



Short Paper
مقاله کوتاه

خواص جذبی رزین‌های آمیداکسیم برای جداسازی یون‌های اورانیم (VI) از محلول‌های آبی

عبدالرضا نیلچی*^۱، رضا رفیعی^۲، علی اکبر بابالو^۲، سمیه رسولی گرمارودی^۱

۱- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲- گروه پلی‌مر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی: ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵، تبریز - ایران

چکیده: در این تحقیق، رزین اکریلونیتریل (AN)-دی‌وینیل‌بنزن (DVB)-متیل‌اکریلات (MA) به روش پلی‌مریزاسیون تعلیقی و در حضور عامل رقیق‌کننده‌ی تولوئن و آغازگر بنزوئیل‌پراکساید (BPO) سنتز شد. اثر میزان متیل‌اکریلات، تولوئن و اصلاح‌قلیایی بر روی ظرفیت تبادل یونی رزین بررسی گردید. نتایج نشان داد که ظرفیت تبادل آنیونی با افزایش مقدار متیل‌اکریلات کاهش می‌یابد در حالی که اصلاح‌قلیایی تأثیر چندانی بر آن ندارد. هم‌چنین با افزایش میزان عامل آب‌دوست، ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش می‌یابد و به مقدار بیشینه می‌رسد. تعادل جذب نسبتاً سریع و در مدت زمان ۴۰ دقیقه حاصل می‌شود. میزان جذب اورانیم به pH محلول بستگی دارد. در نهایت اصلاح‌قلیایی سبب جذب سریع‌تر یون‌های اورانیم (VI) شده و رزین‌های کی‌لیت‌کننده، ساختارهای متخلخل مناسبی برای نفوذ سریع‌تر یون‌های اورانیم فراهم می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: رزین آمیداکسیم، جذب، ظرفیت تبادل یونی، عامل آب‌دوست، اصلاح‌قلیایی

Adsorption Properties of Amidoxime Resins for Separation of Uranium (VI) from Aqueous Solutions

A. Nilchi^{*1}, R. Raffie², A.A. Babalou², S. Rasouli Garmarodi¹

1- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

2- Research Center for Polymeric Materials, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz - Iran

Abstract: In this study, the acrylonitrile (AN)-divinylbenzene (DVB)-methylacrylate (MA) resin was synthesized via suspension polymerization in the presence of toluene as a diluent, and benzoylperoxide (BPO) as an initiator. The effect of MA, toluene and alkaline treatment on the exchange capacity of the resin were investigated. The results showed that the anion exchange capacity decreases with an increase of the amount of MA, while alkaline treatment has no significant effect. Also, the cation exchange capacity increases with an increase in the amount of hydrophilic agent and reaches a maximum. The sorption equilibrium was achieved relatively fast within 40 minutes. The adsorption of uranium was directly depends on the pH value. Finally, the alkaline treatment enhances the potential for the much faster adsorption and the chelating resin provides a more favourable pore structure for the rapid diffusion of the ions.

Keywords: Amidoxime Resin, Adsorption, Ion Exchange Capacity, Hydrophilic Agent, Alkaline Treatment

*email: anilchi@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۸۷/۹/۱۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۷/۵/۳



۱- مقدمه

برای استخراج گرینشی یون‌های فلزی از پساب‌های رقیق و جریان‌های صنعتی نیاز به روش‌های جداسازی جدید می‌باشد. اهمیت موضوع محیط زیست و امکان بازیابی فلزهای استخراج شده، تحقیق و مطالعه برای یافتن روش‌های جدید را افزایش می‌دهد [۱، ۲ و ۳].

رزین‌هایی که به صورت تجاری در دسترس هستند دارای کارایی بالایی برای جداسازی یون‌ها می‌باشند ولی عموماً نسبت به یون‌های فلزی مختلف گرینش‌پذیر نیستند و به دلیل ساختار آب‌گریز پلی‌مرها سینتیک تبادل بسیار کند می‌باشد [۴]. رزین‌های کی‌لیت‌کننده گروه مهمی از کوپلی‌مرهای سنتزی هستند که کاربرد وسیعی در حذف فلزات دارند. در ساختار این کوپلی‌مرها، عامل کی‌لیت‌کننده معمولاً گروه‌های سولفونیک اسید، آمید و آمیداکسیم می‌باشند که با یون‌ها تشکیل کمپلکس‌های پایدار می‌دهند. رزین‌هایی که دارای گروه آمیداکسیم و گروه‌های آب‌دوست هستند نسبت به رزین‌هایی که فقط گروه‌های آمیداکسیم دارند دارای پتانسیل جذبی بالاتری می‌باشند که دلیل آن خصلت آب‌دوستی کم‌تر گروه‌های آمیداکسیم است [۵ و ۶]. از رزین‌های آمیداکسیمی که بر پایه کوپلی‌مر اکریلونیتریل-وینیلیدین کلرید-دی‌وینیل بنزن تهیه شده‌اند برای جذب اورانیم از آب دریا، جداسازی اکتینیدها و محصولات شکافت از محلول‌های آبی کربناتی استفاده شده است [۷]. کارایی پلی‌مرهای حاوی گروه‌های آمیداکسیم در جذب یون‌هایی مانند Y^{3+} ، Sc^{3+} ، Ce^{3+} نیز قابل توجه بوده است [۸].

در این تحقیق، کوپلی‌مر اکریلونیتریل-دی‌وینیل بنزن-متیل‌اکریلات که دارای گروه‌های آب‌دوست و آمیداکسیم است به روش پلی‌مریزاسیون تعلیقی تهیه شد و اثر پارامترهای مختلف مانند عوامل آب‌دوست و رقیق‌کننده، و عمل اصلاح قلیایی بر ظرفیت تبادل یون بررسی، و پتانسیل رزین برای جذب یون‌های اورانیم (VI) از محلول‌های آبی مطالعه شد.

۲- روش کار

کلیه‌ی واکنشگرها و مواد شیمیایی استفاده شده با درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۱ روش تهیه‌ی کوپلی‌مر درشت مولکول AN-DVB-MA

کوپلی‌مر اکریلونیتریل-دی‌وینیل بنزن-متیل‌اکریلات به روش پلی‌مریزاسیون تعلیقی و در حضور رقیق‌کننده‌ی تولوئن و آغازگر بنزوئیل پراکسید تهیه شد. پلی‌مریزاسیون در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در مدت زمان ۱۱ ساعت انجام پذیرفت [۹]. برای وارد کردن گروه‌های آمیداکسیم، دانه‌های پلی‌مری با محلول ۳ درصد حجمی هیدروکسیل آمین در متانول-آب (با نسبت ۱:۱) به مدت ۲ ساعت و در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد واکنش داده شد. با غوطه‌ور شدن پلی‌مر سنتز شده در داخل محلول آبی هیدروکسیل آمین در حضور متانول تعدادی از گروه‌های سیانوری موجود در ساختار اکریلونیتریل به گروه آمیداکسیم تبدیل می‌شوند. از طرفی به دلیل آبی بودن محیط واکنش، هیدرولیز تعدادی از گروه‌های استری موجود در ترکیب متیل‌اکریلات موجب تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک و هیدروکسیمیکی می‌گردد. تعدادی از گروه‌های سیانوری و استری نیز بدون تغییر باقی می‌مانند.

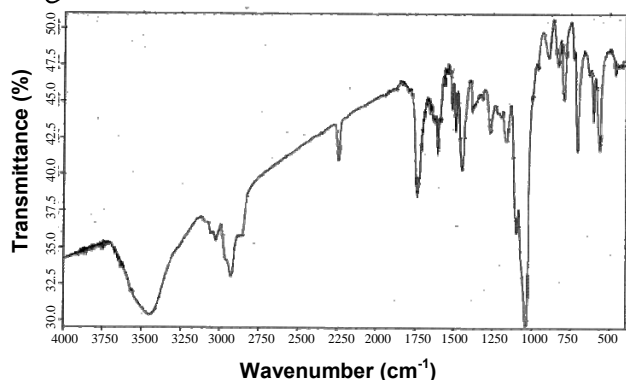
۲-۲ اصلاح قلیایی

برای این منظور، ۰/۵ گرم از رزین در مجاورت ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

۲-۳ تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی

۰/۵ گرم از رزین با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۱۵ ساعت هم‌زده شد. ظرفیت تبادل آنیونی جاذب با اندازه‌گیری یون کلرید موجود در محلول از طریق عیارسنجی با محلول ۰/۱ مولار نیترات نقره در حضور معرف فلورسین تعیین گردید (به ازای هر گروه آمیداکسیم یک یون کلر جذب می‌شود).

به منظور تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی، ۰/۵ گرم از رزین با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۱۵ ساعت هم‌زده شد. ۵ میلی‌لیتر از این محلول با محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید و با استفاده از معرف متیل‌اورانژ عیارسنجی شد. در نقطه‌ی پایانی، مول‌های هیدروکلریک اسید مصرفی محاسبه شد که این مقدار معادل یون‌های سدیم باقی‌مانده در محلول است. با کم کردن مقدار سدیم باقی‌مانده از مقدار اولیه‌ی آن و در نتیجه دست‌یابی به تعداد



شکل ۱- طیف مادون قرمز رزین آمیداکسیم.

شکل ۲ نشان می‌دهد که ظرفیت تبادل کاتیونی رزین آمیداکسیم برای سدیم با افزایش مقدار متیل آکریلات افزایش می‌یابد و به یک مقدار بیشینه در ۳۰ درصد مولی از متیل آکریلات می‌رسد. افزایش بیش تر مقدار متیل آکریلات سبب کاهش ظرفیت تبادل کاتیونی رزین آمیداکسیم سنتز شده می‌گردد. این تغییرات را می‌توان ناشی از کاهش مقدار اکریلونیتریل و افزایش آب‌دوستی در دانه‌های کوپلی‌مر دانست که به دلیل تشکیل گروه‌های هیدروکسی‌میک اسید و گروه‌های کربوکسیلیک می‌باشد که بر اثر افزایش مقدار متیل آکریلات رخ می‌دهد.

شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش میزان متیل آکریلات ظرفیت تبادل آنیونی رزین آمیداکسیم کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد این رفتار به دلیل کاهش گروه‌های آمیداکسیم است که ناشی از افزایش گروه‌های آب‌دوست می‌باشد.

شکل‌های ۴ و ۵ نشان‌دهنده تغییرات ظرفیت تبادل یونی رزین سنتز شده بر حسب مقدار عامل رقیق‌کننده-تولون- است. افزایش مقدار تولون تا ۱۵۰ درصد حجمی به دلیل افزایش تخلخل، سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیون سدیم و آنیون کلر می‌شود.

شکل‌های ۲ و ۴ نشان می‌دهند که با اصلاح قلیایی، ظرفیت تبادل کاتیون افزایش یافته است. با اصلاح قلیایی، تعداد گروه‌های کربوکسیلیک و هیدروکسی‌میک ناشی از هیدرولیز استرها بیش تر شده است. لذا علاوه بر آن که میزان آب‌دوستی رزین افزایش یافته، امکان تبادل کاتیون سدیم نیز بیش تر شده است که می‌تواند دلیلی بر افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی رزین سنتز شده باشد. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در اثر اصلاح قلیایی با نتایج گزارش شده سازگاری دارد [۱۲]. با توجه به شکل‌های ۳ و ۵ اصلاح قلیایی تأثیری بر ظرفیت تبادل آنیونی رزین ندارد. زیرا محلول قلیایی مورد استفاده به سختی می‌تواند گروه‌های آمیداکسیم را هیدرولیز کند.

مول‌های سدیم مبادله شده، ظرفیت تبادل کاتیونی رزین محاسبه گردید. یون سدیم می‌تواند جانشین هر یک از یون‌های هیدروژنی شود که به صورت OH^- در ترکیب گروه‌های آمیداکسیم، کربوکسیلیک و هیدروکسی‌میک وجود دارند.

۴-۲ جذب یون‌های اورانیم (VI)

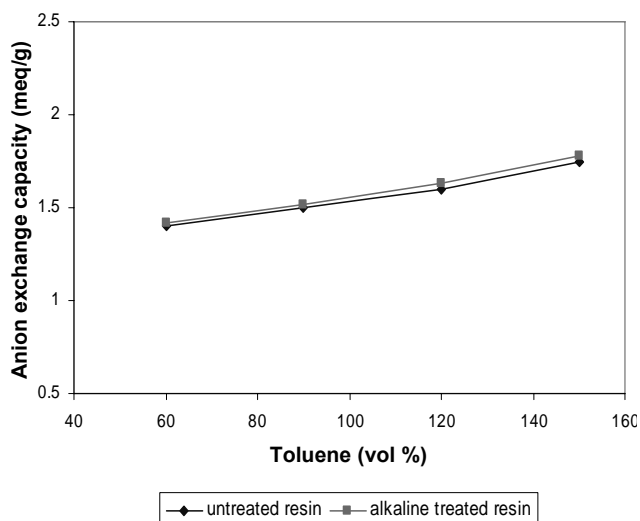
۰٫۱ گرم از جاذب اصلاح شده با قلیا، در فرایند ناپیوسته در مجاورت ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰٫۱ مولار UO_2^{2+} در یک هم‌زن ترموستاتیک در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از برقراری تعادل، مقدار UO_2^{2+} موجود در محلول به روش طیف‌سنجی گاما تعیین گردید. اثر زمان تماس محلول حاوی یون اورانیم با جاذب و نیز pH محلول بر میزان جذب یون‌های اورانیم بررسی گردید.

۵-۲ تجزیه‌های شیمیایی و دستگاهی

از هم‌زن ترموستاتیک GFL مدل ۱۰۸۶ برای هم‌زدن محلول‌ها در دمای موردنظر استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها، pH متر Schott CG841 و برای بررسی طیف مادون قرمز طیف‌سنج Perkin-Elmer-۸۴۳ به کار گرفته شد. فعالیت محلول‌ها به روش طیف‌سنجی گاما، با استفاده از طیف‌سنج Ortec model GMX-15185-S تعیین گردید.

۳- بحث و نتایج

در شکل ۱ طیف مادون قرمز رزین آمیداکسیم نشان داده شده است. در این طیف قله‌ی مشاهده شده در 2240 cm^{-1} مربوط به هم‌پوشانی قله‌های $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک می‌باشد. قله‌ی مربوط به ارتعاش کششی گروه NH_2 در 3450 cm^{-1} دیده می‌شود. قله‌های ظاهر شده در 1660 و 920 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{N}$ و ارتعاش کششی $\text{N}=\text{O}$ گروه‌های اکسیم می‌باشند [۱۰ و ۱۱]. قله‌ی مشاهده شده در حدود 1750 cm^{-1} ، نشانه‌ی حضور گروه $\text{C}=\text{O}$ در ساختمان جاذب است. قله‌هایی که در 3150 cm^{-1} و در ناحیه‌ی 900 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} دیده می‌شوند، به خاطر ارتعاشات کششی و خمشی پیوند $\text{C}-\text{H}$ آروماتیک می‌باشد. ارتعاش کششی $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک در 2850 cm^{-1} و ارتعاش خمشی CH_2 در 1465 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

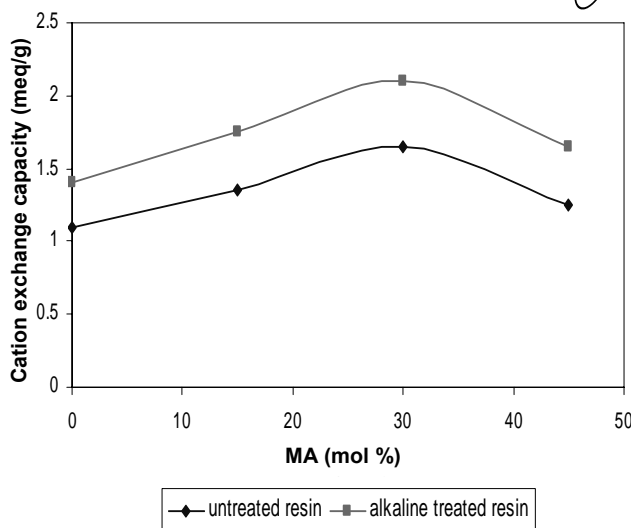


شکل ۵- تغییرات ظرفیت تبادل آنیونی رزین آمیداکسیم با مقدار تولوئن.

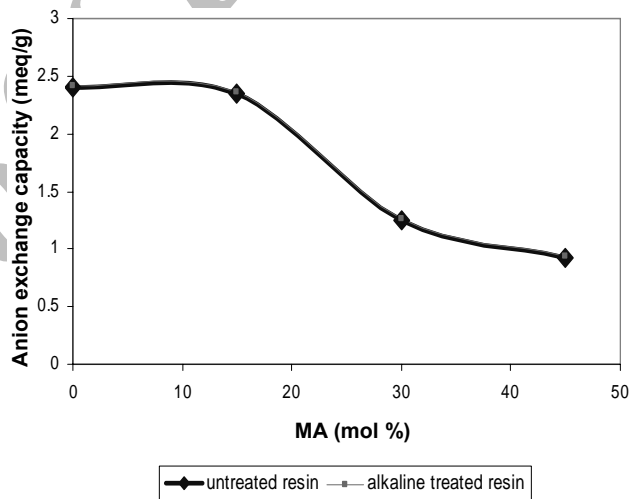
در جدول ۱ تغییرات ضریب توزیع یون‌های اورانیم (VI) بر روی رزین برحسب pH محلول آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH محلول تا ۵، به دلیل کاهش رقابت کاتیون H^+ برای جذب بر روی جای گاه‌های موجود در رزین جذب یون‌های اورانیم بهتر صورت می‌گیرد. پس از آن، در محدوده $8 < pH < 5$ میزان جذب تقریباً ثابت است و در $pH > 8$ ضریب توزیع به دلیل تشکیل رسوب کلوییدی $UO_2(OH)_2$ کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی در مورد جذب یون‌های اورانیم بر روی رزین‌های دارای گروه آمیداکسیم در pH‌های مختلف گزارش شده است [۵] و [۱۳].

در شکل ۶ تغییرات زمانی میزان جذب یون‌های اورانیل بر روی رزین از محلول آبی با غلظت ۱۰۰۰ ppm در $pH=5$ مشاهده می‌شود. در ۵ دقیقه اول میزان جذب یون‌ها به سرعت افزایش یافته و پس از ۴۰ دقیقه تعادل برقرار می‌گردد.

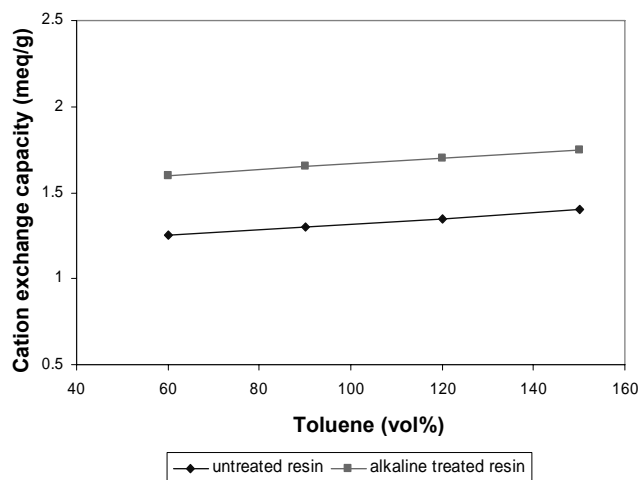
در شکل ۷ اثر غلظت اولیه یون‌های UO_2^{2+} بر میزان جذب آن نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه، میزان جذب یون‌های اورانیم بر روی رزین افزایش می‌یابد.



شکل ۲- تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی رزین آمیداکسیم برای سدیم برحسب مقدار MA.



شکل ۳- تغییرات ظرفیت تبادل آنیونی رزین آمیداکسیم برحسب مقدار MA.



شکل ۴- تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی رزین آمیداکسیم با مقدار تولوئن.



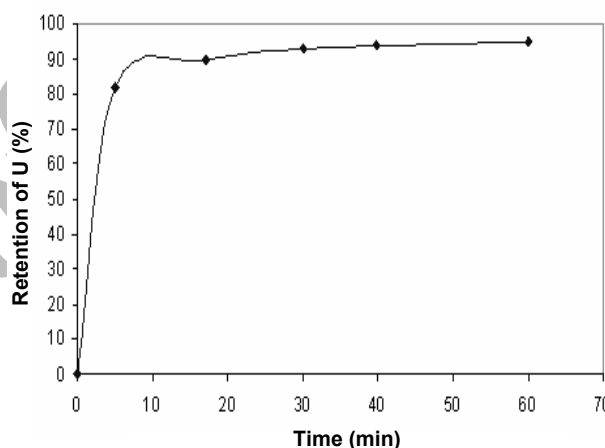
۴- نتیجه‌گیری

مطالعه‌ی اثر عوامل آب‌دوست و رقیق‌کننده، و اثر عمل اصلاح قلیایی جاذب بر روی ظرفیت تبادل یونی رزین AN-DVB-MA نشان داد که با افزایش مقدار عامل آب‌دوست، ظرفیت تبادل آنیونی کاهش می‌یابد در حالی که عمل اصلاح قلیایی تأثیر چندانی بر روی آن ندارد. ظرفیت تبادل کاتیونی رزین نیز با افزایش مقدار عامل آب‌دوست افزایش یافته و در ۳۰ درصد مولی از متیل‌اکریلات به بیشینه مقدار خود می‌رسد. افزایش بیش‌تر متیل‌اکریلات سبب کاهش ظرفیت تبادل کاتیونی رزین آمیداکسیم سنتزی می‌شود. ظرفیت تبادل کاتیونی برای رزین‌های اصلاح شده با قلیا بالاتر است. دلیل این امر هیدرولیز قلیایی استرها است. هنگام سنتز رزین‌ها به دلیل تشکیل ساختار متخلخل توسط عامل رقیق‌کننده، افزایش تولوئن تا ۱۵۰ درصد حجمی سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و آنیونی می‌شود.

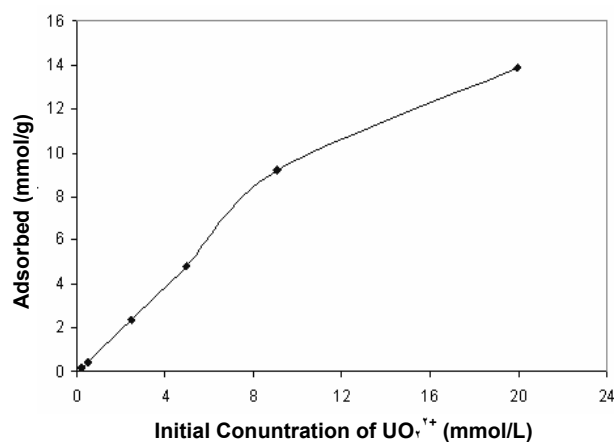
فرایند جذب اورانیم نسبتاً سریع بوده و ظرف ۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. میزان جذب اورانیم با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد و در pH=۵ به بیشینه مقدار خود می‌رسد. با افزایش غلظت اولیه، میزان یون‌های اورانیم جذب شده بر روی رزین افزایش می‌یابد. از رزین‌های کی‌لیت‌کننده‌ی دارای گروه‌های آمیداکسیم می‌توان برای بازیابی اورانیم استفاده کرد.

جدول ۱- تغییرات ضریب توزیع یون‌های U(VI) با pH محلول (۰٫۱ گرم رزین، زمان یک ساعت و دما ۳۰°C).

| مقادیر pH | ضریب توزیع (mL/g) |
|-----------|--------------------|
| ۲٫۰ | ۶۴ |
| ۳٫۰ | ۱۸۹ |
| ۴٫۰ | ۳۹۷ |
| ۵٫۰ | ۴۵۶ |
| ۶٫۰ | ۴۴۸ |
| ۷٫۰ | ۴۴۸ |
| ۸٫۰ | ۴۴۳ |
| ۹٫۰ | تشکیل رسوب کلوییدی |



شکل ۶- تغییرات میزان جذب یون‌های اورانیل با زمان بر روی رزین آمیداکسیم (pH=۵).



شکل ۷- تغییرات میزان جذب یون‌های اورانیل برحسب غلظت اولیه‌ی یون‌های UO₂²⁺ در pH=۵



References:

1. A. Nilchi, A. Khanchi, M. Ghanadi Maragheh, "The importance of cerium substituted phosphates as cation exchanger-some unique properties and related application potentials," *Talanta*, 56, 383-393 (2002).
2. A. Nilchi, M. Ghanadi Maragheh, A. Khanchi, M.A. Farajzadeh, A.A. Aghaei, "Synthesis and Ion exchange properties of crystalline titanium and zirconium phosphates," *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 261, No. 2, 393-400 (2004).
3. A. Nilchi, B. Maalek, A. Khanchi, M. Ghanadi Maragheh, A. Bagheri, "Cerium (IV) molybdate cation exchanger: synthesis, properties and ion separation capabilities," *Rad. Phys. Chem*, 73, 301-308 (2002).
4. P.D. Verweij, S. Sital, M.J. Haanepen, W.L. Driessen, J. Reedijk, "Metal binding affinity of imidazole ligands immobilized on poly (glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) and on silica," *J. Eur. Polym. J.* 29, 1603-1614 (1993).
5. A. Zhang, G. Uchiyama, T. Asakura, "pH effect on the uranium adsorption from seawater by a macroporous fibrous polymeric material containing amidoxime chelating functional group," *React. Funct. Polym*, 63, 143-153 (2005).
6. M. Nogami, S.Y. Kim, N. Asanuma, Y. Ikeda, "Adsorption behavior of amidoxime resin for separating actinide elements from aqueous carbonate solutions," *J. Alloy. Comp*, 374, 269-271 (2004).
7. J. Korkisch, I. Steffan, "Determination of uranium and Thorium after anion exchange separation," *Analy. Chimica. Acta*, 90, 151-158 (1977).
8. H. Chao, N. Suzuki, "Adsorption behavior of Scandium, Yttrium, Cerium and Uranium from xylenol orange solutions onto anion exchange resins," *Analy. Chimica. Acta*, 125, 139-147 (1981).
9. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, H. Yamamoto, "Recovery of uranium from sea water V. preparation and properties of the macroreticular chelating resins containing amidoxime and other functional groups," *J. Appl. Polym. Sci*, 34, 1617-1625 (1987).
10. T. Hirotsu, "Adsorption of uranium on cross-linked amidoxime polymer from seawater," *Ind. Eng. Chem. Res*, 26, 1970-1977 (1987).
11. T. Hirotsu, "Adsorption of Uranium on Amidoxime Type Resin," *J. Appl. Polym. Sci*, 36, 1741-1752 (1988).
12. M.B. Colella, S. Siggia, R.M. Barnes, "Synthesis and characterization of a poly (acrylamidoxime) metal chelating resin," *Anal. Chem*, 52, 967-972 (1980).
13. A. Zhang, T. Asakura, G. Uchiyama, "The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group," *React. Funct. Polym*, 57, 67-76 (2003).