

جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) از محلولهای آبی با استفاده از نانو ذرات تبادل گر یونی SnO_r

عبدالرضا نیلچی*، سمیه رسولی گرمارودی، طاهره شریعتی دهاقان پژوهشکده چرخه سوخت هستهای، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱٤۱۵۰، تهران ـ ایران

چکیده: با گسترش استفاده از انرژی هستهای به عنوان انرژی جای گزین سوختهای فسیلی، تولید پسمانهای پرتوزا نیز افزایش یافته است. لذا پژوهش در زمینهی تهیهی جاذب های جدید و بررسی ویژگیهای آنها برای جذب مواد پرتوزا ضروری به نظر میرسد. در این مقاله، اکسید قلع با ساختار نانو، به عنوان جاذب برای جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV)، از طریق تهنشینی همگن در حضور اوره ساخته شده است. شناسایی ساختار ترکیب ساخته شده، با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به انجام رسید. سطح ویژهی درات جاذب و میزان تخلخل آنها از طریق جذب و واجذب نیتروژن اندازه گیری شد. نتایج حاکی از آن است که نمونهی ساخته شده دارای ساختار قلع اکسید طبیعی بوده و اندازهی متوسط ذرات، ۳۰ نانومتر و مساحت سطح آنها ۲۷٫۵ مترمربع بر گرم بود. خواص تبادل یونی نانوذرات ساختاه شده، با اندازه گیری ضریب توزیع یونهای اورانیم (IV) و توریم (IV) در روش جذب ناپیوسته بررسی گردید. تأثیر منغیرهای عملیاتی H ماختار قلع اکسید طبیعی بوده و اندازهی متوسط ذرات، ۳۰ نانومتر و مساحت سطح آنها مراب مترمربع بر گرم بود. تأثیر منغیرهای عملیاتی HP

کلیدواژهها: نانوذرات قلع دیاکسید، اورانیم، توریم، تەنشینی همگن

Sorption of Uranium(VI) and Thorium(IV) Ions from Aqueous Solutions by Nano Particle of Ion Exchanger SnO₂

A. Nilchi*, S. Rasouli Garmarodi, T. Shariati Dehaghan Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran – Iran

Abstract: Due to the extensive use of nuclear energy and its replacement for fossil fuels in recent decades, the radioactive waste production has increased enormously. The vast majority of the radioactive wastes products, are in the liquid form and consequently their treatment is of great importance. In this paper, tin oxide with nano-structure has been synthesized as an absorbent by the homogenous sedimentation method in the presence of urea, so as to adsorb uranium(VI) and thorium(IV) ions. The results obtained from the XRD, SEM and nitrogen adsorption/desorption analyses on the tin oxide sample showed the cassiterite structure with an average particle size of 30 nanometer and a specific surface area of 27.5 m²/g. The distribution coefficients of uranium and thorium were studied by means of batch method. The effects of different variables such as pH and time of contact between the exchanger and solution were investigated and the optimum conditions for sorption of these ions were determined.

Keywords: Tin Oxide Nano-Particles, Uranium, Thorium, Homogenous Sedimentation

*email: anilchi@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۵/۳۰

۱. مقدمه

اورانیم در طبیعت به صورت رادیوایزوتوپهای ^{۳۳۵}U و ^{۳۳۸} یافت میشود. اورانیم ممکن است از طریق تنفس یا بلع و یا در موارد استثنایی از طریق شکاف پوست وارد بدن شود. اورانیم از طریق پوست جذب نمی شود و ذرات آلفای گسیلیده از این عنصر نمی تواند در پوست نفوذ کند. بنابراین اورانیم در خارج از بدن نمی تواند به اندازهی اورانیم در داخل بدن خطرناک باشد. اگر اورانیم وارد بدن شود ممکن است موجب سرطان شده و یا به کلیهها آسیب برساند. تمام ترکیبات اورانیم سمی و پرتوزا هستند و منجر به صدمات جبرانناپذیر کلیوی شده و در موارد حاد موجب از کار افتادگی کلیه و در نهایت مرگ موجود زنده می شوند. ترکیبات اورانیم به شدت جذب روده و ریه می شوند و خطرات پرتوشناختی آن باقی میماند. چنانچه ترکیبات اورانیم از طریق تنفس وارد بدن شوند در ریهها رسوب می کنند و سپس تجزيه شده و از طريق جريان خون به كلهها مىرسند [۱]. برخلاف اورانیم، توریم و ترکیبات و آلیاژهای آن مصارف گستردهای دارند. نگهداری و جابهجایی توریم دو خطر عمده دارد. اولاً، چنانچه توریم از طریق بلع وارد بدن شود تابش آلفای آن خطرساز است و میتواند منجر به صدمه به مغز استخوان و یا مرگ شود. خطر دیگر مربوط به پرتو گاما است که از آن گسیل می شود.

با توجه به استفادهی روز افزون از اورانیم و توریم در صنعت و سمّیت آنها، توانایی تشخیص و تعیین دقیق مقدار آنها در محیط اطراف و کنترل آلودگی ناشی از آنها امری حیاتی و مهم میباشد. برای جداسازی انتخابی این یونها از محلولهای رقیق آبی و نمونههای پسآب، شیوههای مختلفی وجود دارد که از آن جمله می توان به پیش تغلیظ، استخراج با حلال، الکترولیز و تبادل یون اشاره کرد. بسیاری از این روشها غیراقتصادی، پرهزینه، دارای بازده پایین برای حذف یونها و همراه با تولید آلودگیهای ثانویه بوده و برای غلظتهای پایین غیرمفیدند. استخراج فاز آلی و غیرآلی مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. این روش به دلیل غنیسازی بالاتر و عدم حضور امولسیون برای نمونههای خطرناک ایمن تر است [۲، ۳ و ۴]. امروزه از جاذبهای مختلف برای تصفیهی پسمانهای مایع استفاده می شود. اما با توجه به لزوم

جداسازی بیش ترین مقدار ممکن مواد پرتوزا، پژوهش در زمینهی تهیهی جاذبهای جدید و بررسی ویژگیهای آنها ضروری به نظر میرسد. در این مقاله تهیهی نانو ذرات قلع اکسید و کاربرد آنها در جذب یونهای اورانیم و توریم مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

۲. روش تحقیق ۲.۱ مواد شیمیایی و دستگاهها

کلیه و اکنش گرهای شیمیایی مورد استفاده با درجه ی خلوص تجزیهای بوده و از شرکتهای آلدریچ یا مرک تهیه شدند. برای تعیین ساختار بلوری جاذبها از پراش سنج مدل Philips PW1130 استفاده گردید. تعیین غلظت عناصر با طیف سنج نشر اتمی پلاسمای جفت شده ی القایی (ICP-AES) مدل Oct-AES به انجام رسید. از میکروسکوپ مدل Perkin-Elmer 5500 به انجام رسید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی Cambridge S360 برای بررسی اندازه ی ذرات، شکل و ساختار نمونه یتهیه شده، بهره گرفته شد. سطح تماس و مقدار میانگین قطر حفرات ماده ی ساخته شده با استفاده از تخلخل سنج مدل Quantachorme NovaWin2 تعیین شد.

۲.۲ روش ساخت نانوذرات قلع دی اکسید

برای تهیه ینانو ذرات قلع دی اکسید، محلول های آبی تتراکلرید قلع پنج آبه و اوره به غلظت به ترتیب، ۰،۵۵ و ۰،۱ مول بر لیتر با یکدیگر مخلوط و به آرامی تا رسیدن به دمای ۹۰ درجه ی سانتی گراد حرارت داده شد و این حرارت دهی برای مدت ۸ ساعت در همین دما ادامه یافت. در تمامی این مدت محلول به آرامی همزده شد. در این دما اوره به تدریج تجزیه شده و غلظت یون های آمونیم و کربنات در محلول افزایش یافت

 $(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$

با توجه به تجزیهی تدریجی اوره، pH محیط به آرامی و به صورت همگن افزایش یافت که موجب پیدایش و رشد یکسان ذرات با ابعاد نانومتر شد. در ادامه، محلول به کمک حمام آب و یخ، سرد گردید. برای حذف یونهای کلر، رسوب حاصله با آب

دو بار تقطیر شده، شسته شد و پس از هر مرحله شستشو، جداسازی رسوب از محلول با استفاده از سانتریفیوژ در سرعت ۸۵۰۰ دور بر دقیقه و در مدت ۳۰ دقیقه به انجام رسید. فرایند شستشو و جداسازی رسوب با استفاده از سانتریفیوژ پنج بار تکرار شد.

در نهایت، عدم حضور یونهای کلر در محلول، با اضافه نمودن نقره نیترات به کسری از محلول و عدم تشکیل اضافه رسوب سفیدرنگ نقره کلرید مورد بررسی قرار گرفت.

پس از حذف کامل یونهای کلر، رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ تا ۷۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجهی سانتی گراد در آون قرار داده شد. در ادامه پودر خشک شده، در مدت ۲ ساعت و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد درون کوره تکلیس شد. با توجه به مطالعات انجام شده، افزایش غلظت اولیهی محلول قلع تتراکلرید و نیز افزایش دمای تکلیس، باعث افزایش اندازهی نانو ذرات تولید شده می گردد.

۳.۲ بررسی تأثیر pH بر ضریب توزیع یونهای اورانیم (V۱) و توزیم (IV)

برای تعیین PH بهینهی جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV)، ۱٫۰ گرم جاذب و ۲۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲۰ میلی گرم برلیتر از یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) با H های مختلف از ۱ تا ۷ در همزن ترموستایی با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ ساعت همزده شد. غلظت تعادلی یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) در محلول اندازه گیری و ضرایب توزیع با استفاده از رابطهی زیر محاسبه گردید

$$\mathbf{K}_{\mathrm{d}} = \frac{\mathbf{C}_{\mathrm{i}} - \mathbf{C}_{\mathrm{f}}}{\mathbf{C}_{\mathrm{f}}} \times \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{M}} \tag{1}$$

که در آن C_i و C_f به ترتیب، غلظت (میلیگرم برلیتر) اولیه و نهایی یون فلزی در محلول، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم است.

۲.۲ بورسی اثو زمان تماس بو میزان جذب یون های اورانیم (VI) و توریم (IV) برای بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون های اورانیم (VI) و توریم (IV)، ۱٫۰ گرم جاذب با ۲۰ میلی لیتر از محلول

محتوی ۲۰ میلیگرم بر لیتر از یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) در یک همزن ترموستایی با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۵ تا ۳۰۰ دقیقه در تماس قرار داده شد.

۵.۲ بررسی اثر غلظت یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) بر میزان جذب آنها

۲۰ میلی لیتر از محلول یون های اورانیم (VI) و توریم (IV) به غلظتهای ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر همراه با ۱/۰ گرم قلع دی اکسید در همزن با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شد. سایر پارامترها ثابت نگه داشته شد. پس از گذشت ۵ ساعت، ضریب توزیع یون های توریم (IV) و اورانیم (VI) از رابطهی (۱) محاسبه گردید.

۲.۲ تأثیر دما بر میزان جذب اورانیم (VI) و توریم (IV)

۲۰ میلیلیتر از محلول یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) به غلظت ۲۰ میلی گرم برلیتر و PH=۶ همراه با ۰٫۱ گرم از نانو ذرات قلع دی اکسید در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد در همزن با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

۳. نتایج و بحث ۱.۳ ساختار جاذب ساخته شده

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات قلع دی اکسید ساخته شده دارای قلههای مشخصی در صفحات [۱۱۰]، [۱۰۱]، [۲۰۰]، [۲۰۱]، [۲۱۳]، [۲۲۰]،

ریزنگار الکترونی جاذب تهیه شده (شکل ۲) نشان داد که توزیع اندازهی ذرات یکنواخت است. در واقع، تجزیهی تدریجی اوره و افزایش یکنواخت pH محیط از بهم چسبیدگی و کلوخه شدن نانو ذرات جلوگیری کرده است.

سطح ویژه و قطر متوسط حفرات جاذب سنتز شده با استفاده از روش تخلخلسنجی بر پایهی تئوری بروناور– اِمِت– تِلِر^(۱)، به ترتیب، برابر با ۲۷٬۵۵ مترمربع بر گرم و ۲۰٬۰۴ نانومتر تعیین گردید.



شكل 1. الكوى پراش پرتو ايكس نانو ذرات قلع دى اكسيد ساخته شده.



شکل ۲. ریزنگار الکترونی نانو ذرات ساخته شده (بزرگنمایی ۲۰۰۰۰).

۲.۳ اثر پارامترهای مختلف بر میزان جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV)

pH محیط نقش مهمی در میزان جذب یونهای فلزی بر روی جاذب دارد. تغییرات ضریب توزیع یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) با تغییر PH در محدودهی ۲ تا ۷ در شکلهای ۳ و ۴ نشان داده شده است. با توجه به این که نقطهی ایزوالکتریک نانو ذرات قلع دی اکسید تقریباً در ۷=PH قرار دارد، با افزایش PH از ۲ تا ۷ و نزدیک شدن به نقطهی ایزوالکتریک به دلیل تغییر خواص سطح و تبدیل نانو ذرات قلع دی اکسید به تبادل گر کاتیونی، توانایی جذب آن برای خارجسازی یونهای اورانیم (VI) و توریم (VI) از محلول افزایش یافته است [۶]. تغییرات PH از طریق تغییر شکل یونهای اورانیم (VI) در محلول، سبب میشود. یونهای اورانیم (VI) در محدودهی Hهای پایین تر از

۵ به شکل ^{۲+} (UO_۲)_۲(OH))، و در pHهای بالاتر از ۵ به شکل ⁺₀(UO_r)_r(OH)، در محلول حضور دارند و همین تغییر شکل میزان جذب یونهای اورانیم (VI) را تحت تأثیر قرار میدهد [۷]. با تغییر pH محیط شکل یون های توریم (IV) در محلول نیز تغییر می کند. در pHهای اسیدی یونهای توریم (IV) به شکل Th(OH)۲^{°+} و در pHهای بالاتر به شکل TH۲(OH)۲^{°+} در می آیند [۸]. با افزایش pH از ۲ تا ۷، به علت تغییر خواص سطح نانو ذرات قلع دی اکسید و نیز تغییر شکل یون های اورانیم (VI) و توریم (IV) موجود در محلول، میزان جذب یونهای مذکور به وسیلهی نانو ذرات قلع دی اکسید افزایش یافته و در PH=۶ به بیشینه مقدار خود رسیده است. در pHهای یایین تر به دلیل رقابت بین پروتون ها و یون های فلزی میزان جذب یون های اورانیم (VI) و توریم (IV) کمتر است. همچنین یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) با تغییر pH رفتار مشابهی نشان میدهند. pHهای بالاتر از ۷ به دلیل رسوب یونهای اورانیم (VI) و امکان هیدرولیز قلع دی اکسید مورد بررسی قرار نگرفته است [۹ و ۱۰]. نتایج به دست آمده برای تغییرات درصد جذب یونهای







شکل ٦. تغییرات درصد جذب توریم با زمان.

نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیهی یونهای فلزی اورانیم و توریم بر درصد جذب آنها در شکلهای ۷ و ۸ نشان داده شده است. براساس این شکلها با افزایش غلظت اولیهی یون فلزی میزان درصد جذب آن کاهش مییابد. این پدیده را می توان چنین توصیف کرد که با توجه به ثابت بودن تعداد

جای گاههای جذب موجود بر روی جاذب با افزایش مقدار یونهای فلزی جاذب اشباع شده و جذب یونهای اضافی انجام نمی شود. ایزوترمهای جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادلی جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال میباشند. توصیف ایزوترمهای جذب به دو روش کمّی و کیفی انجام می شود. در روش کمّی مهم ترین ایزوترمها عبارت اند از ایزوترمهای لانگمویر^(۱) و فرندلیچ^(۱). در این ایزوترمها با استفاده از درجهی رگرسیون و ثابت ایزوترمها، می توان به توانایی و ظرفیت جاذب در جذب یونهای فلزی اورانیم و توریم در شکلهای ۹ و ۱۰، جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) به وسیله نانو ذرات قلع دی اکسید از ایزوترم فرندلیچ تبعیت می کند.

در ایزوترم فرندلیچ، جذب به صورت چند لایه بوده و بسته به نوع جاذب لایه های مختلفی از فلز بر روی آن جذب می گردد. شکل ۱۱ نحوهی جذب فلز بر روی جاذب در حالت های تککلایه ای و یا چندلایه ای را نشان می دهد.

با توجه به شکل های ۱۲ و ۱۳ با افزایش دما در محدودهی ۱۵ تا ۲۵ درجهی سانتی گراد درصد جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) افزایش یافته و پس از آن با افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی گراد میزان جذب تغییر نکرده است. با توجه نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت که دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، برای جذب مطلوب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) به وسیلهی نانو ذرات قلع دی اکسید، مناسب است.







600

2,5

3



فرايند جذب گرماگير و خو ديه خو دي است.

۱. BET

۲. Langmuir

۳. Freundlich

References:

1. T. Prasada Rao, P. Metilda, J. Mary Glacis, "Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium (IV) prior to analytical determination–an overview," Talanta, 68, 1047–1064 (2006).

یینوشتها:

- 2. Ch. Siva Kesava Raju, M.S. Subramanian, "Sequential separation of lanthanides, thorium and uranium using novel solid phase extraction method from high acidic nuclear wastes," Journal of Hazardous Materials 145, 315-322 (2007).
- Ch. Siva Kesava Raju, M.S. Subramanian, "A novel solid phase extraction method for separation of actinides and lanthanides from high acidic streams," Separation and Purification Technology, 55, 16-22 (2007).
- A. Fujiwara, Y. Kameo, A. Hoshi, T. Haraga, M. Nakashima, "Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration," Journal of Chromatography, A, 1140, 163–167 (2007).
- 5. JCPDS card of SnO2, card no. 41-1445.
- C. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, "Synthesis of Ultrafine SnO_{2-x} Nano crystals by Pulsed Laser-Induced Reactive Quenching in Liquid Medium," Journal of Physical Chemistry B 107, 9220-9225 (2003).
- T.P. Rao, P. Metilda, J.M. Gladis, "Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination," Talanta 68, 1047-1064 (2006).
- K.A. Krau, R.W. Holmbe, "Semiannual Progress Report," Oak Ridge National Laboratory, Chemistry Division, Oak Ridge, Tenn. April (1954).
- T.S. Anirudhan, P.G. Radhakrishnan, "Improved performance of a biomaterial-based cation exchanger for the adsorption of uranium(VI) from water and nuclear industry wastewater," Journal of Environmental Radioactivity 100, 250–257 (2009).
- 10.D.K. Bhattacharyya, N.C. Dutta, A. De, "Adsorption of several tracer cations and separation of ²³⁴Th from ²³⁸U and ^{113m}In from ¹¹³Sn on tin dioxide," Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisty, 140, 121-131 (1990).



شکل ۱٤. نمودار تغییرات lnk برحسب l/۲ برای جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV) به وسیلهی نانو ذرات قلع دی اکسید.

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب یونهای اورانیم (VI) و توریم (IV)

عناصر	U	Th
ΔH° (kJ/mol)	10,199	۲۰٫۸۰۱
ΔS° (kJ/k mol)	•,101	٠؍١٣١
(K) دما	-ΔG° (kJ/mol)	
YAA	۱۸٫۳۲	18,91
۲۹۸	۱۹٫۸۳	۱۸٫۲۴
۳۰۸	۲۱,۳۴	۱۹٫۵۴
***	18,81	۲۱٬۵۱

٤. نتيجه گيري

نانو ذرات قلع دى اكسيد به عنوان جاذب جامد، از طريق تەنشينى همگن در حضور اوره ساخته شدند. با افزایش یکنواخت pH محلول، نانو ذرات قلع دی اکسید با توزیع اندازهی یکنواخت و شبکهی بلوری منظم، بدون کلوخه شدن تهیه و به عنوان جاذب برای جذب یون های اورانیم (VI) و توریم (IV) به کار گرفته شدند. مطالعات تخلخل سنجی اندازهی نانو ذرات قلع دی اکسید ساخته شده را ۳۰ نانومتر و سطح ویژهی آنها ۲۷٬۵۵ مترمربع بر گرم به دست داد. از مطالعات جذب یون های اورانیم (VI) و توريم (IV)، ضرايب توزيع اورانيم و توريم به ترتيب برابر با ۲۲۹۶٬۱۵ و ۳۱۶۲٬۲۸ میلی لیتر بر گرم تعیین شد که این نشاندهندهی آن است که نانو ذرات قلع دی اکسید توانایی جذب یون های اورانیم (VI) و توریم (IV) از محلول های آبی را دارند. البته اختلاف مقادیر ضرایب توزیع، به اندازهای نیست که بتوان این یون،ها را به طور کامل از یکدیگر جدا کرد. همچنین یارامترهای ترمودینامیکی بیانگر آن است که فرایند جذب اورانیم و توریم گرماگیر است.