

## مطالعه بر روی سینتیک ، ایزوترم ، مکانیسم و منحنی عبور در جذب اورانیوم از محیط

### های آبی توسط میکروکپسول های DEHPA & TBP

فاطمه گرایلی\* ، علیرضا خانچی ، محمد اتوکش ، احمد طیبی

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

#### چکیده :

این تحقیق شامل آزمایشات تجربی برای بررسی و مطالعه بر روی چگونگی جداسازی اورانیوم از محلول های آبی توسط میکروکپسول های DEHPA & TBP می باشد. و اثر پارامترهای مختلفی مانند غلظت اولیه محلول ، زمان جذب، تاثیر اسید های مختلف بر روی میزان جذب و جذب درون بستر ثابت بررسی گردید. داده های ایزوترم با دو مدل لانگمیر ، فروندلیچ مدل سازی شد و بهترین تطابق برای میکروکپسول های DEHPA & TBP با مدل فروندلیچ بدست آمد. سینتیک جذب با مدل های شبه درجه یک و شبه درجه دو تحلیل شد و مشخص شد فرآیند جذب از شبه درجه دو پیروی می کند. مکانیسم جذب با مدل SCM بررسی شد و مکانیسم غالب نفوذ درون حفره تشخیص داده شد. سپس آزمایش جذب درون بستر ثابت انجام شد و منحنی عبور آن توسط مدل توماس ، مدل سازی شد.

کلمات کلیدی : اورانیوم ، DEHPA & TBP ، میکروکپسول ، سینتیک ، ایزوترم

#### مقدمه :

اورانیوم به طور طبیعی در محیط وجود دارد و سمی و رادیواکتیو می باشد. موجودات زنده با استنشاق بخار اورانیوم و یا خوردن آب یا غذا و در موارد نادر از طریق پوست، در معرض آلودگی با اورانیوم قرار می گیرند . آلودگی به اورانیوم ، اثرات زیان باری در بر دارد از جمله موارد زیر:

۱- خطرناک ترین تاثیر زیست محیطی اورانیوم، سرطان است که از طریق تنفس ذرات رادیواکتیو معلق در هوا و ورود آن به شش ها ایجاد می شود. ۲- عوارض مشخصه ای از اورانیوم در روی چشم و دستگاه عصبی دیده می شود . ۳- اثرات زیان بار بر روی کلیه (در صورت مسمومیت کمتر). ۴- تأخیر در رشد جنین و یا مرگ جنین. به منظور استفاده از خواص جذبی استخراج کننده ها و کاربرد ساده تر و کاهش هزینه های عملیاتی ، به تازگی از روش نوینی بنام میکروکپسول استفاده می شود. در این پژوهش ترکیب دو استخراج کننده بنام DEHPA & TBP با آلزینات سدیم بصورت میکروکپسول درآمده و پارامترهای مختلفی مانند سینتیک ، ایزوترم ، مکانیسم جذب و منحنی عبور مورد بررسی قرار گرفت.

۲- آزمایشات تجربی :

۱-۲- مواد و تجهیزات :

آلژینات سدیم تهیه شده از شرکت *B.D.H* انگلستان می باشد. اکسید اورانیوم ، اسید فسفریک و مواد مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد. از یک ستون شیشه ای با قطر های داخلی ۰/۵ سانتی متر و طول ۳۰ سانتی متر استفاده شد که به پمپ پیرستاتیک متصل بوده و با پمپ شدت جریان عبوری از ستون تنظیم می شد. نمونه های بدست آمده از ستون با دستگاه *U.V* و با معرف آرسنازو ۳ مورد آنالیز قرار گرفت.

#### ۲-۲- سنتز میکرو کپسول :

حدود ۳/۶ گرم از آلژینات سدیم را در ۱۰۰ میلی لیتر آب جوش حل کرده و بوسیله ی هم زن با دور *rpm* ۱۰۰۰ برای مدت ۳۰ دقیقه هم می زنیم تا محلول ژل پلیمر ۳/۶٪ وزنی آلژینات سدیم در آب تهیه شود. سپس این محلول را بوسیله ی سانتریفوژ دور بالا تا *rpm* ۱۰۰۰۰ برای مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ می کنیم. مخلوط ۱:۴ از *DEHPA/TBP* تهیه شده و در داخل محلول ژل پلیمر تزریق خواهیم کرد. میکرو کپسول هاتوسط سیستم تزریق شکل ۱ به داخل محلول ۰/۱ مولار نترات کلسیم چکانده می شود. میکرو کپسول تهیه شده به مدت ۳ ساعت در داخل محلول ۰/۱ مولار نترات کسیم به آرامی هم خورده ، این عمل سبب محکم شدن میکرو کپسول های خواهد شد. سپس این میکرو کپسول بوسیله ی آب مقطر سه مرتبه شستشو داده می شود و به مدت ۱۰ ساعت در دمای  $40^{\circ}C$  خشک خواهد شد.

#### ۲-۳- بررسی اثر اسید کلریدریک و اسید نیتریک بر میزان جذب :

میزان ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از اورانیوم در محلول های آبی حاوی مولارسته های مختلف از اسید کلریدریک و نیتریک در ظرف های مورد نظر ریخته و به هر کدام ۰/۱ گرم از میکرو کپسول اضافه کرده و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و دور ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۴ ساعت درون تکان دهنده قرار می دهیم.

#### ۲-۴- بررسی اثر زمان بر روی جذب :

میزان ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از اورانیوم در محیط آبی در ظرف ریخته و با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و دور ۱۵۰ دور در دقیقه درون تکان دهنده قرار داده و در زمان های مختلف از آنها نمونه بر می داریم.

#### ۲-۵- بررسی غلظت اولیه بر روی جذب :

میزان ۱۰ میلی لیتر از محلول آبی حاوی غلظت های مختلف از اورانیوم را برداشته و به هر کدام ۰/۱ گرم از جاذب افزوده و به مدت ۴ ساعت با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و دور ۱۵۰ دور در دقیقه درون تکان دهنده قرار می دهیم.

#### ۲-۶- ستون

شرایط آزمایش عبارتست از : غلظت اولیه : ۲۰۰ واحد در میلیون در محیط آبی ، مقدار جاذب : ۱ گرم ، قطر ستون : ۰/۵ سانتی متر ، شدت جریان ۰/۵ میلی لیتر بازای دقیقه.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سینتیک جذب :

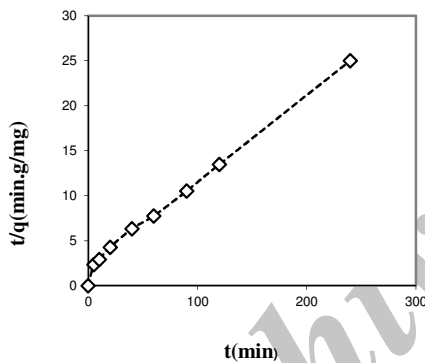
برای تحلیل سینتیک جذب از مدل های شبه درجه یک و شبه درجه دو و مدل های نفوذ استفاده می شود. ابتدا به بررسی معادله ی شبه درجه یک می پردازیم .

۳-۱-۱- معادله ی شبه درجه یک :

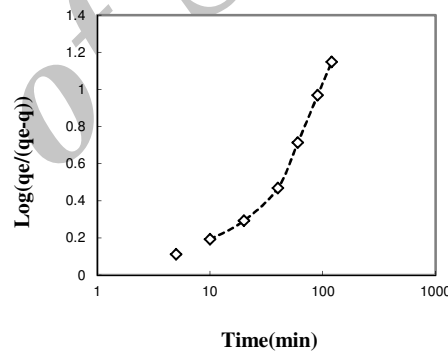
$$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log}q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$

این مدل بصورت زیر بیان می شود [1]:

که در آن  $q_e$  و  $q$  مقدار جذب بازای واحد جاذب به ترتیب در هر زمان و در حالت تعادل است. و  $k_1$  ثابت سرعت است. در شکل (2) برای میکروکپسول مورد نظر معادله ی درجه یک رسم شده است. از شیب و عرض از مبدا آن می توان مقادیر  $k_1$  و  $q_e$  را بدست آورد . همانطور که مشهود است درصد تطابق با این معادله کم بوده و می توان گفت که سینتیک جذب از درجه ی یک نیست.



شکل (۲): نمودار شبه درجه دو



شکل (۱): نمودار شبه درجه یک

۳-۱-۲- معادله ی شبه درجه دو :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

این معادله بصورت زیر بیان می شود [2]:

که در آن  $q_e$  و  $k_2$  به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و ثابت سینتیکی درجه دوم می باشد. در شکل (3) نمودار شبه درجه دو برای جاذب رسم شده است. در جدول (3) نتایج حاصل از مدل درجه دوم ارائه شده است.

جدول (۱) : ثوابت مدل های سینتیکی درجه یک و دو

ثوابت مدل شبه درجه یک		ثوابت مدل شبه درجه دو	
$K_1 (1/\text{min})$	0/02187	$K_2 (g/mg \cdot \text{min})$	0/0066
$R^2$	0.98	$q_e (mg/g)$	9/8425
		$R^2$	0/97

### ۲-۳- ایزوترم جذب

هدف از ایزوترم جذب بیان رابطه ای بین ماده در توده سیال و در سطح جامد در حالت تعادل است. برای مدل سازی و تشریح ایزوترم جذب ازدو مدل زیر استفاده شده است :

#### ۱-۲-۳- مدل لانگمیر:

این مدل برای جذب های تک لایه و سطوح هموژن می باشد. این معادله بصورت زیر بیان می شود [3]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{bq_0}$$

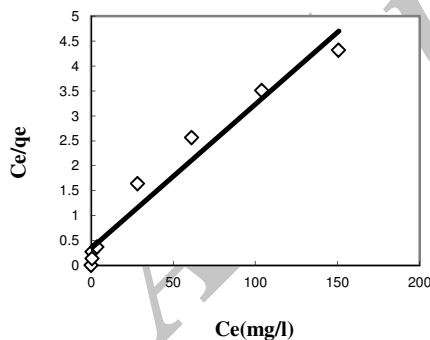
که در آن  $q_e$  و  $C_e$  به ترتیب مقدار ماده ی جذب شده بازای واحد جرم جاذب و غلظت باقی مانده در محلول در حالت تعادل بوده و  $q_0$  حداکثر ظرفیت جذب تک لایه و  $b$  ثابت متناسب با شدت جذب است.

#### ۲-۲-۳- مدل فروندلیچ :

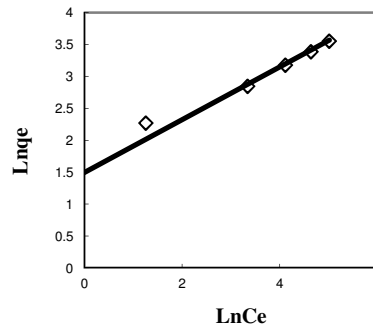
این مدل برای جذب روی سطوح ناهمگن و بصورت چند لایه بوده و بصورت زیر بیان می شود [4]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

که در آن  $K_f$  بیانگر ظرفیت جذب و  $n$  میزان مطلوبیت جذب را نشان میدهد. در شکل (6) این نمودار ترسیم شده که از شیب و عرض از مبدا آن مقادیر  $n$  و  $K_f$  را می توان بدست آورد.



شکل (۴) : نمودار لانگمیر



شکل (۳) : نمودار فروندلیچ

جدول (۲): ثوابت حاصل از دو مدل فروندلیچ و لانگمیر

Freundlich		Langmuir	
$K_f (mg/g (L/mg)^{1/n})$	4/475	$q_e (mg/g)$	33/557
$n$	2/4606	$b (L/mg)$	0/0899
$R^2$	0/942	$R^2$	0/9597

۴- تعیین مکانیسم جذب :

برای تعیین مکانیسم جذب از مدل SCM استفاده شده است. همانطور که می دانیم در فرایند جذب سه مرحله نقش دارد. مدل SCM سه معادله برای هر مرحله بصورت زیر ارائه می دهد:

$$X = \frac{3D}{C^0 R \delta} \int_0^t C dt \quad \text{مرحله ۱- نفوذ از میان فیلم مایع کنترل کننده است}$$

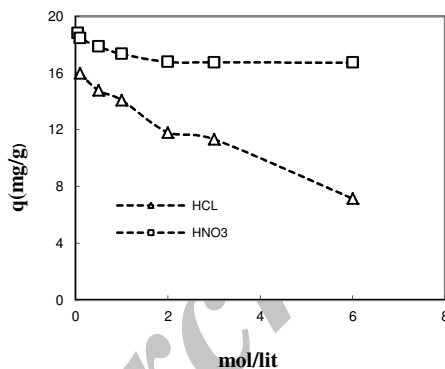
$$1-3(1-X)^{\frac{2}{3}} + (1-X) = \frac{6D_e}{C^0 R^2} \int_0^t C dt \quad \text{مرحله ۲- نفوذ درون جاذب کنترل کننده است}$$

$$1-(1-X)^{\frac{1}{3}} = \frac{K''}{\rho R} \int_0^t C dt \quad \text{مرحله ۳- واکنش شیمیایی کنترل کننده است}$$

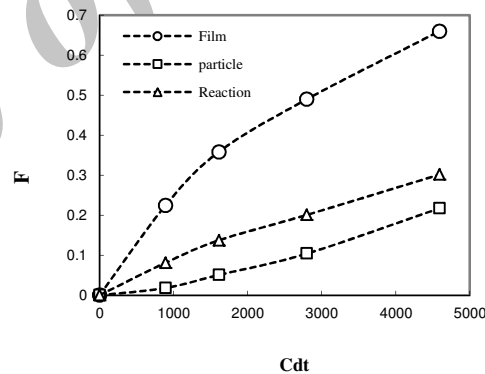
بطوریکه اگر طرف چپ هر معادله را برحسب انتگرال طرف راست رسم کنیم، هر کدام که خطی تر باشد، آن مرحله تعیین کننده سرعت واکنش خواهد بود. در شکل (۶) این نمودارها رسم شده است.

#### ۵- بررسی قدرت جذب در محیط اسیدی:

همان طور که در شکل (۵) دیده می شود، میزان جذب در محیط هر دو اسید قابل قبول است ولی در محیط اسید نیتریک بسیار بالاتر از اسید کلریدریک بوده و افت کمتری هم با افزایش میزان اسید از خود نشان می دهد.



شکل (۶): مکانیسم جذب با مدل SCM



شکل (۵): میزان جذب در محیط اسیدی

#### ۶- بررسی رفتار ستون

همانطور که در شکل (۶) دیده می شود، در نقطه شکست حجم برابر با ۶۵ میلی لیتر و در زمان اشباع ستون برابر با ۳۸۰ میلی لیتر می باشد. داده های آزمایشگاهی با مدل توماس بصورت زیر مدلسازی شده است.

#### ۶-۱- مدل توماس:

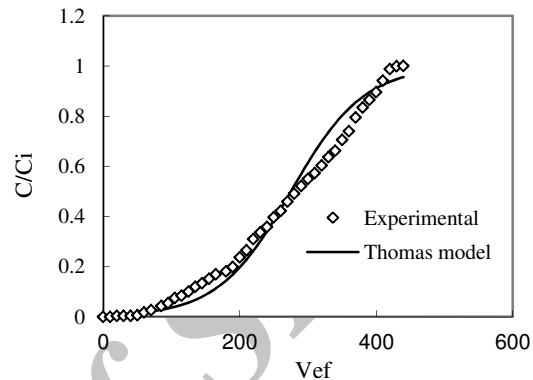
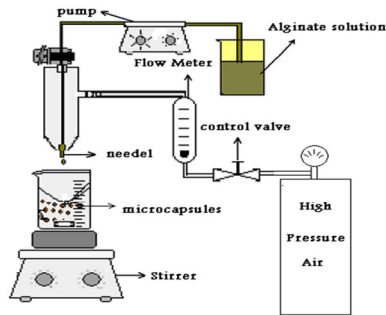
مدل توماس یکی از پر کاربردترین مدل ها برای توصیف رفتار ستون های بستر ثابت در فرایند های جذبی می باشد. این معادله بصورت زیر بیان می شود [5]:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{Th}}{Q}\right)(q_{0m} - C_i V_{ef})}}$$

که در آن  $k_{Th}$  ثابت توماس با واحد میلی لیتر بر گرم جاذب در دقیقه بوده و  $q_0$  حداکثر جاذب بازای واحد جاذب است.

جدول (۴): ثوابت مدل توماس

C0(mg/L)	$K_{Th}$ (ml/g .min)	$q_0$ (mg/g)	$R^2$
200	0/04675	54/99	0/9421



شکل (۱): روش سنتز میکروکپسول

شکل (۷): منحنی عبور و مقایسه آن با مدل توماس  
۷- نتیجه گیری :

- (۱) سینتیک جاذب از مدل شبه درجه دو پیروی می کند.
- (۲) ایزوترم جاذب با مدل لانگمیر تطابق بیشتری دارد بنابراین جاذب بصورت تک لایه می باشد.
- (۳) قدرت جاذب در محیط اسید نیتریک بالاتر از اسید کلریدریک می باشد.
- (۴) مکانیسم جاذب نفوذ درون حفره می باشد.
- (۶) از مدل توماس برای شبیه سازی عملکرد ستون استفاده شده و تطابق خوبی بدست آمد.

۸- منابع :

- [1] S.Lagergren,Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe,Kungliga Svenska Vetenskapsakad,Handl.24(1898)1-39.
- [2]Y.S.Ho,G.McKay,Pseudo-second order model for sorption processes,ProcessBiochem.34(1999)451-465.
- [3] J.Eastoe,J.S.Dalton,Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air water interface,Adv.J.Colloid Interface Sci.85(2000) 103-144.
- [4] H.Freundlich,Uberdie adsorption in losungen (adsorption in solution),Z.Phys.Chem 57(1906)384-470.
- [6]H.C.Thomas,Heterogeneous ion exchange in a flowing system ,J.Am.Chem.Soc.66(1944)1664-1666.