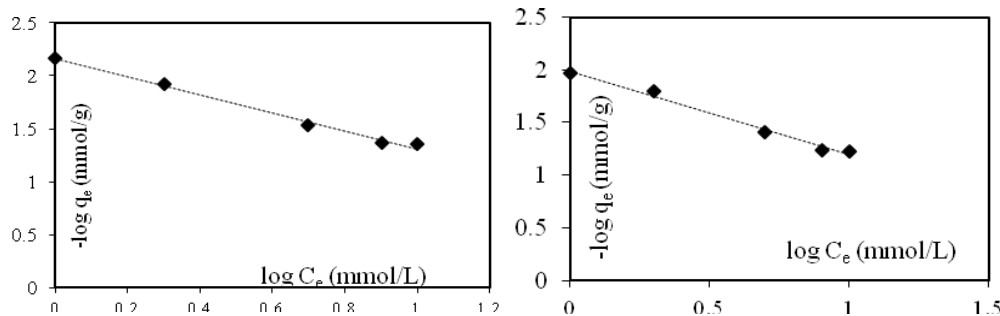
شکل ۳. نمودار ایزوترم جذبی یون CS^+ روی (سمت راست) کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل و (سمت چپ)

کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل در دمای 298 K



شکل ۴. نمودار ایزوترم جذبی یون CS^+ روی (سمت راست) کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل

و (سمت چپ) کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل بر اساس معادلات لانگمور در دمای 298 K



شکل ۵. نمودار ایزوترم جذبی یون CS^+ روی (سمت راست) کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل

و (سمت چپ) کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل بر اساس معادلات فروندلیچ در دمای 298 K

در شکل ۳ نمودار ایزوترم جذبی برای کامپوزیت‌ها رسم شده است. شکل‌های ۴ و ۵، این نمودارها را بر اساس روابط و پارامترهای لانگمور و فروندلیچ نشان می‌دهد تا مشخص شود که این جاذب‌ها از کدام رابطه تبعیت می‌کند. جدول ۲ پارامترهای معادلات ایزوترم جذبی لانگمور و فروندلیچ برای کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد [۱۲]، [۱۳]:

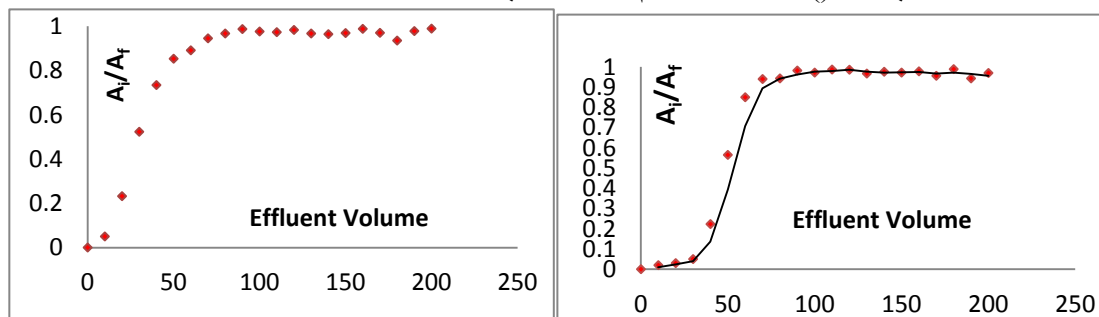
جدول ۲. پارامترهای معادلات لانگمور و فروندلیچ در ایزوترم جذبی یون Cs^+ در کامپوزیت‌ها در دمای 298 K

		CER.M-PAN	H.C.F.C-PAN
Langmuir constants	q_{max} (mmol/g)	۰/۰۳۰	۰/۱۹۲
	b (L/mmol)	۰/۰۵۳	۰/۰۴۴
	R^2	۰/۹۴۲	۰/۹۹۱
Freundlich constants	K (mmol/g)	۰/۰۰۷	۰/۰۱۰
	$1/n$	۰/۸۵۴	۰/۷۹۴
	R^2	۰/۹۹۳	۰/۹۸۸

با توجه به مقادیر جدول مذکور مشخص شد که جاذب کامپوزیتی سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل از معادلات فروندلیچ تبعیت کرده و جذب در این نوع کامپوزیت، به‌صورت چند لایه‌ای است. همچنین جاذب کامپوزیتی مس‌هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل از معادلات لانگمور تبعیت کرده و جذب در این نوع کامپوزیت سنتز شده، به‌صورت تک لایه‌ای است [۱۴]، [۱۵].

آزمایش محیط پیوسته

در این مرحله مقدار $0/2$ گرم از هر دو کامپوزیت، وارد ستون‌های شیشه‌ای به قطر $0/8 \text{ CM}$ و طول 60 CM گردید. سپس 200 CC از محلول حاوی کاتیون Cs^+ همراه با ردیاب (با غلظت 50 PPM) از ستون عبور داده شد. اکتیویته آزمایشگاهی ردیاب مورد نظر 900 MCI بود. دبی جریان خروجی با پمپ‌های پرستالیتیک در حدود $0/66$ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شد. محلول خروجی از ستون در حجم‌های 10 میلی‌لیتری در ظروف پلی‌اتیلنی جمع‌آوری شده و میزان CS^{137} موجود با دستگاه گاما اسپکترومتري اندازگیری شد. نهایتاً با رسم نسبت A_i/A_f (اکتیویته ورودی به اکتیویته نهایی) بر حسب حجم مایع خروجی، منحنی‌های جذبی در روش پیوسته تهیه شد [۱۶]. شکل ۷ نمودار جریان پیوسته (1 جذب یون سزیم بر روی کامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد).



شکل ۶. نمودار جریان پیوسته () برای جذب یون Cs^+ روی (سمت راست) کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل و (سمت چپ) کامپوزیت مس‌هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل

۱. Breakthrough

در انتها با استفاده از نرم‌افزار مت‌لب برنامه‌ای تهیه شد که میزان ظرفیت جذب روی جاذب سنتز شده را در شرایطی که فقط ۰/۰۵ درصد جاذب اشباع شده باشد (شرایط عملی) و یا به‌صورت کامل و ۱۰۰ درصد، محاسبه کند [۱۷]، [۱۸]. حجم جاذب وارد شده در داخل ستون $2/5 \text{ cm}^3$ است از این رو، دبی جریان عبوری 15 BV/hr است. در جدول ۳ میزان ظرفیت جذب برای هر دو کامپوزیت سنتز شده در شرایط ۵ درصدی و ۱۰۰ درصدی و همچنین راندمان ستون جاذب، ارائه شده است.

جدول ۳. میزان ظرفیت جذب در آزمایش ستونی برای جاذب‌ها

Flowrate, BV/hr		Dynamic capacity at 5% breakthrough (Practical)		Dynamic capacity at 100% breakthrough (Total)		Efficiency of adsorbent column (%)	
CER.M-PAN	H.C.F.C-PAN	CER.M-PAN	H.C.F.C-PAN	CER.M-PAN	H.C.F.C-PAN	CER.M-PAN	H.C.F.C-PAN
۱۵	۱۵	۲/۴۳ mg Cs/g	۷/۳۱ mg Cs/g	۸/۵ mg Cs/g	۱۱/۴۶ mg Cs/g	۲۸/۶۷	۶۳/۷۸

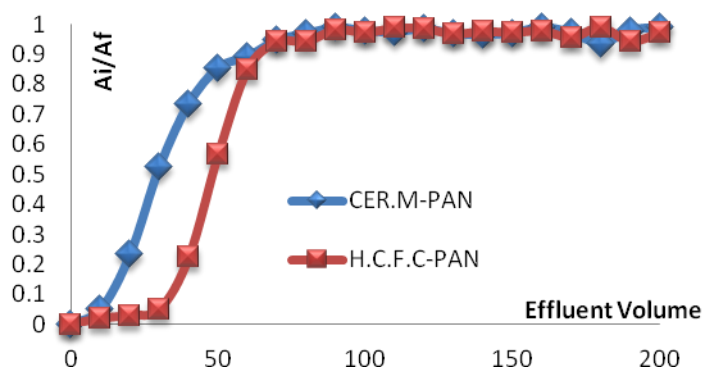
مقایسه کامپوزیت‌ها

کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل: با فرمول مولکولی $\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{HMO}_4)_2\text{-PAN}$ ساختار کریستالی ندارد و به‌صورت آمورف است. سطح مخصوص گرانول‌های جاذب معادل $25/18 \text{ m}^2/\text{g}$ است که نشان‌گر ساختار نامناسب این کامپوزیت برای تبادل یونی است. پارامترهای ترمودینامیکی گرماگیر بودن فرآیند را نشان می‌دهد. این کامپوزیت از رابطه فروندلیچ تبعیت کرده و ثابت رابطه فروندلیچ (K) آن برابر $0/007$ و $(1/n)$ برابر $0/854$ و عدد رگراسیون $R^2 = 0/993$ است. ظرفیت جذب کل پویا^۱ برابر با $8/50 \text{ mg Cs/g}$ و ظرفیت جذب عملی پویا^۲ برابر با $2/431 \text{ mg Cs/g}$ (حجم بستر $2/5 \text{ cm}^3$ و دبی جریان 15 BV/h) و راندمان ستون برابر $28/67$ درصد شد.

کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات II- پلی‌اکریلونیتریل: با فرمول مولکولی $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-PAN}$ ساختار کریستالی دارد. سطح مخصوص گرانول‌های جاذب معادل $73/58 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده که بیان‌گر ساختار مناسب این کامپوزیت برای تبادل یونی است. پارامترهای ترمودینامیکی گرماگیر بودن فرآیند را نشان می‌دهد. بیشینه ظرفیت جذب (q_{max}) از رابطه لانگموور تبعیت کرده و برابر با $0/192 \text{ mmol/g}$ و ثابت رابطه لانگموور (b) برابر با $0/044$ و عدد رگراسیون $R^2 = 0/991$ است. ظرفیت جذب کل پویا برابر با $11/46 \text{ mg Cs/g}$ و ظرفیت جذب عملی پویا برابر با $7/31 \text{ mg Cs/g}$ (حجم بستر $2/5 \text{ cm}^3$ و دبی جریان 15 BV/h) و راندمان ستون برابر $63/78$ درصد شد.

۱. DC, Total

۲. DC, Practical



شکل ۷. مقایسه جذب ستونی هر دو کامپوزیت و نمایش اختلاف عملکرد در جذب ۵ درصد

با توجه به شکل ۷ و مقایسه راندمان جذب ستونی جاذب‌ها، مشخص شد که در شرایط محیطی برابر، کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات-II-پلی‌اکریلونیتریل میزان کاتیون Cs^+ بیشتری را نسبت به کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل جذب می‌کند. این امر به دلیل خاصیت تخلخلی زیاد کامپوزیت مس هگزاسیانوفرات-II-پلی‌اکریلونیتریل و همچنین آمورف بودن کامپوزیت سریم‌مولیبدات-پلی‌اکریلونیتریل است.

منابع

1. A. Zhang, Q. Hu, "Adsorption of cesium and some typical coexistent elements onto a modified macroporous silica-based supramolecular recognition material", *Chemical Engineering Journal*, No.159 (2010) 58-66.
2. J. Vejsada, T. D. Hradil, Z. Øanda, E. Jelínek, K. Štulík, "Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays – a comparative study", *Applied Clay Science*, No. 30 (2005) 53-66.
3. J. Wu, B. Li, J. Liao, Y. Feng, D. Zhang, J. Zhao, W. Wen, Y. Yang, N. Liu, "Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral", *Journal of Environmental Radioactivity*, No.100 (2009) 914-920.
4. Y. Park, Y. C. Lee, W. S. Shin, S. J. Choi, "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)", *Chemical Engineering Journal*, No.162 (2010) 685-695.
5. A. K. Kaygun, S. Akyil, "Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, No 147 (2007) 357-362.
6. S. Rengaraj, Y. Kim, C. K. Joo, K. Choi, J. Yi, "Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H", *Korean Journal of Chemical Engineering*, No. 21 (2004).

7. Y. Omer, A.Yalcin, G. Fuat, "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite", Water Research, No. 37 (2003).
8. F. Šebesta, J. John, A. Motl, J. Watson, "Development of PAN-based absorbers for treating waste problems at U.S. DOE facilities", 5th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM (1995) 361-370.
9. A. Nilchi, B. Maalek, A. Khanchi, M. Ghanadi Maragheh, A. Bagheri, "Cerium(IV) molybdate cation exchanger: Synthesis, properties and ion separation capabilities", Radiation Physics and Chemistry, No.75 (2) (2006) 301-308.
10. N. Unlu, M. Ersoz, "Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions", Journal of Hazardous Materials, No. 136 (2006) 272-280.
11. E. Metwally, T. El-Zakla, R. R. Ayoub, "Thermodynamics study for the sorption of ^{134}Cs and ^{60}Co radionuclides from aqueous solutions", Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, Vol.9, No. 1 (2008) 1-6.
12. H. M. F. Freundlich, "Uber die adsorption in losungen", International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics, Vol.57 (1906) 385-470.
13. S. M.Hasany, M. H. Chaudhary, "Adsorption behavior of microamounts of cesium on manganese dioxide", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 84/2 (1984) 247-256.
14. C. Namasivayam, M. V. Sureshkumar, "Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent", Bioresource Technology, No. 99 (2008) 2218-2225.
15. S. M. Hasany, M. H. Chaudhary, "Adsorption of cadmium from aqueous solutions on manganese dioxide", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, No.89 (1985) 353-363.
16. A. M. El-Kamash, "Evaluation of zeolite a for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous using batch and fixed bed column operations", Journal of Hazardous Materials, No. 151 (2008) 432-445.

17. R. Saberi, A. Nilchi, S. RasoliGarmarodi, R. Zarghami, "Adsorption characteristic of ^{137}Cs from aqueous solution using PAN-based sodium titanate silicate composite", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, No. 284 (2010) 461-469.
18. T. A. Todd, V. N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", Radiochemistry, Vol. 47 (4) (2005) 398-402.