

حذف اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو کامپوزیت

آقداود، آزاده^(۱) - رضایی، خدیجه*^(۱) - شکور، حمیدرضا^(۱) - سیاری، رسول^(۲)

۱- دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم و فن آوری‌های نوین، گروه کاربرد پرتوها

۲- سازمان انرژی اتمی، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای

چکیده:

در این پژوهش، کلینوپتیلولیت طبیعی به عنوان جاذبی ارزان قیمت به منظور حذف اورانیم از محلول‌های آبی استفاده شد. در بسیاری از مطالعات انجام شده، جذب یون‌های اورانیم از محلول‌های آبی اغلب در شرایط آزمایشگاهی مانند حل کردن ماده پرتوزا در آب مقطر بررسی شده است. در این پژوهش پساب سنتزی به گونه‌ای که آب آشامیدنی را شبیه‌سازی کند تولید شد و حذف اورانیم در حضور یون‌های مختلف موجود در آب آشامیدنی توسط ژئولیت طبیعی بررسی شد. دو فرم اصلاح شده کلینوپتیلولیت تهیه و ظرفیت جذب آن‌ها برای حذف اورانیم از آب شبیه‌سازی شده مورد بررسی قرار گرفت که حداکثر راندمان حذف اورانیم ۹۸/۹ به دست آمد.

کلمات کلیدی: کلینوپتیلولیت، اورانیم، آب شبیه‌سازی شده، تبادل یون، اکسید فلزی.

مقدمه:

اورانیم یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین در محیط زیست است که می‌تواند به طور طبیعی و یا از طریق فعالیت‌های انسانی از جمله دفع پسماند کارخانه‌های هسته‌ای، وارد منابع آبی شود [۱]. در برخی از پساب‌ها اورانیوم با غلظت قابل توجهی وجود دارد که دفع آن در محیط بدون کاهش غلظت اورانیوم آن تا کمتر از حد مجاز ($2\mu\text{g/L}$) مشکلات زیست محیطی به دنبال خواهد داشت. آلودگی پساب‌ها به اورانیم تهدید بزرگی برای آب‌های سطحی و زیر زمینی است زیرا اورانیم برخلاف آلاینده‌های آلی، تجزیه بیولوژیکی یا شیمیایی نمی‌شود بنابراین برای مدت زمان طولانی در خاک باقی می‌ماند و وارد آب‌های زیر زمینی می‌شود. پس لازم است پساب آلوده پیش از تخلیه به محیط زیست تصفیه شود. حذف آلاینده‌های پرتوزا نیاز به فن‌آوری و تکنیک‌های اقتصادی توجیه پذیر و کارآمد دارد. از سوی دیگر، هدف اصلی پس از بهره‌گیری از انرژی هسته‌ای، کاستن میزان اورانیم مصرفی و بهره‌گیری کامل‌تر از آن است. طبق برآورد آژانس بین‌المللی انرژی اتمی^۱، در سال ۱۹۹۵، میزان ذخایر اورانیم کره زمین در حدود ۵ تا ۶ میلیون تن برآورد شده است (گزارش شماره ۷۲۰۹، ۲۰۱۴). چنانچه اورانیم با شتاب فعلی مصرف شود، در آینده نه چندان دور میزان

^۱ International Atomic Energy Agency (IAEA)

تقاضا از تولید بیشتر خواهد شد و در نهایت تولید برق با استفاده از انرژی هسته‌ای دچار بحران خواهد شد. بنابراین دستیابی به روشی که بتوان اورانیم موجود در پسمان‌های هسته‌ای را به طور گزینشی جداسازی نمود تا بتواند مجدداً در چرخه سوخت مورد استفاده قرار گیرد اهمیت فراوانی دارد. روش‌های مختلفی برای حذف اورانیوم از پساب وجود دارد که در بین آن‌ها تبادل یونی یکی از موثرترین روش‌های حذف است، زیرا بدون نیاز به انرژی می‌تواند درصد بالایی از اورانیم را از پساب حذف کند [۲]. بنابراین از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. در این پژوهش به طور خاص به کاربرد روش تبادل یون با استفاده از ژئولیت کلینوپتیلولیت در حذف اورانیم از پساب پرداخته و با استفاده از اکسید فلز کارایی آن به صورت بهینه افزایش داده شد. نتایج این پژوهش بر روی مواد تبادل‌گر یونی معدنی می‌تواند منجر به تولید نانو ترکیباتی شود که برای حذف هسته‌های مختلف به ویژه یون‌های اورانیم از آب‌های آلوده و کاهش ورود آن‌ها به محیط زیست استفاده شود. همچنین به دلیل کاربرد گسترده تبادل‌گرهای یونی معدنی در صنعت هسته‌ای این نتایج می‌تواند در شاخه‌های مختلف این صنعت مانند پسمانداری محلول‌های پرتوزا که از نیروگاه‌های اتمی تولید می‌شوند و یا در مراحل مختلف تولید و آماده‌سازی سوخت هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد.

روش کار :

ابتدا ژئولیت دانه بندی و با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید رقیق شده شستشو داده شد. ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با استفاده از چرخه آمونیوم به فرم سدیمی تبدیل شد. فرم سدیمی کلینوپتیلولیت در مقایسه با فرم طبیعی و سایر فرم‌ها (فرم کلسیمی، پتاسیمی و ...) بهترین مبادله کننده یون برای حذف برخی کاتیون‌ها محسوب می‌شود [۳]. سپس ژئولیت در داخل کوره قرار گرفت تا مولکول‌های آمونیاک آزاد شده و ژئولیت به فرم هیدروژنی تبدیل شود [۴]. فرم هیدروژنی با استفاده از محلول ۱N سدیم نیترات طی ۷۲ ساعت به فرم سدیمی تبدیل شد. به منظور بهبود ظرفیت جذب اورانیم، اصلاح شیمیایی سطوح ژئولیت با استفاده از نانو ذرات روی اکسید انجام شد. پس از طی مراحل اصلاح جاذب، با توجه به نتایج به دست آمده از طیف XRD و جذب اتمی، بهترین نمونه نانو کامپوزیت سدیم کلینوپتیلولیت / روی اکسید برای انجام آزمایش‌های جذب و مقایسه نتایج آن با نتایج به دست آمده از فرم سدیمی ژئولیت، انتخاب شد. آب آشامیدنی سنتزی از ترکیب آب دی‌یونیزه با مقادیر معینی از منیزیم کلرید، کلسیم سولفات، سدیم بی‌کربنات، پتاسیم نیترات، سدیم کربنات و سدیم فلوراید تهیه شد. نوع و مقدار ترکیبات موجود در آب سنتزی با در نظر گرفتن حداکثر مقادیر مجاز تعیین شده توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران تعیین شد.

به منظور تعیین pH بهینه برای حذف اورانیم، اثر pH های مختلف بر جذب اورانیم توسط سدیم کلینوپتیلولیت و نانو کامپوزیت سدیم کلینوپتیلولیت / اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی اثر pH متغیرهایی نظیر غلظت اولیه محلول، مقدار جاذب، دما و زمان تماس ثابت نگه داشته شدند. با افزایش pH از

۳/۲ تا ۷/۲ جذب اورانیم افزایش می‌یافت، افزایش بیشتر pH با کاهش جذب همراه بود. از این رو pH=۷/۲ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. اثر درجه حرارت بر جذب اورانیم در گستره دمایی بین ۲۷ تا ۶۰°C مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای اتاق دمای مناسبی برای جذب اورانیم در ژئولیت بود. بنابراین دمای ۲۷°C به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

به منظور بررسی اثر زمان و تعیین زمان تعادل، مقدار ۰/۲ گرم سدیم کیلینوپتیلولیت و نانوکامپوزیت سدیم کیلینوپتیلولیت/ روی اکسید در زمان‌های مختلف در تماس با مقدار ثابتی از غلظت یون اورانیم (۸/۲۷mg/L) قرار داده شد. نسبت فاز جامد به محلول ۱:۱۰۰ و زمان تماس از صفر تا ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. pH هر محلول با اضافه کردن مقدار مناسبی سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید ۰/۰۵N تنظیم شد. در بررسی اثر تماس ژئولیت اصلاح شده با روی بر راندمان جذب اورانیم، مراحل بالا برای این فرم از ژئولیت نیز انجام شد. اثر غلظت اولیه اورانیم در حذف اورانیم از محلول‌های آبی، با استفاده از محلول‌هایی از اورانیم با غلظت اولیه بین ۵ تا ۱۰۰mg/l با رقیق کردن حجم مربوطه از آب سنتزی، تهیه شد. ۰/۲ گرم فرم سدیمی ژئولیت کیلینوپتیلولیت به هر ظرف اضافه و به مدت ۲۴ ساعت درون دستگاه تکان دهنده قرار گرفت. مراحل بالا برای ژئولیت اصلاح شده با روی نیز تکرار شد. پس از طی ۲۴ ساعت، محلول و جاذب با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از هم جدا و غلظت اورانیم باقی مانده در محلول اندازه‌گیری شد. مقدار اورانیم باقی مانده در محلول قبل و بعد از آزمایش‌های جذب توسط دستگاه ICP-OES مشخص شد.

نتایج:

به منظور بررسی اثر زمان تماس و تعیین زمان تعادل، سدیم کیلینوپتیلولیت و نانوکامپوزیت سدیم کیلینوپتیلولیت/ روی اکسید در زمان‌های مختلف در تماس با مقدار ثابتی از غلظت یون اورانیم قرار داده شد. با افزایش زمان تماس به دلیل افزایش احتمال برخورد یون‌های اورانیم با ذرات جاذب، مقدار جذب افزایش و در نتیجه حذف یون‌های اورانیم از محلول افزایش می‌یابد.

ضریب توزیع^۱ ($K_d, mL/g$) و راندمان جذب^۲ ($R, \%$) به ترتیب به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$K_d = [(C_i - C_e) / C_e] \times (V/m) \quad (1-1)$$

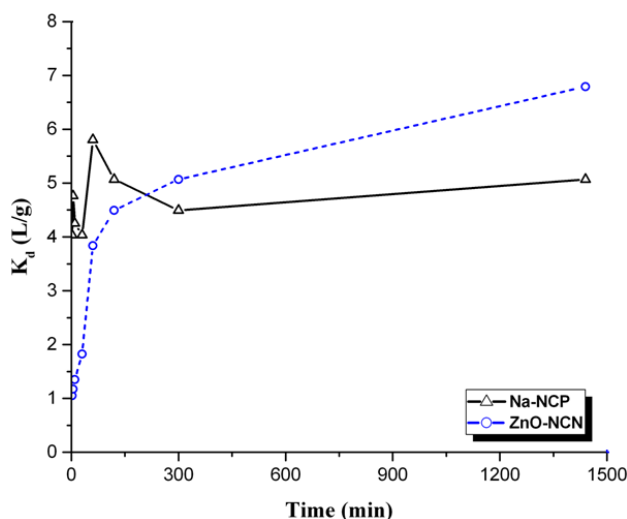
$$R(\%) = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad (2-1)$$

C_i غلظت اولیه محلول برحسب (mg/L)، C_e غلظت محلول در زمان تعادل برحسب (mg/L)، V حجم محلول بر حسب (mL)، K_d نسبت غلظت اورانیم در جاذب به محلول در زمان تعادل و m مقدار جاذب بر حسب (g) می‌باشد [۵].

^۱ . Distribution Coefficient

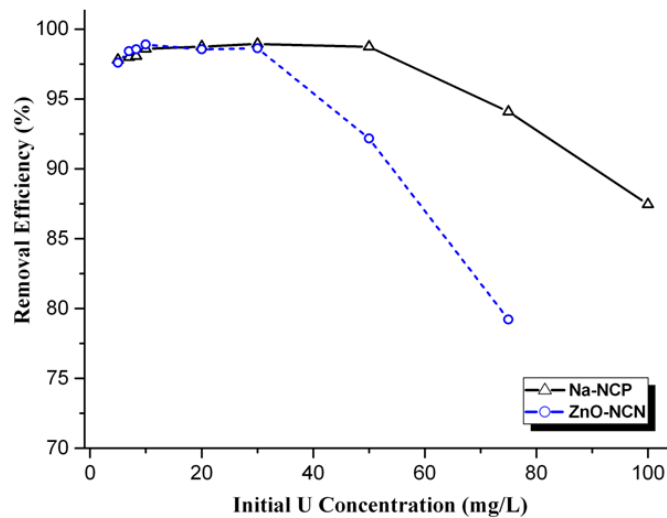
^۲ . Removal Efficiency

ضریب توزیع (K_d) به عنوان نسبت غلظت اورانیم در جاذب و محلول در حالت تعادل تعریف می‌شود. مقدار بالای این ضریب برای یک جاذب نشان دهنده مؤثر بودن آن جاذب در حذف اورانیم از محلول است. شکل ۱ نشان می‌دهد که ماکزیمم مقدار K_d برای فرم سدیمی $5/0.68 \text{ L/g}$ است و برای فرم اصلاح شده با روی به $6/791 \text{ L/g}$ افزایش یافت.



شکل ۱: اثر زمان تماس بر ضریب توزیع (K_d) در دمای 27°C و غلظت اولیه $8/27 \text{ mg/L}$ اورانیم

یکی از متغیرهای مهم در سیستم‌های جذب که می‌تواند در جذب اورانیم اثر گذار باشد، غلظت اولیه اورانیم در پساب است. شکل ۲ منحنی تغییرات راندمان جذب اورانیم را توسط هر دو فرم جاذب به صورت تابعی از غلظت اولیه اورانیم نشان می‌دهد. راندمان جذب اورانیم با افزایش غلظت اولیه اورانیم افزایش یافته و برای فرم اصلاح شده با روی در غلظت اولیه 10 mg/L به حداکثر مقدار خود رسید. حداکثر ضریب توزیع جذب اورانیم $8/99 \text{ L/g}$ و حداکثر راندمان حذف $98/9\%$ بود. پس از این مقدار ماکزیمم، کاهش شدیدی مشاهده شد. این کاهش در راندمان پس از مقدار ماکزیمم به دلیل اشباع سریع سایت‌های فعال در دسترس برای جذب اورانیم و حضور واکنش‌های رقیب، به طور خاص واکنش ته‌نشینی اورانیم است که به طور قابل توجهی یون اورانیم موجود برای جذب را کاهش می‌دهد. در غلظت‌های بالا (بیشتر از 30 mg/L) میزان جذب کاهش قابل توجهی داشت و در غلظت 100 mg/L راندمان جذب برای فرم اصلاح شده با روی به 55% می‌رسید. در غلظت‌های پایین مقدار اورانیم جذب شده در هر دو جاذب با افزایش غلظت اورانیم اولیه در محلول، افزایش یافته بود زیرا در محلول‌های رقیق، تحرک یون‌های اورانیم بالا است و به این دلیل، تعامل این یون با جاذب افزایش می‌یابد.



شکل ۲: اثر غلظت اولیه اورانیم بر راندمان جذب در دمای 27°C و $\text{pH}=7/2$

بحث و نتیجه گیری:

ژئولیت‌های حاوی نانو ذره در جذب توأم آلاینده‌ها قابلیت بالاتری دارند و یک روش کارآمد برای حذف فلزات سنگین سمی از پساب را ارائه می‌دهند [۶]. این امر به دلیل سطح بزرگ این نانو ذرات [۷] و فعالیت بالا ناشی از اندازه کم آن‌ها است. هنگامی که قطر ذرات از مقدار خاصی کمتر شود، مساحت سطح ذره بزرگتر شده و تعداد اتم بیشتری در سطح حضور می‌یابند [۸]. این تکنیک سطح مؤثر خوبی برای حذف عناصر پرتوزا از پساب‌ها فراهم می‌کند. ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت پتانسیل زیادی برای حذف کاتیون‌ها از محلول دارد. زمانی که ترکیبات آنیونی در محلول حضور دارند راندمان فرآیند به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۹]. نانو ذرات اکسید فلزی علاوه بر اینکه به تنهایی خواص جذبی دارند و قادرند فلزات سنگین را از پساب حذف کنند، با قرار گرفتن بر روی ژئولیت برخی از حفره‌های آن را می‌پوشانند. بنابراین اثر بار منفی ژئولیت کاهش و اثر بارهای مثبت سطحی ناشی از نانو ذرات، افزایش می‌یابد. ژئولیت اصلاح شده در این حالت قادر خواهد بود یون‌های منفی را نیز از پساب حذف کند. هر دو نوع جاذب ظرفیت بالایی برای جذب یون‌های اورانیم از محلول نشان دادند، این به دلیل انتخاب‌پذیری بالای جاذب در جذب اورانیم بود. فرم سدیمی کلینوپتیلولیت مکانیسم سریع‌تری برای جذب یون‌های اورانیم داشت و پس از حدود دو ساعت اشباع شد. جذب سریع یون‌های اورانیم توسط فرم سدیمی کلینوپتیلولیت، آن را به عنوان جاذبی مؤثر با زمان جذب کوتاه و راندمان بالای جذب معرفی می‌کند. در مقابل فرم اصلاح شده با روی مکانیسم حذف کندتری را به نمایش گذاشت. اگرچه نشانیدن روی اکسید بر روی کلینوپتیلولیت زمان تعادل آن را افزایش می‌داد اما حذف را بهبود می‌بخشید.

در غلظت‌های پایین اورانیم در محلول، نسبت تعداد یون‌های اورانیم به سطوح تماس موجود در جاذب کمتر از غلظت‌های بالا است بنابراین در غلظت‌های بالا مکان‌های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب کاهش می‌یابد. اگرچه با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش یافت اما مقدار اورانیم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب افزایش داشت زیرا با افزایش غلظت اولیه نیروی محرکه جهت انتقال جرم از فاز محلول به فاز جامد بیشتر شده و میزان حذف افزایش می‌یابد. فرم سدیمی میزان جذب بیشتری نسبت به فرم اصلاح شده با روی در غلظت‌های بالا نشان داد در حالی که فرم اصلاح شده با روی در غلظت‌های پایین جذب بیشتری داشت.

مراجع:

- [1] Abdi M. R, Shakur H. R, Rezaee Ebrahim Saraee Kh, Sadeghi M., Effective removal of uranium ions from drinking water using CuO/X zeolite based nanocomposites: effects of nano concentration and cation exchange. *J Radioanal Nucl Chem*, 300, 1217–1225, 2014.
- [2] Camacho L.M, Deng S, Parra R.R., Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 393–398, 2010.
- [3] Faghihian H, Kazemian H, Ghannadi Maragheh M., Iranian Clinoptilolite-Rich Tuffs for Radionuclide Removal from Water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 242, 2, 491-495, 1999.
- [4] Khazaei Y, Faghihian H, Kamali M., Removal of Thorium from Aqueous Solutions by Sodium Clinoptilolite. *J Radioanal Nucl Chem*, 289, 529–536, 2011.
- [5] Kilincarslan A, Akyil S, Uranium Adsorption Characteristic and Thermodynamic Behavior of Clinoptilolite Zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264, 3, 541-548, 2005.
- [6] Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A, Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Fe₃O₄, ZnO, and CuO Nanoparticles. *J Nanopart Res*, 14, 846, 2012.
- [7] Han R, Zou W, Wang Y, Zhu L, Removal of Uranium(VI) from Aqueous Solutions by Manganese Oxide Coated Zeolite: Discussion of Adsorption Isotherms and pH Effect. *Journal of Environmental Radioactivity*, 93, 127-143, 2007.
- [8] Meng Z, Juan Z, Wastewater Treatment by Photocatalytic Oxidation of Nano-ZnO. *Global Environmental Policy in Japan*, No.12, Internet Version, 1-9, 2008.
- [9] Vaca Mier M, Raymundo C, Ronald G, Blanca E, Pedro J. J. A, Heavy Metal Removal With Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange. *Elsevier Science*, 35, 373-378, 2001