



## جداسازی اورانیوم از محلول‌های آبی توسط نانوتیتانیای اصلاح شده

مرتضائی، مقداد<sup>(۱)</sup> - ابروانی، عفت\*<sup>(۲)</sup> - موسویان، محمدعلی<sup>(۱)</sup> یوسفی، طاهر<sup>(۲)</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

<sup>۲</sup> پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای

### چکیده:

با توجه به منابع محدود اورانیوم، این عنصر ارزشمند باید از پسماندها جدا شده و به چرخه مصرف بازگردد. در این پژوهش استخراج اورانیوم از محلول‌های آبی توسط نانوتیتانیای اصلاح شده در یک سیستم ناپیوسته به عنوان تابعی از pH محلول، میزان جاذب، غلظت اولیه یون اورانیوم، دما و زمان تماس بررسی شد. داده‌های تجربی تطابق خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر داشت و از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کنند. همچنین بررسی ترمودینامیکی نشان داد فرآیند جذب خودبه‌خودی و گرماده می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** فلزات سنگین، جذب سطحی، نانو تیتانیا، اورانیوم

### ۱- مقدمه:

از آنجا که امروزه حدود شانزده درصد کل توان مصرفی جهان از انرژی هسته‌ای تولید می‌شود، اورانیوم نقش مهمی در تولید انرژی دارد. به علت توسعه تکنولوژی هسته‌ای و افزایش نیروگاه‌های هسته‌ای، مصرف این ماده افزایش یافته است. در قسمت‌های مختلف چرخه سوخت، پسماند اورانیوم به وجود می‌آید که باید این عنصر ارزشمند از پسماندها جدا شده و به چرخه مصرف بازگردد [۱]. جاذب‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در این میان نانوتیتانیا به دلیل وجود درصد بالای اتم‌های موجود در سطح، نسبت بالای سطح ذرات به حجم واحد و نزدیکی اندازه دانه‌ها به اندازه اتم‌ها، دارای ویژگی‌های منحصر بفردی است [۲]. در این پژوهش پس از اصلاح سطح نانو تیتانیا توسط NPA<sup>۱</sup>، کارایی آن در جذب اورانیوم از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی شامل pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه محلول و دما بر فرآیند جذب اورانیوم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته و پارامترهای مدل‌های ایزوترمی نظیر لانگمویر، فرنلچ و دوبینین-رادوشکویچ و سینتیک جذب نظیر شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای تعیین می‌گردد. علاوه بر این پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند شامل تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس تعیین می‌گردد.

<sup>۱</sup> Amino trimethylen phosphonic acid



## ۲- روش کار

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

مواد استفاده شده در این تحقیق شامل NPA (۵۰ درصد وزنی) از شرکت Aldrich، پودر نانوتیتانیا (۸۰٪ آناتاز و ۲۰٪ روتایل)، اورانیوم نترات شش آبه  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، آب مقطر، نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید می‌باشد. همچنین تجهیزات استفاده شده در این تحقیق نیز شامل pH متر، همزن مغناطیسی، کوره، سانتریفیوژ و شیکر می‌باشد.

### ۲-۲- روش اصلاح سطح نانوتیتانیا

یک میلی‌مول از اصلاح کننده (NPA) را در ۵۰ mL آب مقطر حل کرده و سپس ۰/۴ g پودر نانوتیتانیا به آن اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ h ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی، هم زده شد. فاز جامد جدا شده سانتریفیوژ با آب مقطر شست و شو داده و نمونه‌ی مرطوب به دست آمده به مدت ۲۴ h ساعت در دمای ۵۵ °C در کوره خشک شد [۳].

### ۲-۳- آزمایش‌های جذب

برای انجام آزمایش‌های جذب، ۰/۰۵ g جذب به ۲۵ mL محلول یون فلزی با غلظت  $50 \text{ mg L}^{-1}$  در ظرف پلی اتیلنی اضافه و به مدت ۳ h داخل شیکر قرار داده شد. پس از جداسازی جاذب با استفاده از سانتریفیوژ، غلظت اولیه و نهایی یون فلزی با استفاده از آنالیز ICP تعیین و ظرفیت و درصد جذب طبق معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شدند.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Ad\%} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

$q_t$  میزان ماده‌ی جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب  $\text{mg g}^{-1}$  در زمان t،  $C_o$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t برای یون فلزی بر حسب  $\text{mg L}^{-1}$ ، v حجم محلول بر حسب mL و m جرم جاذب بر حسب mg می‌باشد.

اثر pH بر میزان جذب اورانیوم در محدوده‌ی ۳ تا ۸ بررسی شد. برای تنظیم pH از غلظت‌های مختلف نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شد.

برای یافتن مقدار جاذب بهینه، آزمایش جذب در مقادیر متفاوت ۰/۰۱ g تا ۰/۴ g انجام شد. زمان تعادلی با انجام آزمایش در بازه‌ی ۵ min تا ۲۰۰ min تعیین گردید.



همچنین برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز و دما، میزان جذب اورانیوم در محدوده‌ی  $10 \text{ mg L}^{-1}$  تا  $1 \text{ mg L}^{-1}$  و در سه دمای  $25^\circ\text{C}$ ،  $40^\circ\text{C}$  و  $55^\circ\text{C}$  اندازه‌گیری شد.

برای بررسی سینتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد که به ترتیب با معادله‌های ۳، ۴ و ۵ مشخص شده‌اند.

$$q_t = q_e - \exp(\ln q_e - K_1 t) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 - K_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

ضرایب  $K_1$ ،  $K_2$  و  $K_{id}$  ثابت میزان جداسازی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای به ترتیب با واحدهای  $\text{min}^{-1}$ ،  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  و  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$  می‌باشند.  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار ماده‌ی جذب شده در زمان  $t$  و در تعادل بر حسب  $\text{mg g}^{-1}$  و  $C$  ثابت مرتبط با ضخامت لایه مرزی بر حسب  $\text{mg g}^{-1}$  است. همچنین برای بررسی ایزوترم از مدل‌های لانگمویر، فرنرلیچ و دوینین-رادوشکویچ استفاده شده است که به ترتیب با معادله‌های ۶، ۸ و ۹ نشان داده شده‌اند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (8)$$

$$q_e = \ln q_{DR} - K \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K}} \quad (11)$$

در این معادله‌ها،  $q_m$  و  $q_e$  به ترتیب مقدار ماده‌ی جذب شونده بر روی جاذب در تعادل و ماکزیم ظرفیت جداسازی ماده جذب شونده بر حسب  $\text{mg L}^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بر حسب  $\text{mg L}^{-1}$  و  $K_L$  ضریب لانگمویر است که واحد آن عکس واحد غلظت می‌باشد و  $R_L$  نشان دهنده‌ی نوع ایزوترم می‌باشد.  $K_F$  ثابت فرنرلیچ بر حسب  $\text{mg L}^n \text{g}^{-1} \text{mg}^{-n}$  است که مرتبط با ظرفیت جذب می‌باشد و  $n$  ثابت بدون بعد فرنرلیچ است. در این روابط  $R$  ثابت عمومی گازها بر حسب  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلون می‌باشد. در مدل دوینین-رادوشکویچ،  $K$  ضریب فعالیت است که واحد آن  $\text{J}^{-2} \text{mol}^2$  بوده و مرتبط با متوسط انرژی آزاد جذب سطحی ( $E$ ) می‌باشد و  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی است که بر حسب  $\text{J mol}^{-1}$  می‌باشد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی جذب بر اساس معادلات ۱۲ و ۱۳ محاسبه شده است.



$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

$K_L$  ثابت ایزوترم لانگمویر بر حسب  $L \text{ mol}^{-1}$  و  $R$  ثابت عمومی گازها بر حسب  $\text{Kj mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  می‌باشد.

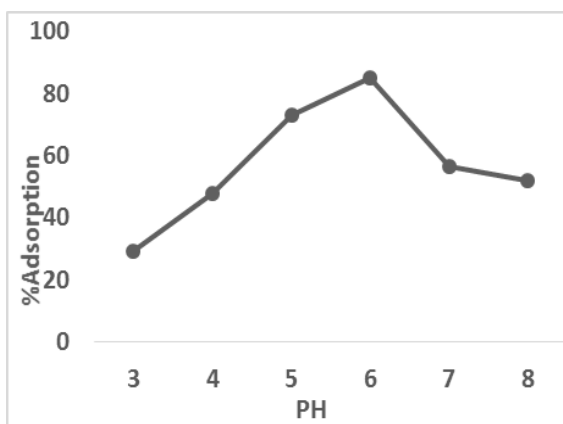
### ۳- نتایج

#### ۳-۱- بررسی اثر pH

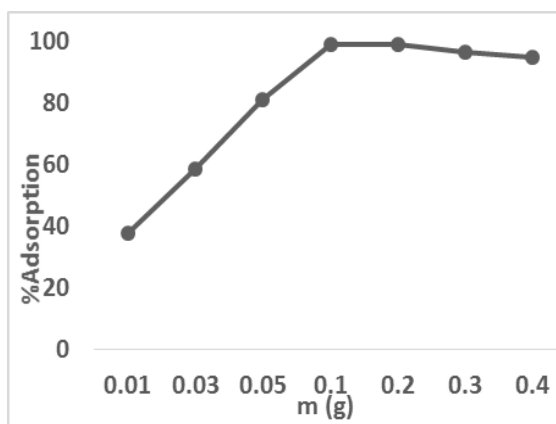
در pH های پایین، به دلیل حضور یونهای  $\text{H}^+$  در محلول و رقابت آن با یونهای اورانیوم جهت اشغال سطح جاذب، درصد جذب پایین می‌باشد. با افزایش pH و کاهش این رقابت، درصد جذب افزایش می‌یابد. در pH های بیش از ۶، ظرفیت جذب به دلیل رسوب یونهای فلزی در pH های بالا کاهش می‌یابد [۴]. در pH برابر با ۶، بیشینه‌ی ظرفیت جذب به دست آمد (شکل ۱). ادامه‌ی آزمایش‌ها در pH بهینه انجام شدند.

#### ۳-۲- بررسی اثر میزان جاذب

با افزایش میزان جاذب، درصد جذب به علت افزایش تعداد سایت‌های فعال برای جذب یون اورانیوم افزایش می‌یابد. این افزایش بعد از ۰/۱ g تاثیر چندانی در میزان جذب یون اورانیوم ندارد (شکل ۲)، به همین دلیل ادامه‌ی آزمایش‌ها با استفاده از ۰/۱ g جاذب انجام یافت.



شکل (۱) تاثیر pH بر جذب



شکل (۲) تاثیر میزان جاذب بر جذب

#### ۳-۳- تاثیر زمان تماس و بررسی سینتیک جذب سطحی

در ۱۰ min ابتدایی، به دلیل خالی بودن اکثر سایت‌های فعال جاذب، سرعت جذب بسیار بالا بوده و بیش از ۸۵٪ جذب در همان دقایق آغازین اتفاق می‌افتد، ولی با گذشت زمان و اشغال تدریجی جایگاه‌های فعال



روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته و نهایتاً به تعادل می‌رسد. با توجه به نتایج به دست آمده پس از گذشت حدود ۳۰ min، افزایش زمان تاثیر چشمگیری بر میزان جذب نداشته و در این زمان می‌توان گفت که فرآیند جذب به تعادل رسیده است.

به منظور بررسی مدل‌های سینتیکی، برازش غیر خطی داده‌های تجربی توسط نرم‌افزار Matlab انجام و پارامترهای سینتیکی محاسبه شده در جدول (۱) ارائه شده‌اند. مقایسه مقادیر ظرفیت جذب و همچنین  $R^2$  نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با مدل شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت بیشتری دارد.

جدول (۱) پارامترهای سینتیکی جذب اورانیوم

نفوذ درون ذره‌ای			شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			مدل
$R^2$	$K_{id}$	C	$R^2$	$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_1$	$q_e$	ثابت‌ها
۰/۷۹	۰/۱۸۱	۱۰/۱۷	۰/۹۹	۰/۰۶۳۷	۱۲/۲۸	۰/۸۷	۰/۲۶	۱۱/۹	مقادیر

### ۳-۴- تاثیر غلظت اولیه و بررسی ایزوترم جذب

با افزایش غلظت اورانیوم، به تدریج ظرفیت جذب به دلیل دسترسی بیشتر جایگاه‌های فعال جاذب افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر از  $300 \text{ mg L}^{-1}$  به علت اشباع شدن جایگاه‌های فعال افزایش ظرفیت جذب بسیار کم شده و تقریباً ثابت می‌ماند. افزایش دما نیز باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود.

بر اساس پارامترهای ایزوترمی (جدول ۲) مدل ایزوترم لانگمویر نسبت به دو مدل دیگر برازش بهتری با داده‌های تعادلی دارد، بنابراین می‌توان گفت جذب این فلز روی جاذب به صورت تک لایه می‌باشد.

جدول (۲) پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای جذب فلز اورانیوم در دماهای متفاوت

$R^2$	$R_L$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
۰/۹۷۹	۰/۰۳۴۸-۰/۴۱۹	۰/۱۳۸۲	۱۷/۴۲	۲۵
۰/۹۸۱۸	۰/۰۳۵۴-۰/۴۲۳	۰/۱۳۶۱	۱۹/۳۲	۴۰
۰/۹۷۵۵	۰/۰۳۸۴-۰/۴۴۴	۰/۱۲۵۱	۲۱/۰۵	۵۵

### ۳-۵- تاثیر دما و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی



منفی بودن تغییرات آنتالپی ( $-۲/۶۶۵۸ \text{ KJ mol}^{-1}$ )، گرماده بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد. مثبت بودن تغییرات آنتروپی ( $۰/۰۷۷۶۲۶ \text{ KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) و منفی بودن تغییرات انرژی آزاد در  $۲۵ \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )  $-۲۵/۷۹۸۴$  نیز به ترتیب بیان‌گر تمایل به بی‌نظمی بیش‌تر در سطح تماس جاذب و یون فلزی و خودبه-خودی بودن فرآیند جذب می‌باشد (جدول ۳).

جدول (۳) پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم توسط نانوتیتانیای اصلاح شده

$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$			$\Delta S^{\circ} \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^{\circ} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
$۲۵ \text{ }^{\circ}\text{C}$	$۴۰ \text{ }^{\circ}\text{C}$	$۵۵ \text{ }^{\circ}\text{C}$		
$-۲۵/۷۹۸۴$	$-۲۶/۹۶۲۸$	$-۲۸/۱۲۷۲$	$۰/۰۷۷۶۲۶$	$-۲/۶۶۵۸$

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

بر اساس نتایج حاصل از پروژه حاضر، نانوتیتانیای اصلاح شده با NPA جاذبی موثر و کارا برای استخراج اورانیوم از محلول‌های آبی می‌باشد. اثر پارامترهای pH محلول، میزان جاذب، غلظت اولیه فلز، دما و زمان تماس بررسی شد. pH بهینه برابر ۶ به دست آمد. داده‌های تجربی تطابق خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر داشت و از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کنند. همچنین بررسی ترمودینامیکی نشان داد فرآیند جذب خودبه‌خودی و گرماده می‌باشد.

#### ۵- مراجع

- 1- V. Manchanda, and P.N. Pathak, "Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview," Sep. Purif. Technol., **35**, 85-103 (2004).
- 2- L. Zhang, et al, "Sorption behavior of nano-TiO<sub>2</sub> for the removal of selenium ions from aqueous solution," J. Hazard. Mater., **170**, 1197-1203 (2009).
- ۳- قربانی، روح الله. (۱۳۹۴). بررسی جداسازی برخی از لانتانیدها از محلول‌های آبی با استفاده از نانوتیتانیای اصلاح شده با گروه عاملی فسفات. (پایان نامه کارشناسی ارشد)، دانشگاه تهران.
- 4- D, Das, et al, "Sorption of uranium on magnetite nanoparticles," J. radio. Nucl. Chem., **285**, 447-454 (2010).