

فسفونایت در همسایگی نانوذرات تیتانیا برای جذب بهینهی کبالت (II) از محلول‌های آبی به‌عنوان فلز مزاحم در پسماندهای هسته‌ای

ایروانی، عفت*

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای

چکیده:

جداسازی کبالت (II) موجود در پسماندهای هسته‌ای به‌طور معمول به کمک اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید انجام می‌گیرد. ترکیب حاصله محلول در آب بوده، به‌طور غیر مستقیم به محیط زیست نفوذ می‌کند. در این پروژه، راهکاری برای بهینه‌سازی حذف کبالت (II) ارائه می‌شود. به این منظور، سطح نانوذرات تیتانیوم اکسید توسط ترکیب آمینو تری متیلن فسفونیک اسید عامل‌دار و مشخصه‌یابی شده و به‌عنوان جاذب برای جذب کبالت (II) به‌کار گرفته شد. مشاهده‌ی باند جذبی مربوط به PO_3^{2-} در طیف مادون قرمز، حضور گروه‌های اصلاح‌کننده را بر سطح نانوذرات تایید کرد. کبالت (II) با غلظت اولیه‌ی 70 mg L^{-1} در pH برابر با ۸ و در مدت 70 min به میزان ۹۴٪ حذف شد.

کلمات کلیدی: فسفونایت، کبالت (II)، تیتانیوم اکسید، جذب سطحی

مقدمه :

یون‌های فلزی آزاد در محلول‌های آبی پسماندهای هسته‌ای به‌عنوان کاتالیست برای انجام بسیاری واکنش‌های ناخواسته عمل می‌کنند [۱]. فرایندهایی مانند پورکس برای آمایش سوخت هسته‌ای به‌کار گرفته می‌شوند [۲] که نتیجه‌ی آن پسماند هسته‌ای بسیار رادیواکتیو است. کبالت از جمله‌ی فلزات سنگین موجود در پسماندهای هسته‌ای می‌باشد که از عوامل استخراج‌کننده‌ای مانند اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) برای حذف آن استفاده می‌شود. این در حالیست که ترکیب حاصل از واکنش EDTA و کبالت (II) از حلالیت بالایی در آب برخوردار بوده و به‌طور غیر مستقیم موجب آلودگی زنجیره‌ای محیط زیست می‌گردد. ضمن این‌که بازیابی حلال‌ها و معرف‌های آلی با دشواری‌های زیادی روبرو می‌باشد [۳]. پلی فسفونایت‌ها دسته‌ای از کی‌لیت شونده‌های شناخته شده قوی می‌باشند. آمینو تری متیلن فسفونیک اسید که ما از آن به اختصار تحت عنوان NPA یاد می‌کنیم، گذشته از سه گروه فسفونیک اسید، دارای یک اتم نیتروژن آمینی نیز می‌باشد که قادر به تشکیل کمپلکس با یون فلزی آزاد از طریق تشکیل حلقه‌هایی از هترواتم‌ها در اطراف آن می‌باشد. این فرآیند کی‌لیت شدن نام دارد. کمپلکس‌هایی که به طریق کی‌لیت شدن تشکیل می‌شوند، در مقایسه با یون‌های کمپلکس نشده، فعالیت بسیار کم‌تری را از خود نشان می‌دهند.

استخراج، تبلور، تبادل یونی و انواع جذب‌های سطحی فیزیکی از دیگر روش‌های به‌کار رفته جهت آمایش پسماندهای هسته‌ای می‌باشند [۴]. دشواری بازیابی حلال آلی، حلالیت کمپلکس‌های حاصله در آب و تاثیر منفی بر محیط زیست از یک طرف و ناکارآمدی جذب سطحی به تنهایی از طرف دیگر ما را واداشت تا با تلفیق این دو روش، یعنی جذب سطحی و در عین حال استفاده از ترکیب آلی کی‌لیت‌کننده، راندمان عمل را در جذب یون‌های فلزی آزاد و خروج ایمن آن‌ها از پسماند هسته‌ای را افزایش دهیم. به این منظور ویژگی‌های جذبی تیتانیوم اکسید (قیمت مناسب، پایداری شیمیایی و حرارتی، غیر سمی بودن) به کمک آمینو تری متیلن فسفونیک اسید بهبود داده شد.

روش کار :

طیف مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه طیف‌سنج BRUKER VECTOR22 تهیه شد. آنالیز حرارت‌سنجی توسط دستگاه RHEOMETRICSCIENTIFIC STA 1500 thermal analyzer انجام گرفت. دستگاه COVANTO CROM-NOVA 2000 برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه (BET) مورد استفاده قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با میکروسکوپ JEOL 3010 REM CamScan-4DV به دست آمد. غلظت نهایی یون‌های فلزی محلول در فرایند جذب توسط طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده القائی از نوع ICP-AES, Optima, 7300DV اندازه‌گیری شد.

تهیه جاذب

۱/۴ mL از NPA با درصد وزنی برابر با ۵۰٪ در ۵۰ mL آب مقطر حل شده، به ۱ g تیتانیوم اکسید اضافه و به مدت ۲۴ h در دمای محیط هم زده شد. جامد حاصل از سانتریفیوژ مخلوط واکنش به مدت ۳۰ min و با سرعت ۱۲۰۰۰rpm، دو بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده و سپس در دمای ۵۰°C خشک شد.

هضم جاذب‌های تهیه شده

به ۵۰ mL از محلول NPA، ۱ mL سولفوریک اسید و ۰/۴ g آمونیوم پرسولفات اضافه شده و به مدت ۳۵ min حرارت داده شد تا حجم آن به ۱۰ mL کاهش یافت. پس از سرد شدن، ۱ قطره فنل فتالین به مخلوط اضافه شده و با سدیم هیدروکسید (۱ N) تا مشاهده تغییر رنگ به صورتی بسیار کمرنگ خنثی شد. در پایان با آب مقطر به حجم ۵۰ mL رسانده شد.

تهیه معرف ترکیبی

۵۰ mL محلول سولفوریک اسید (۹/۴ M)، ۵ mL محلول پتاسیم آنتیمونیل تارترات (۰/۰۰۴ M)، ۱۵ mL محلول آمونیوم مولیبدات (۰/۰۳ M) و ۳۰ mL محلول اسکورییک اسید (۱/۵ M) به ترتیب یاد شده به هم اضافه شدند تا رنگ آن یکنواخت شود (معرف تهیه شده فقط تا ۴ h پایدار است). سپس معرف به شیشه تمیز شستشو داده شده با نیتریک اسید منتقل شد.

تهیه‌ی محلول‌های استاندارد و رسم منحنی کالیبراسیون

۸ mL از معرف ترکیبی به هر ۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ از محلول هضم شده اضافه شده، با آب مقطر به حجم ۵۰ mL رسانده شد. به این ترتیب محلول‌هایی با غلظت‌های به ترتیب برابر 1 mg L^{-1} ، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ تهیه شد، سپس شدت جذب هر یک در طول موج برابر با ۸۸۰ nm با دستگاه UV اندازه‌گیری شده و منحنی کالیبراسیون رسم شد.

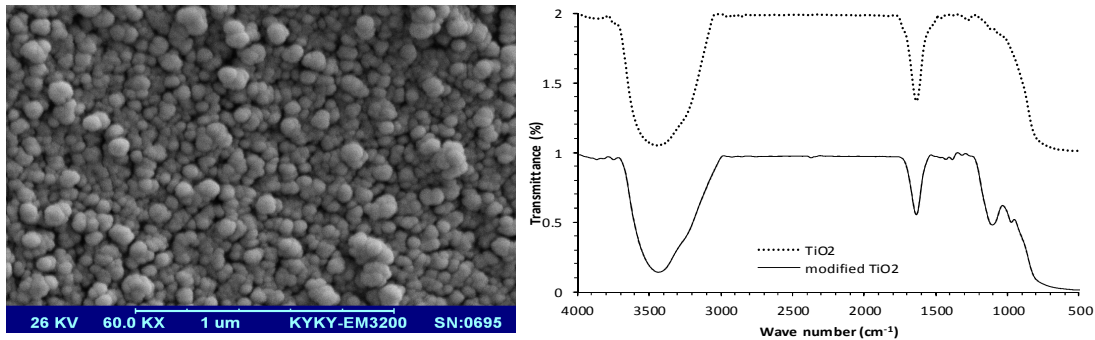
نتایج :

تهیه و شناسایی جاذب

بررسی تاثیر pH بر میزان NPA موجود بر سطح تیتانیوم اکسید در محدوده‌ی ۱ تا ۱۱ نشان داد که بیشینه‌ی مقدار NPA موجود بر سطح تیتانیوم اکسید ۰/۸٪ در pH برابر ۷ قابل حصول است. نسبت مقدار $\text{NPA}:\text{TiO}_2$ از ۱:۴ تا ۱۷:۴ تغییر داده شد. با افزایش نسبت مولی، مقدار NPA موجود بر سطح همچنان رو به افزایش بود.

بر اساس تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تیتانیوم دی اکسید پس از اصلاح سطح توسط NPA هموزن و برخوردار از پخش یکنواختی بوده و تجمع قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود (شکل ۱، سمت چپ).

بر اساس نتایج آنالیز BET، نانوذرات از مساحت سطح ویژه‌ای برابر با $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ برخوردارند. آنالیز حرارتی نشان‌دهنده کاهش وزنی در حدود ۴/۸٪ در سه مرحله برای جاذب بود. کاهش وزن تا حوالی ۲۰۰ مربوط به از دست دادن آب و آب ساختاری و بوده و پس از آن را می‌توان به تجزیه‌ی گروه آلی فسفونایت و جدا شدن آن از سطح نسبت داد. مشاهده دو باند جذبی در طیف FTIR، در 1101 cm^{-1} و 974 cm^{-1} به باندهای ارتعاشی متقارن و نامتقارن گروه‌های PO_3^{2-} نسبت داده شد. (شکل ۱، سمت راست).



شکل شماره (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مربوط به جاذب بعد از اصلاح سطح (سمت چپ) طیف FT-IR مربوط به جاذب قبل و بعد از اصلاح سطح (سمت راست)

آزمایشات جذب کبالت (II)

اثر نسبت مولی فسفونایت به جاذب پایه بر جذب کبالت (II)

بر اساس نتایج آنالیز UV، با افزایش نسبت مولی گروه فسفونایت به تیتانیوم دی اکسید از ۱:۴ تا ۴:۴ یا همان ۱:۱ شاهد افزایش معنادار درصد اتمی فسفر بر سطح تیتانیوم دی اکسید بودیم که متناسب با مقدار گروه اصلاح کننده موجود در سطح می باشد.

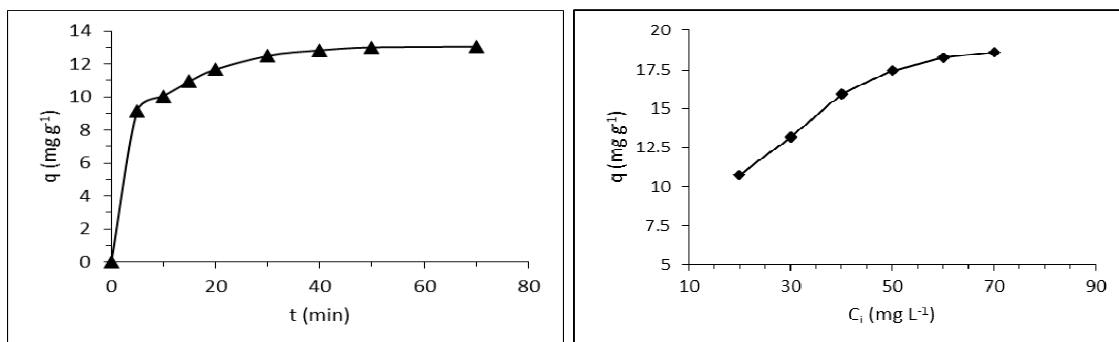
اثر جاذب با نسبت های مولی مختلف بر جذب کبالت (II) تحت شرایط عادی و بدون بهینه سازی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی جذب کبالت (II) برای نمونه ۱:۱ به عنوان بهترین جاذب، بیش ترین درصد جذب را به همراه داشت با افزایش نسبت مولی اصلاح کننده به تیتانیوم دی اکسید در مقایسه با تیتانیوم دی اکسید خالص، درصد جذب دی اکسید اصلاح شده افزایش یافته است. شاید بتوان اثر مثبت اصلاح سطح در فرآیند جذب را به اثر لیگاندی گروه فسفونایت و کمک آن به نزدیک کردن کاتیون های کبالت (II) به سطح نسبت داد. به این ترتیب نسبت مولی ۱:۱ برای آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- درصد اتمی فسفر به دست آمده با آنالیز EDX بر سطح نانوتیتانیا با نسبت های مولی مختلف

نسبت مولی NPA:TiO ₂	۱:۴	۲:۴	۴:۴	۶:۴	۹:۴	۱۳:۴	۱۷:۴
درصد جذب	۲۸/۹۵	۵۳/۷۲	۷۲/۳۶	۶۸/۱۹	۶۳/۷۴	۵۹/۱۵	۵۳/۱۴

تعیین زمان تعادل و غلظت بهینه ی کبالت (II)

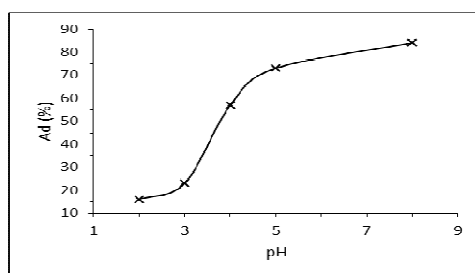
فرآیند حذف کبالت (II) با غلظت اولیه 30 mg L^{-1} در ۱۵ دقیقه اول سریع اتفاق می افتد و پس از گذشت ۷۰ min به تعادل می رسد (شکل ۲، سمت چپ). افزایش تدریجی غلظت کبالت (II) از 20 mg L^{-1} تا 70 mg L^{-1} موجب افزایش ظرفیت جاذب آن می شود (شکل ۲، سمت راست). فرآیند جذب به شدت وابسته به غلظت اولیه کبالت (II) می باشد.



شکل شماره (۲) اثر زمان و غلظت اولیه بر جذب کبالت (II)، به ترتیب شکل‌های سمت چپ و راست

II) اثر pH بر حذف کبالت

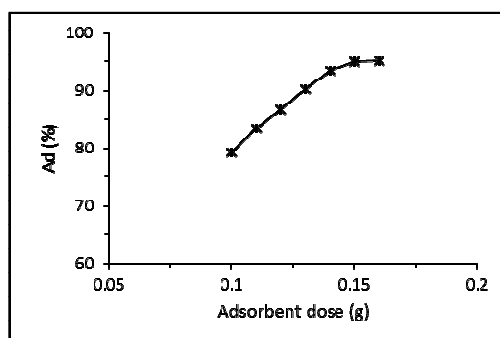
اثر pH در فرآیند جذب کبالت (II) در این پژوهش نیز مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۳). جذب کبالت (II) در pH ی برابر با ۸ در مقایسه با pH های ۲، ۴، و ۶ دارای بیشینه‌ی مقدار بود (۸۴٪). به نظر می‌رسد افزایش رقابت یون پروتونوم (H^+) با یون‌های کبالت (II) در pH های پایین جهت اشغال سایت‌های سطح موجب کاهش جذب می‌شود.



شکل شماره (۳) اثر pH بر جذب کبالت (II)

اثر مقدار جاذب

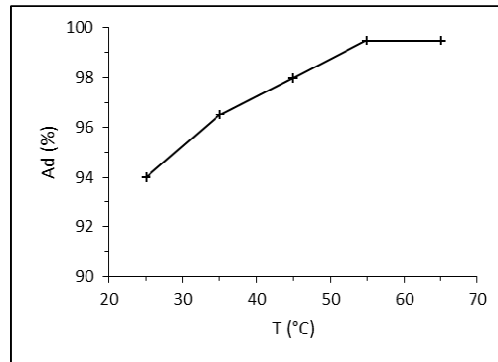
افزودن به مقدار جاذب از ۰/۱ g تا ۰/۱۵ g به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال برای جذب یون فلزی منجر به افزایش تقریبی ۲۰ درصدی کبالت (II) شده و پس از آن به علت کاهش شدید غلظت یون‌های کبالت (II) در میزان جذب بی‌تأثیر است (شکل ۴).



شکل شماره (۴) اثر مقدار جاذب بر جذب کبالت (II)

اثر دما بر جذب کبالت (II)

با افزایش دما از ۲۵ °C به ۵۵ °C، حذف کبالت (II) با غلظت اولیه‌ای برابر با ۷۰ mg L⁻¹ در pH برابر با ۸، از ۸۴٪ به ۹۴٪ رسید که نشان از گرماگیر بودن فرآیند جذب کبالت (II) را دارد (شکل ۵).



شکل شماره (۵) اثر دما بر جذب کبالت (II)

بررسی اثر یون رقیب

آزمایش‌های جذب کبالت (II) (توسط تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده در حضور یون‌های کلسیم و منیزیم با غلظت ۷۰ mg L⁻¹ در سیستم ناپیوسته انجام شدند. مقدار جذب کبالت (II) که بیش از ۹۴٪ بود، در حضور هر یک از یون‌های کلسیم و یا منیزیم به ۸۲٪ رسید.

بحث و نتیجه گیری :

تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده توسط آمینو تری متیلن فسفونیک اسید با نسبت‌های مولی مختلف تهیه و شناسایی شده، و اثر آن بر جذب کبالت (II) مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه جذب کبالت (II) توسط جاذب تهیه شده پس از بررسی عبارت بودند از: pH = ۸، مقدار جاذب: ۰/۱۵ g و t = ۷۰ min.

مراجع :

1. M.I. Ojovan, W.E. Lee, "An introduction to nuclear waste immobilisation," First ed.; Elsevier, Inc.: Britain, 2005; 35-41.
2. Integrated US. Used Fuel Strategy (2008), Analyses Performed by the International Nuclear Recycling Alliance (INRA), 1 May 2008. US DOE Report Under Contract # DE FC01-07NE24505.
3. S. Chitra, K. Paramasivan, and P.K. Sinha: "Sono-Photo Fenton Treatment of Liquid Waste Containing Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA)," I. J. N. M., 2, 89-94 (2013).
4. L.P. Sant' ana, T.C. Cordeiro, "Management of radioactive waste: A review," Int. Acad. Ecol. & Env. Sci., 6, 38-43 (2016).