

بررسی رفتارهای جذبی یون اورانیوم (VI) توسط رزینهای آغشته به استخراج کننده ارگانو فسفری

اکرم پورمتین^۱ - علیرضا خانچی^{۱*} - محمد حسین مشهدی زاده^۲ - عباس کیان پیشه^۱

۱- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

۲- دانشگاه تربیت معلم تهران، دانشکده شیمی

چکیده

در این تحقیق، بررسی بر روی چگونگی جداسازی اورانیوم توسط رزین آمبرلایت ۴-XAD آغشته شده بوسیله استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای مورد تحقیق در این پروژه شامل تعیین اثر زمان، اثر pH، اثر دما و مولاریته های مختلف اسید نیتریک میباشد. داده های ایزوترم با دو مدل فروندلیچ و لانگمویر مدل سازی شد و بهترین تطابق با مدل لانگمویر بدست آمد که این تائید میکند که جذب اورانیوم به صورت تک لایه است. پارامترهای مختلف ترمودینامیکی تحت شرایط محیط بدست آمد. نتایج نشان می دهد که واکنش به صورت گرمازا، خودبخودی و غیر تصادفی است.

کلمات کلیدی: کروماتوگرافی استخراجی، سیانکس ۹۲۳، اورانیوم، جذب، اکتینید

۱- مقدمه

متداول ترین ماده سوخت برای راکتورهای هسته ای اورانیوم است، که می تواند به صورت خالص، یعنی اورانیوم فلزی و یا به صورت ترکیب مثل اکسید اورانیوم بکار برود. همچنین از آنجا که اورانیوم از عناصر مهم و کاربردی در بسیاری از برنامه های انرژی هسته ای میباشد، جداسازی و خالص سازی این عنصر در صنایع شیمیایی و هسته ای از اهمیت زیادی برخوردار است علاوه بر این به علت تاثیرات مخرب زیست محیطی این عنصر در سالهای اخیر توجه زیادی برای جداسازی و حذف آن از نمونه های مختلف آبی و غیره شده است [۱] در طول دو دهه گذشته روشهای کروماتوگرافی استخراجی توجه زیادی از پژوهشگران را در استخراج مقادیر ناچیز اکتینیدها و اورانیوم به خود جلب کرده است. این تکنیک نوع خاصی از کروماتوگرافی مایع- مایع است که از ترکیب هر دو روش استخراج با حلال با فرایند چند مرحله ای کروماتوگرافی ورزینهای تبادل یون تشکیل شده است [۲].

در این کار از سیانکس ۹۲۳ (TRPO) به عنوان استخراج کننده استفاده شده است که یک استخراج کننده تجاری در دسترس محسوب میشود. آمبرلایت ۴-XAD به عنوان یک ماده نگهدارنده پلیمری برای

سیانکس ۹۲۳ بکار میرود که این کو پلیمر متشکل از استایرن دی وینیل بنزن با مساحت سطحی m^2/g ۷۵۰ و ضخامت منافذ A ۴۰ و اندازه ذرات ۲۰-۵۰ مش میباشد.

۲- آزمایشات تجربی

۲-۱ معرفیها و مواد شیمیایی

استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ از شرکت Cytec کانادا تهیه شد وخالص سازی این استخراج کننده با شستن آن توسط محلول ۱۰٪ $(NH_4)_2 S_2O_8 (W/W)$ و ۲٪ $H_2SO_4 (V/V)$ و آب مقطرانجام گرفت. رزین پلیمری بی اثر Amberlite XAD-4 با ساختار شیمیایی استایرن دی وینیل بنزن در ابعاد ۲۰-۵۰ مش از شرکت Fluka تهیه شد و در این آزمایش بکار برده شد. محلول رقیق اورانیوم از نمونه پودرآن با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Merck مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲ مراحل کار

۲-۲-۱ آماده سازی رزین

هدف از آماده سازی اولیه رزین، شستشوی آن به منظور حذف مواد ناخالصی و باز شدن خلل و فرج داخل رزین میباشد تا فرایند آغشته سازی به صورت مطلوب انجام گیرد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای $50^{\circ}C$ خشک شد و در نهایت رزین Amberlite XAD-4 با مقدار مشخصی از محلول استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ که در اتانول حل شده بود آغشته گردید. درصد وزنی استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ موجود در رزین از اختلاف وزن رزین در قبل و بعد از استخراج محاسبه شد که برابر ۴۲/۶٪ میباشد.

۲-۲-۲ اندازه گیری ضریب تقسیم در حالت نا پیوسته

به منظور بررسی جذب اورانیوم، ۱۰ ml از محلول ۵ ppm با مقدار ۰/۱g از رزین استخراجی در دمای $25^{\circ}C$ درون شیکر قرار داده شد و مقدار دقیق غلظت اورانیوم توسط دستگاه UV-Vis تعیین شد. مقدار K_d از رابطه ۱ محاسبه میشود:

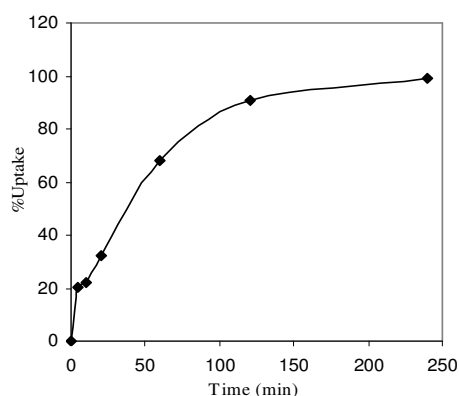
$$K_d = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \right] \times \frac{V}{m} (ml/g) \quad (1)$$

C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی یونهای موجود در فاز آبی، V حجم فاز آبی (ml) و m وزن رزین خشک بکار رفته میباشد.

۲-۳ نتایج و بحث

۲-۳-۱ بررسی زمان تعادل در جذب

به منظور بررسی اثر زمان بر روی میزان جذب اورانیوم، آزمایشهای مشابهی از مقادیر یکسان از رزینها و غلظت یون اورانیوم درون شیکر با سرعت بهم زدن ثابت، ۱۵۰rpm، در زمانهای مختلف صورت گرفت. مطابق با این آزمایشها نمودار درصد جذب بر حسب زمان در شکل ۱ آمده است. همانگونه که از این منحنی بر می آید، با افزایش زمان، میزان جذب افزایش می یابد و این افزایش معمولاً "بعد از زمان حدود دو ساعت برای اورانیوم تقریباً" ثابت می شود و به تعادل میرسد. بدین منظور، در ادامه، همه آزمایشهای جذب اورانیوم در زمان دو ساعت انجام شد.



شکل- (۱) تغییرات درصد جذب یونهای U(VI) با سیانکس ۹۲۳ آغشته به رزین XAD-۴ در زمان های مختلف.

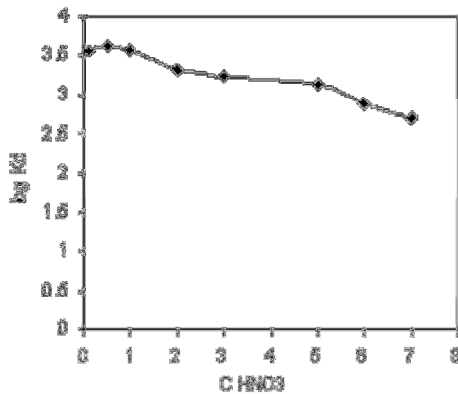
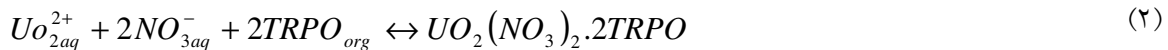
۲-۳-۲- اثر pH روی ضریب تقسیم اورانیوم

اثر pH بر روی جذب یون U(VI) با سیانکس ۹۲۳ آغشته به رزین در گستره pH ۳/۶-۵/۶ بررسی شده است. برای این منظور از محلولهای ۰/۲M اسید استیک و استات سدیم برای تهیه محلول بافر استفاده شد. به منظور بررسی اثر pH، ۱۰ میلی لیتر از محلول اورانیوم به غلظت ۵ ppm به همراه ۰/۱ گرم از رزین آغشته به سیانکس ۹۲۳ به مدت دو ساعت در دمای ۲۵°C درون شیکر قرار داده شد. همانطور که از شکل ۲ مشخص است میزان جذب با افزایش pH افزایش می یابد. این روند تا حدودی قابل پیش بینی میباشد زیرا در محیط خنثی به راحتی یونهای اورانیل کمپلکس تشکیل میدهند.

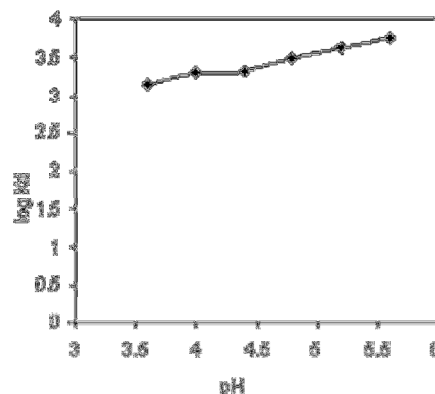
۲-۳-۳- بررسی تغییرات جذب بر حسب تغییرات غلظت اسید

مقادیر ضرایب تقسیم برای اورانیوم (۵ppm) در غلظتهای های مختلف از اسید نیتریک آمده است. همانگونه که در شکل ۳ کاملاً واضح است با افزایش میزان غلظت اسید تا ۰/۵M مولار، اندکی افزایش در جذب اورانیوم مشاهده میشود و سپس مسیر نزولی را تا ۲ مولار طی کرده و از این غلظت تا ۵ مولار تقریباً ثابت بوده و دوباره کاهش می یابد. افزایش جذب از ۰/۱ تا ۰/۵ مولار مربوط به نقش یون نترات در تشکیل

کمپلکس سیانکس با U(VI) میباشد. بعد از تامین این مقدار از نیترات روند نزولی ملایم ادامه می یابد که میتواند مربوط به رقابت یونهای نیترات در تشکیل کمپلکس با اورانیوم باشد. از ناحیه ۲ تا ۵ مولار ناحیه صاف میباشد که علت وجود این ناحیه را شاید بتوان به تشکیل رده جدیدی از کمپلکس هایی که حاوی سیانکس و نیترات است نسبت داد که با افزایش اسید نیتریک، نیتراتها صرف تامین آنها میشود. تعادلات استخراجی UO_2^{+2} در محیط اسید نیتریک با سیانکس ۹۲۳ در زیر آورده شده است:



شکل- ۳) تغییرات جذب یون U(VI) در مولاریته های مختلف اسید نیتریک.



شکل- ۲) تغییرات جذب یون U(VI) در pH های مختلف.

۲-۳-۴- بررسی اثر دما بر ضریب توزیع یونهای اورانیوم

برای محاسبه تغییرات آنتالپی در واکنش جذب از رابطه ذیل میتوان استفاده کرد [۳].

$$\log k_d = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (3)$$

که R ثابت عمومی گازها، K_d ضریب تقسیم، T دمای مطلق و C یک مقدار ثابت است. از رسم K_d بر حسب $1/T$ نمودارخطی بدست می آید که از روی شیب آن میتوان تغییرات آنتالپی را برآورد کرد. مقدار انرژی آزاد گیبس ΔG از مقدار لگاریتمی ضریب تقسیم در دمای $25^\circ C$ از رابطه ۴ محاسبه میشود.

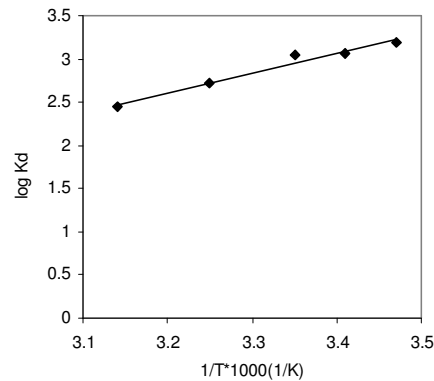
$$\Delta G^0 = -2.303RT \log K_d \quad (4)$$

تغییرات آنتروپی ΔS از ΔG و ΔH از رابطه ۵ بدست می آید:

$$\Delta S^0 = \Delta H^0 - \frac{\Delta G^0}{T} \quad (5)$$

در این جا شرایط تغییرات جذب برحسب تغییرات دما بدست آمده که در شکل ۴ ترسیم شده است. همانطور که از شیب منحنی مشخص است با افزایش دما میزان جذب کاهش می یابد. داده های

ترمودینامیکی که از روی شیب منحنی محاسبه شده در جدول ۱ آمده است. همانطور که از نتایج استنباط میشود واکنش بصورت گرمازا، خودبخودی و غیر تصادفی انجام میشود.



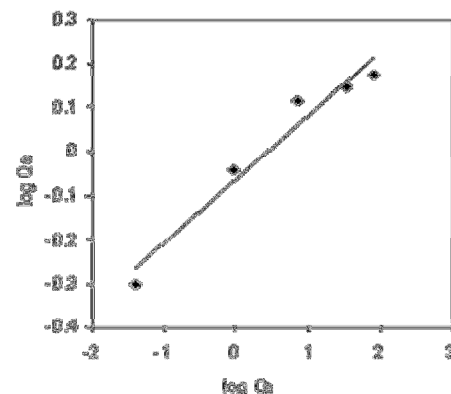
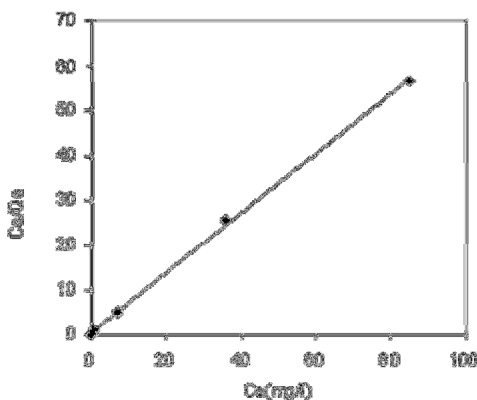
شکل-۴) تغییرات جذب یون U(VI) با سیانکس ۹۲۳ آغشته به رزین ۴-XAD در دماهای مختلف

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم بر روی ۴-Cyanex۹۲۳/XAD در دماهای مختلف .

Slope	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (KJ/mol °K)
۲/۲۸	-۰/۰۴۴۳	-۱/۷۲	۰/۰۰۵۶

۲-۳-۵- اثر غلظت‌های مختلف U(VI) بر روی جذب و رسم ایزوترمهای مختلف جذب

برای اطلاع از چگونگی و میزان جذب اورانیوم بر روی رزین آغشته به سیانکس ۹۲۳، ایزوترمهای جذبی فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ رسم شده و اطلاعات مربوط از آنها استخراج شد [۴ و ۵]. برای این منظور مقادیر ۰/۱ گرمی از رزین در شش ظرف پلی اتیلنی درب‌دار وارد شد و مقادیر ۱۰ cc از محلول کاتیون با غلظت‌های ۵، ۷۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۱۰۰ ppm بر روی آنها اضافه شد. آنگاه در دمای ۲۵ درون شیکر قرار گرفت و سپس میزان غلظت موجود در فاز مایع اندازه‌گیری شد و منحنی‌های ایزوترم رسم گردید و برخی پارامترهای جذبی با استفاده از آنها، بدست آمد.



شکل - ۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم در غلظت‌های مختلف نروندلیچ بعد از نروندلیچ‌های مختلف اورانیوم (شکل - ۶) تغییرات مقادیر Ce/Qe اورانیوم داده شده است. همانطور که از مقدار ضریب همبستگی مشخص است داده های سینتیکی با ایزوترم لانگمویر منطبق شدند و طبق این مدل پیش بینی میشود که مراحل جذب تنها مربوط به یک لایه از سایتها است.

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده از ایزوترمهای فروندلیچ و لانگمویر اورانیوم (VI) در غلظت‌های مختلف

Parameters of Freundlich Model			Parameters of Langmuir Model		
K_f (mg/g)	n	R^2	Q^0 (mg/g)	b (L/g)	R^2
۰/۹۲	۸/۰۲	۰/۹۷۹	۱/۵	۱/۱۷	۰/۹۹۹

۵- نتیجه گیری

یک روش کروماتوگرافی استخراجی که در آن عامل استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ در درون ماتریس رزین آمبرلایت ۴-XAD به کار رفته است روشی کارا و توانمند در جداسازی اورانیوم از محیط مایی و خنثی و اسیدی محسوب میشود. نتایج آزمایشهای مختلف نشان میدهد که این رزین در ناحیه گستره ای از pH توانایی جذب بالایی در حذف اورانیوم از سیستم های مایی را دارد. حتی مقادیر K_d نسبت به این رزین در مجاورت اسید نیتریک ۲ تا ۵ مولار عدد سه رقمی است. علاوه بر این میتوان نتیجه گرفت که با توجه به جذب بالا در محیط بافری که حاوی غلظت بالایی از یونهای استات میباشد، میتوان این جاذب را برای سیستم های مختلف دارای قدرت یونی بالا به صورت بالقوه استفاده نمود. نتایج ترمودینامیکی نشان می دهد که واکنش جذب اورانیوم به صورت گرما گیر، خوبخودی و غیر تصادفی انجام میشود. همچنین داده های ایزوترمی با مدل لانگمویر منطبق گردید که این تائید میکند که جذب اورانیوم به صورت تک لایه است.

مراجع

- [1] H.F. Walton, R.D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry, CRC Press, USA, 1990.
- [2] E. P. Horwitz, Extraction chromatography of actinides and selected fission products: Principles and achievement of selectivity, presented at Intern. Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement, IRMM, Geel 9-10, Belgium, 1998.
- [3] C.H. Weng, C.P. Huang, Adsorption characteristics of Zn(II) for dilute aqueous solution by fly ash, colloid, Surf.A: Physicochem. Eng. 247137, 137, 2004.
- [4] Langmuir, I.: 1916, Am. Chem. Soc. 38, 2221-2295.
- [5] Freundlich, H.M.F. 1906, Physikalische Chemie, 57, 385-470.