



مطالعه‌ی سینتیک، تعادل و ترمودینامیک جذب اورانیم (VI) از محلول‌های آبی به وسیله‌ی جاذب ترکیبی پلی‌وینیل الکل / تترا اتیل اورتو سیلیکات با گروه عاملی مرکاپتو

محمد ایرانی^۱، علیرضا کشتکار*^۲، سیدمحمدعلی موسویان^۱

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳، تهران - ایران

۲. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۱۳۳۹، تهران - ایران

چکیده: جاذب ترکیبی پلی وینیل الکل / تترا اتیل اورتو سیلیکات با گروه عاملی مرکاپتو به روش سل-ژل تهیه شد و کاربرد آن در جذب یون‌های اورانیم (VI) در فرایند ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. گروه‌های عاملی موجود در جاذب‌های ترکیبی از طریق طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR) تعیین شد. اثر پارامترهای مؤثر بر ظرفیت جذب یون‌های اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی تهیه شده از قبیل درصد وزنی تترا اتیل اورتو سیلیکات و ۳- مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان، pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی محلول اورانیم و دمای محلول محاسبه شد. حداکثر میزان جذب اورانیم توسط جاذب ۳۹٫۰۸ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه و pH برابر ۴٫۵ به دست آمد که قابل قیاس با مقادیر اعلام شده توسط دیگر پژوهش‌گران است. داده‌های سینتیکی با سه مدل شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دو نمایی تحلیل شدند. سه مدل هم‌دمای فرندلیچ، لانگمویر و دوین-رادشویچ برای توصیف داده‌های تعادلی استفاده شد. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی تهیه شده گرماگیر و خودبه‌خودی است. جاذب ترکیبی پلی وینیل الکل / تترا اتیل اورتو سیلیکات اصلاح شده با گروه عاملی مرکاپتو به وسیله‌ی نیتریک اسید ۰٫۵ مولار هیدروکلریدریک اسید ۰٫۱ مولار با نسبت حجمی یکسان احیا شد و در پنج چرخه‌ی جذب-واجذب مورد استفاده قرار گرفت که تغییر چندانی در ظرفیت جذب مشاهده نشد.

کلیدواژه‌ها: جاذب ترکیبی، گروه عاملی مرکاپتو، اورانیم، سینتیک

Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Uranium (VI) Adsorption from Aqueous Solutions by PVA/TEOS Hybrid Adsorbent Functionalized with Mercapto Group

M. Irani¹, A.R. Keshtkar*², M.A. Mousavian¹

1. Faculty of Chemical Engineering, Tehran University, P.O.Box: 11155-4563, Tehran - Iran

2. Nuclear Fuel Cycle School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran - Iran

Abstract: Poly (vinyl alcohol) / tetraethyl orthosilicate (PVA/TEOS) hybrid adsorbent modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (TMPTMS) was prepared by the sol-gel method, and its application for the adsorption of uranium ions from aqueous solutions in a batch sorption process was studied. The functional groups of the hybrid adsorbents were characterized by the FTIR analysis. The batch adsorption studies such as TEOS content, TMPTMS content, pH, adsorbent dosage, contact time, initial concentration and temperature were investigated. The maximum adsorption capacity of uranium ions was found to be 39.08 mg g⁻¹ at pH of 4.5 and temperature of 25°C. The kinetic data were analyzed by Pseudo-first-order, Pseudo-second-order and Double-exponential kinetic models. The Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich isotherm models were applied to describe the equilibrium data. Thermodynamic parameters indicated that the uranium sorption onto the adsorbent was an endothermic and spontaneous process. The PVA/TEOS/TMPTMS hybrid adsorbent was regenerated by 0.5 M HNO₃/0.1 M HCl in an equal ratio solution and the adsorption capacity did not change remarkably after five sorption-desorption cycles.

Keywords: Hybrid Adsorbents, Mercapto Group, Uranium, Kinetics

*email: akeshtkar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۱۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۳/۱



۱. مقدمه

ترکیباتی نظیر تترا اتیل اورتوسیلیکات برای تهیه ذرات SiO_2 و تترا بوتیل تیتانات برای تهیه ذرات TiO_2 هستند. اخیراً جاذب‌های سیلیکاتی به طور وسیع برای جذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸، ۹]، علاوه بر آن، سطح ویژه مناسب و احیای آسان این نوع جاذب‌ها باعث شده است که جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌های ترکیبی سیلیکاتی مورد توجه قرار بگیرند. هم‌چنین اضافه شدن گروه‌های عاملی از قبیل $-\text{NH}_2$ ، $-\text{SH}$ و $-\text{S}$ بر سطح جاذب باعث افزایش قابل ملاحظه‌ی میزان جذب فلزات می‌شود [۹، ۱۰].

در این مطالعه، از تترا اتیل اورتو سیلیکات به عنوان پیش ماده‌ی سیلیکاتی، از جاذب ترکیبی پلی وینیل الکل- تترا اتیل اورتو سیلیکات (PVA/TEOS) تهیه شده به روش سل-ژل به عنوان جاذب، برای جذب اورانیم و از ۳- مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (TMPTMS) به عنوان گروه عاملی $-\text{SH}$ برای اصلاح سطح جاذب استفاده شد. هم‌چنین اثر pH، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی محلول اورانیم، مقدار جاذب و دما بر روی فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تعادلی نیز با معادلات هم‌دمای لانگمویر، فرنللیچ و دوین-رادشویچ برازش شد. هم‌چنین برای بررسی رفتار جذب، معادلات سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دونمایی مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییر انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی نیز در دماهای مختلف محاسبه شد. احیای جاذب و استفاده از جاذب در پنج چرخه‌ی جذب-واجذب با استفاده از نیتریک اسید ۰/۵ مولار و هیدروکلریدریک اسید ۰/۱ مولار انجام شد.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد لازم

در این مطالعه از پلی وینیل الکل با وزن مولکولی ۷۲۰۰۰، تترا اتیل اورتو سیلیکات با درصد خلوص ۹۹ درصد، ۳- مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان، کتیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB)، اتانول با خلوص ۹۷ درصد، هیدروکلریدریک اسید با خلوص ۳۷ درصد و نیتریک اسید تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد. محلول یون‌های اورانیم از انحلال مقدار مشخصی از اورانیل نترات ۶ آبه $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (تهیه شده از مرک) در آب مقطر تهیه شد.

حذف اورانیم از پساب صنایع هسته‌ای و آب‌های آلوده از جمله نگرانی‌های جهانی محیط زیست به شمار می‌آید. هم‌چنین وجود اورانیم در بدن انسان باعث آسیب به رگ‌های قرمز خون شده و توانایی آن‌ها را در رساندن اکسیژن به اعضا و بافت‌های انسان به شدت کاهش می‌دهد. اورانیم در پساب صنایع و معادن مختلف از قبیل صنایع فرآوری شیمیایی اورانیم، معادن اورانیم و سایر فلزات سنگین وجود دارد، بنابراین حذف اورانیم از محلول‌های آبی به دلیل مسایل زیست‌محیطی و سلامتی انسان، امری ضروری است [۱].

تاکنون چندین روش شامل رسوب‌گذاری شیمیایی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، فراصاف کردن، جذب سطحی، الکترودیالیز و غیره برای حذف یون‌های اورانیم از پساب‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. در میان این روش‌ها جذب سطحی به صورت تبادل یون به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری و قابل احیاء بودن بیش‌تر مورد توجه واقع شده است. در فرایند جذب، بازده جذب یون‌ها، انتخاب‌پذیری، زمان تعادل و احیای دوباره‌ی جاذب، بستگی به ویژگی‌های جاذب دارد.

جاذب‌ها به لحاظ نوع جنس به سه دسته‌ی جاذب‌های پلی‌مری، جاذب‌های سرامیکی و جاذب‌های فلزی تقسیم‌بندی می‌شوند. جاذب‌های پلی‌مری به دلیل شستشوی آسان و احیاء دوباره‌ی آن‌ها و بازده بالای جذب، نسبت به جاذب‌های سرامیکی و فلزی در ارجحیت هستند. در سال‌های اخیر از رزین‌های تبادل یونی پلی‌مری به طور وسیع در جذب فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده شده است [۲، ۳، ۴]. لیکن محدودیت‌های استفاده از رزین‌های تبادل یونی از قبیل افت فشار زیاد و غیریکنواخت بودن رزین‌ها باعث شده است که پژوهش‌گران به فکر جای‌گزین مناسبی برای رزین‌های تبادل یونی باشند. جاذب‌های ترکیبی تبادل یون تهیه شده به روش سل-ژل به دلیل یکنواخت بودن جاذب، اضافه کردن آسان گروه‌های عاملی به جاذب و انعطاف‌پذیری ساختار جاذب‌ها می‌توانند جای‌گزین مناسبی برای رزین‌های تبادل یونی باشند [۵، ۶].

روش سل-ژل، روش مناسبی برای تهیه‌ی جاذب‌های ترکیبی آلی- معدنی از آلکوکسیدهای فلزی طی دو عمل هیدرولیز و چگالش است [۷]. آلکوکسیدهای فلزی شامل



۲.۲ اندازه‌گیری‌های تجربی

در بازه‌ی ۲-۶، pH اولیه محلول توسط هیدروکلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تنظیم شد. آزمایش‌های ناپیوسته در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۱ گرم جاذب و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اورانیم در ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و سرعت هم‌زنی ۱۵۰ دور بر دقیقه انجام شدند. برای تعیین اثر زمان تماس بر میزان جذب اورانیم، آزمایش‌هایی با غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH بهینه‌ی به دست آمده از مرحله‌ی قبل انجام شدند و نمونه‌برداری در زمان‌های مشخص به عمل آمد. هم‌چنین برای تعیین اثر غلظت اولیه و دما، غلظت اورانیم در محدوده‌ی ۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر داده شده و میزان جذب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. میزان جذب اورانیم بر روی جاذب از رابطه‌ی زیر محاسبه شد

$$q_e (\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000M} \quad (1)$$

که در آن، C_0 و C_e ، به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی محلول اورانیم، V حجم محلول اورانیم برحسب میلی‌لیتر، M جرم جاذب خشک برحسب گرم است.

۳. نتایج

۱.۳ مشخصات جاذب تهیه شده

نتایج بررسی گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب‌ها در محدوده‌ی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} در شکل ۱ آورده شده است. نمونه‌ها شامل جاذب PVA خالص، جاذب ترکیبی PVA/TEOS و PVA/TEOS/TMPTMS بودند. در هر سه نمونه، گروه عاملی OH در محدوده‌ی ۳۱۰۰-۳۶۰۰ cm^{-1} ، گروه عاملی آلکیل در محدوده‌ی ۲۸۵۰-۲۹۵۰ cm^{-1} و گروه استری C-O گستره‌ی ۹۲۰-۹۵۰ cm^{-1} مشاهده شدند. برای طیف گروه‌های سیلیکا در جاذب‌های ترکیبی، پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) در محدوده‌ی ۱۰۸۰-۱۲۰۰ cm^{-1} مشاهده شد، هم‌چنین گروه‌های Si-OH در نقطه‌ی اوج‌های ۱۶۵۳ و ۳۴۰۰ cm^{-1} مشاهده شدند که مربوط به سیلانول‌های ناچگالیده در ساختار جاذب‌های ترکیبی PVA/TEOS/TMPTMS و PVA/TEOS هستند. پیوند -SH نیز در ساختار جاذب ترکیبی PVA/TEOS/TMPTMS در نقطه اوج اطراف ۲۵۰۰ cm^{-1} مشاهده شد که نشان‌دهنده‌ی این است که گروه‌های مرکاپتو با موفقیت به ساختار جاذب PVA/TEOS افزوده شده‌اند.

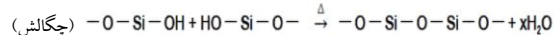
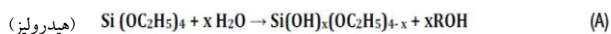
از طیف‌سنج تبدیل فوری‌ی زیر قرمز (FTIR) مدل Vector22-Bruker Company در بازه‌ی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب‌های PVA، PVA/TEOS و PVA/TEOS/TMPTMS استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌های اورانیم از pH متر مدل 827-pH lab و برای تعیین غلظت یون‌های اورانیم از دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت شده‌ی القایی ICP-AES مدل Thermo Jarrel Ash استفاده شد.

۳.۲ روش تهیه‌ی جاذب ترکیبی

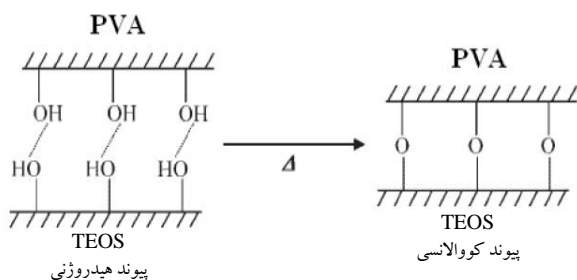
ابتدا ۱۰ درصد وزنی از پلی‌وینیل‌الکل در مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس در آب حل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق گذاشته شد تا انحلال پلی‌مر کامل شود. سپس محلول تترا اتیل اورتو سیلیکات از ترکیب هیدروکلریک اسید، TEOS، CTAB، اتانول و آب، به نسبت مولی ۰/۱، ۴، ۱، ۵۰ و ۲۰۰ به دست آمد. ابتدا CTAB در آب و اتانول در مدت ۱۰ دقیقه و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد حل و TEOS به محلول اضافه شده و در مدت ۱ ساعت و در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حل شد. آن‌گاه، مقدار مشخصی از ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان (TMPTMS) به محلول فوق اضافه شده و به مدت یک ساعت در دمای ۳۰ درجه مخلوط شد. در ادامه محلول TEOS/TMPTMS به آرامی به محلول پلی‌وینیل‌الکل اضافه شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد تا محلول یکنواختی از PVA/TEOS/TMPTMS تشکیل شود. محلول تهیه شده، در داخل ظرف پتری ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۵ درجه‌ی سلسیوس در داخل تکاننده- گرم‌کننده گذاشته شد تا حلال آن تبخیر و جاذب ترکیبی PVA/TEOS/MPTMS به ضخامت تقریبی ۷۰ میکرون تشکیل شد. برای استحکام بخشی به جاذب و حذف کامل حلال‌ها، عمل حرارت‌دهی در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء ادامه یافت.

۴.۲ آزمایش‌های جذب ناپیوسته

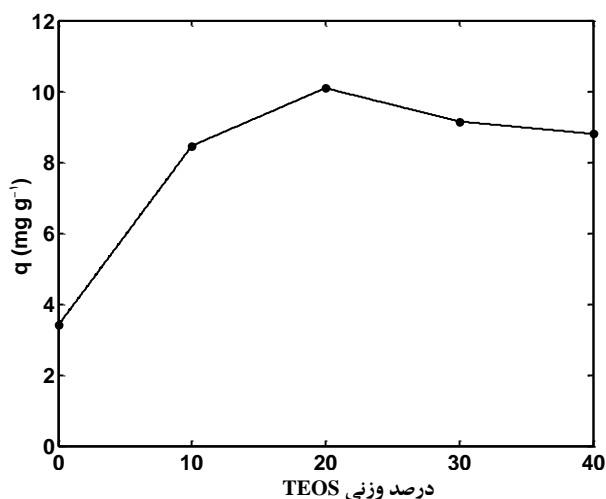
جذب یون‌های اورانیل به وسیله‌ی جاذب‌های ترکیبی تهیه شده، به صورت تابعی از pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی محلول و دما مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر pH



شکل ۲. واکنش‌های هیدرولیز و چگالش TEOS به روش سل-ژل.



شکل ۳. ایجاد پیوند بین PVA و TEOS.

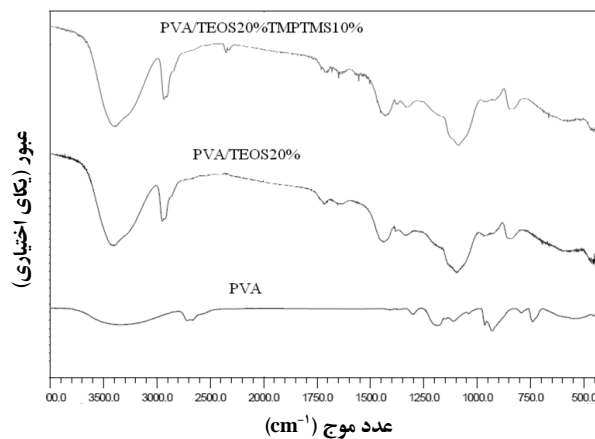


شکل ۴. تأثیر درصد وزنی TEOS بر میزان جذب یون‌های اورانیم توسط جاذب ترکیبی PVA/TEOS (غلظت اولیه اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۴/۵).

۳.۳ اثر درصد وزنی TMPTMS در جاذب ترکیبی

PVA/TEOS 20%/TMPTMS روی جذب یون‌های اورانیم

اصلاح سطح جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20% با گروه عاملی مرکاپتو می‌تواند منجر به افزایش جذب یون‌های اورانیم توسط جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS شود، زیرا گروه‌های عاملی مرکاپتو توانایی تشکیل کی‌لیت با یون‌های اورانیم را دارند.



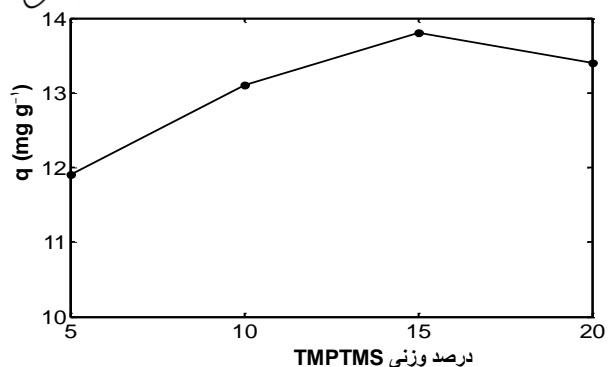
شکل ۱. طیف تبدیل فوریبه‌ی زیرقرمز جاذب‌های ترکیبی تهیه شده.

۲.۲ اثر درصد وزنی TEOS در جاذب ترکیبی PVA/TEOS روی جذب یون‌های اورانیم

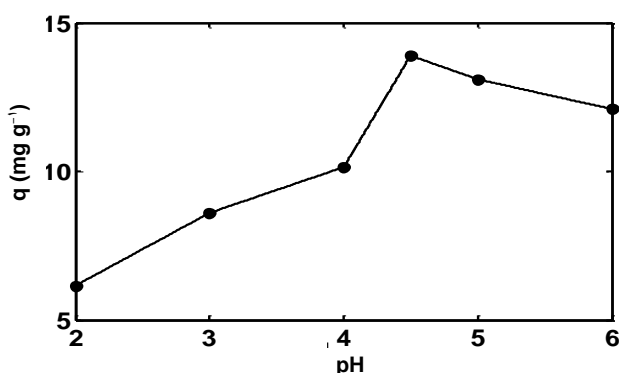
در این مطالعه TEOS به عنوان پیش ماده‌ی سیلیکاتی به محلول PVA اضافه شد. PVA به آسانی با مواد غیرآلی پیوند ایجاد می‌کند. PVA شامل گروه‌های هیدروکسیل در سطح جاذب است. این گروه‌های هیدروکسیل طی دو عمل هیدرولیز و چگالش با گروه‌های سیلانول TEOS پیوند قوی ایجاد می‌کنند. نمودار نمادین واکنش‌های هیدرولیز و چگالش TEOS در شکل ۲ آورده شده است.

نمودار نمادین پیوند بین PVA و TEOS در شکل ۳ نشان داده شده است.

برای مشخص کردن اثر TEOS روی ظرفیت جذب یون‌های اورانیل جاذب، جاذب‌های ترکیبی PVA/TEOS با درصد‌های وزنی مختلف TEOS (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ با توجه به وزن پلی‌مر) ساخته شد و ظرفیت جذب جاذب در pH برابر ۴/۵، غلظت اولیه اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دزازه جاذب ۱ گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب با افزایش درصد TEOS افزایش می‌یابد و در ۲۰ درصد به مقدار بیشینه‌ی خود می‌رسد. افزایش بیش‌تر درصد TEOS منجر به کاهش ظرفیت جذب جاذب ترکیبی PVA/TEOS برای یون‌های اورانیل می‌شود. کاهش میزان جذب با افزایش بیش‌تر درصد TEOS به دلیل تجمع ذرات SiO_۲ در نمونه‌های جاذب و کاهش سطح قابل دسترس جاذب‌های تهیه شده برای فرایند جذب است. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهش‌گران به دست آمده است [۱۱، ۱۲].



شکل ۵. تأثیر درصد وزنی TMPTMS بر میزان جذب یون‌های اورانیل به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS/TMPTMS (غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، pH برابر ۴/۵).



شکل ۶. تأثیر pH بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% (غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۴ ساعت، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد).

۴.۳ اثر مقدار جاذب روی جذب اورانیم

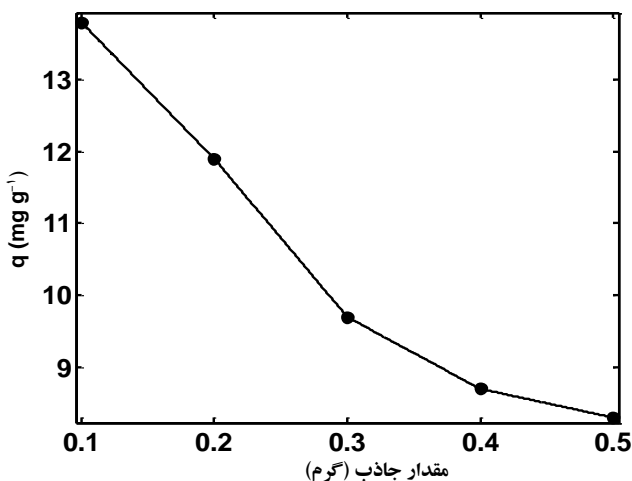
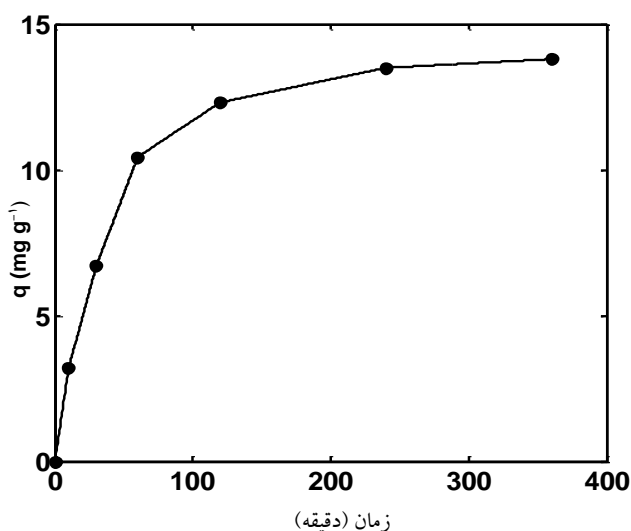
مقدار جاذب نشان‌دهنده‌ی تعداد جای‌گاه‌های قابل دسترس جاذب برای جذب یون‌های فلزی است. به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب اورانیم، مقدار جاذب در محدوده‌ی بین ۰/۱ تا ۰/۵ گرم (معادل ۱ تا ۵ گرم بر لیتر) تغییر داده شد. جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۷ به صورت تابعی از مقدار جاذب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد، این کاهش به دلیل باقی ماندن جای‌گاه‌های غیراشباع در طول فرایند جذب است. هم‌چنین با افزایش مقدار جاذب، میزان دسترسی یون‌های اورانیم به جای‌گاه‌های باقی‌مانده کاهش می‌یابد. بنابراین مقدار جاذب در کلیه‌ی آزمایش‌های جذب، ۰/۱ گرم در نظر گرفته شد.

برای بهینه کردن مقدار TMPTMS در جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی از TMPTMS به جاذب ترکیبی افزوده و ظرفیت جذب یون‌های اورانیل در pH برابر ۴/۵، غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد تعیین شد. نتایج تجربی در شکل ۵ داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش جذب یون‌های اورانیم به وسیله‌ی جاذب‌های تهیه شده تا ۱۵ درصد وزنی TMPTMS ادامه دارد و افزایش بیش‌تر آن، منجر به کاهش ظرفیت جذب جاذب‌های تهیه شده برای یون‌های اورانیم می‌شود. افزایش ظرفیت جذب با افزایش TMPTMS به دلیل سطح ویژه‌ی زیاد، ساختار منظم و خواص سطحی اصلاح شده است. کاهش در ظرفیت جذب در ورای ۱۵ درصد TMPTMS به دلیل غیریکنواخت شدن سطح جاذب و احتمالاً پیوند گروه‌های عاملی با یک‌دیگر است که در نهایت منجر به کاهش سطح قابل دسترس جاذب برای فرایند جذب می‌شود.

۴.۳ اثر pH روی جذب اورانیم

تأثیر pH بر ظرفیت جذب جاذب PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% در محدوده‌ی ۲ تا ۶، در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۶ داده شده است. با توجه به این که اورانیم در pH‌های بالای ۶ رسوب می‌کند، آزمایش‌های جذب تنها تا pH برابر ۶ طراحی و انجام شد. همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب جاذب برای اورانیم با افزایش pH افزایش یافته و در pH برابر ۴/۵ به بیشینه مقدار خود می‌رسد و آن سوتر کاهش می‌یابد. در pH‌های پایین، جذب پایین یون‌های اورانیم به دلیل افزایش غلظت H^+ است که از یک طرف، باعث پایین آمدن توانایی گروه‌های عاملی منفی ($-S-H$, $Si-OH$) بر روی سطح جاذب و از سوی دیگر باعث افزایش رقابت با یون‌های اورانیم می‌شود. با بالا رفتن pH، درجه‌ی پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی روی سطح جاذب کاهش و با افزایش نیروهای جاذبه‌ی الکتروستاتیک، میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در pH‌های بالای ۴/۵ یون‌های اورانیل عمدتاً به شکل‌های $UO_2(OH)^+$ ، $UO_2(OH)_2^{2+}$ و $(OH)_5^+$ هیدرولیز می‌شوند که علاوه بر ممانعت‌های فضایی به علت بار سطحی یونی کم‌تر به ازای هر مول یون اورانیم میزان جذب اورانیم کاهش می‌یابد. لذا با توجه به نتایج شکل ۶، pH بهینه در آزمایش‌های بعدی جذب ۴/۵ در نظر گرفته شد.

۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۹ داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20% /TMPTS 15% با افزایش غلظت اولیه‌ی اورانیم، به تدریج افزایش می‌یابد و با افزایش ظرفیت جاذب، ظرفیت جذب به مقدار ثابتی میل می‌کند. افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش نیروی محرکه‌ی انتقال جرم است و ثابت شدن تقریبی آن با افزایش بیش‌تر غلظت اولیه‌ی اورانیم، به دلیل اشباع شدن جای‌گاه‌های فعال جاذب است. علاوه بر آن، با افزایش دما، میزان جذب افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب اورانیم است.



شکل ۷. تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTS 15% (غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۴ ساعت، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد).

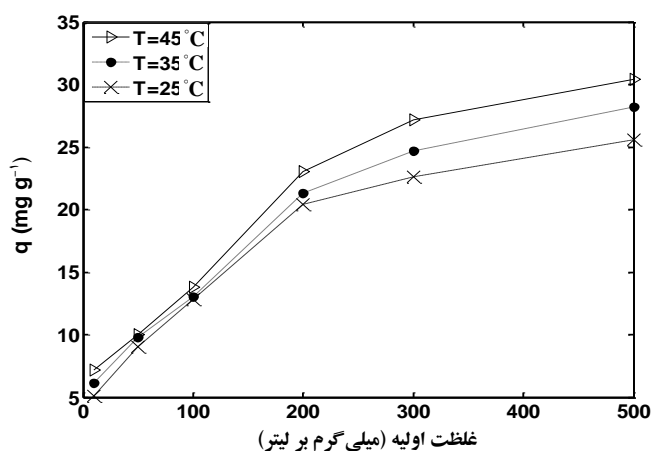
۶.۳ اثر زمان تماس روی جذب اورانیم

زمان تماس نقش اساسی در مدل‌سازی و طراحی فرایند جذب دارد. در شکل ۸ تأثیر زمان تماس بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTS 15% در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب افزایش، و با اشغال تمامی جای‌گاه‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب تا به تعادل رسیدن فرایند جذب کاهش یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که فرایند جذب بعد از ۴ ساعت به تعادل می‌رسد و بیش از ۹۰ درصد کل جذب در همان ۲ ساعت اول اتفاق می‌افتد. جذب سریع در ۲ ساعت اول مربوط به جای‌گاه‌های سطحی قابل دسترس جاذب برای جذب یون‌های اورانیل است. بعد از ۲ ساعت که جای‌گاه‌های فعال خارجی به اشباع رسید، نیاز به زمان بیش‌تری است تا فرایند جذب در جای‌گاه‌های فعال داخلی انجام پذیرد. بعد از ۴ ساعت، تقریباً تمام جای‌گاه‌های داخلی و خارجی به حالت اشباع رسیده و فرایند جذب به تعادل می‌رسد.

۷.۳ اثر غلظت اولیه و دما روی جذب اورانیم

غلظت اولیه‌ی یون فلزی، یک پارامتر بحرانی تعیین‌کننده‌ی نیروی محرکه‌ی انتقال جرم مابین دو فاز جامد و مایع در فرایند جذب است. تأثیر غلظت اولیه‌ی اورانیم روی جذب اورانیم، در محدوده‌ی غلظتی ۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و در سه دمای ۲۵،

شکل ۸. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTS 15% (غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد).



شکل ۹. تأثیر غلظت اولیه‌ی اورانیم بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTS 15% (مقدار جاذب ۰.۱ گرم، زمان تماس ۴ ساعت، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد).

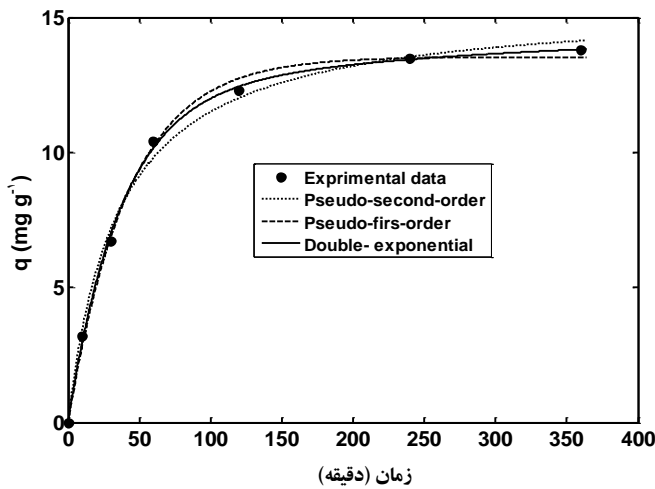


۸.۳ مدل‌های سینتیکی

با توجه به این که معادله‌ی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم نمی‌توانند سازوکار انتقال جرم را به طور دقیق بیان کنند، با داده‌های سینتیکی مدل سینتیکی دو نمایی نیز برازش شده‌اند. بیان ریاضی این مدل چنین است [۱۵]

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D1}t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2}t) \quad (۴)$$

که در آن D_1 و D_2 برحسب میلی‌گرم بر لیتر، ثابت‌های نشان‌دهنده‌ی مرحله‌ی سریع و مرحله‌ی کند واکنش، و k_{D1} و k_{D2} برحسب (min^{-1}) ثابت‌های مربوط به سازوکار کنترل‌کننده‌اند و m_{ads} مقدار جاذب برحسب گرم بر لیتر است. ثابت‌های مدل سینتیکی دو نمایی از رسم داده‌های تجربی q_t برحسب t مطابق شکل ۱۰ به دست آمده و در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱۰. برازش داده‌های تجربی جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دو نمایی (مقدار جاذب ۰٫۱ گرم، زمان تماس ۴ ساعت، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد).

مطالعه‌ی داده‌های سینتیکی در فرایند جذب که براساس نفوذ مولکولی و یا واکنش شیمیایی است، برای مدل‌سازی فرایند جذب بسیار مهم است. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دو نمایی برای توصیف سینتیک جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% مورد بررسی قرار گرفت.

بیان ریاضی مدل شبه مرتبه‌ی اول که توسط لاگرگرین بیان شده، چنین است [۱۳]

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1t)) \quad (۲)$$

که در آن q_t و q_e (mg g^{-1}) به ترتیب، مقادیر جذب اورانیم در زمان t و زمان تعادل و k_1 (min^{-1}) مقدار ثابت شبه مرتبه‌ی اول است. پارامترهای مدل شبه مرتبه‌ی اول با رسم داده‌های آزمایشگاهی q_t برحسب t مطابق شکل ۱۰ محاسبه و در جدول ۱ آورده شده‌اند.

بیان ریاضی مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم که توسط هو و مک کی^(۱) بیان شده [۱۴]، به صورت زیر است

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۳)$$

که در آن k_2 ثابت شبه مرتبه‌ی دوم برحسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است. پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم نیز از رسم داده‌های تجربی q_t برحسب t مطابق شکل ۱۰ به دست آمده و در جدول ۱ آورده شده‌اند. با مقایسه‌ی ضریب برازش معادله‌های شبه مرتبه‌ی اول ($R^2=0,997$) و شبه مرتبه‌ی دوم ($R^2=0,994$) می‌توان فهمید که مدل شبه مرتبه اول نسبت به مدل شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی مطابقت بهتری دارد.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی پلی وینیل الکل/تترائیل اورتوسیلیکات/۳-مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان

R^2	دو نمایی					شبه مرتبه‌ی دوم			شبه مرتبه‌ی اول				یون فلزی
	K_{D2} (min^{-1})	D_2 (mg/L)	K_{D1} (min^{-1})	D_1 (mg/L)	q_{eq}	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_{eq}	R^2	k_1 (min^{-1})	q_{eq} (mg g^{-1})	q_{exp} (mg g^{-1})	
۰٫۹۹۹	۰٫۰۲۷۲۹	۱۱٫۹۲	۰٫۰۰۳۹	۲٫۴۳	۱۴٫۴۱	۰٫۹۹۴	۰٫۰۱۸۵	۱۵٫۵	۰٫۹۹۷	۰٫۰۲۳۵۸	۱۳٫۵۴	۱۳٫۶۴	U (VI)



شده است. افزایش k_F با افزایش دما نشان می‌دهد که فرایند جذب اورانیم گرماگیر است. مقادیر $1/n$ کوچک‌تر از یک در هر سه دما نشان‌دهنده‌ی میل بالای جاذب ترکیبی برای جذب یون‌های اورانیم است. مقادیر ضریب برازش بزرگ‌تر از ۰/۹۴۶ در دماهای مختلف نشان می‌دهد که داده‌های تعادلی به خوبی با معادله فرندلیچ برازش می‌شوند.

۲.۹.۳ مدل هم‌دمای لانگمویر

مدل هم‌دمای لانگمویر یک معادله‌ی دو پارامتری است که نشان‌دهنده‌ی سطح همگن با انرژی‌های یکنواخت از جای‌گاه‌های فعال است [۱۳]. این مدل چنین بیان می‌شود

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (۶)$$

که در آن q_m (mg g^{-1}) و b (L mg^{-1}) ثابت‌های مدل لانگمویر هستند. حداکثر میزان جذب یون‌های فلزی به ازای هر گرم از جاذب است. پارامترهای مدل لانگمویر با رسم q_e برحسب C_e در دماهای مختلف به دست آمده و در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حداکثر میزان جذب یون‌های اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، از ۳۱/۱۵ به ۳۹/۰۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است. در جدول ۳ حداکثر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی پلی وینیل الکل/تترا اتیل اورتو سیلیکات با گروه عاملی مرکاپتو با حداکثر میزان جذب اورانیم گزارش شده توسط سایر پژوهش‌گران مقایسه شده است [۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲]. نتایج نشان می‌دهد که میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی تهیه شده قابل قیاس با میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی دیگر جاذب‌ها است.

مدل سینتیکی دو نمایی نشان می‌دهد که پدیده‌ی نفوذ به عنوان مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت فرایند جذب است. این مدل شامل دو مرحله‌ی مجزا است: مرحله‌ی اول، مرحله‌ی سریع فرایند جذب است که در آن نفوذ خارجی کنترل‌کننده‌ی سرعت کلی جذب است و مرحله‌ی دوم مرحله‌ی کند فرایند جذب است که در آن، نفوذ داخلی یون‌های اورانیم به داخل جاذب سرعت جذب را کنترل می‌کند. نتایج نشان داد که هر دو نفوذ داخلی و خارجی در فرایند جذب یون‌های اورانیم مؤثراند. با مقایسه‌ی ضرایب برازش برای سه مدل شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دو نمایی می‌توان فهمید که مدل سینتیکی دو نمایی بهتر از دو مدل دیگر، داده‌های سینتیکی را توصیف می‌کند.

۹.۳ مدل‌های هم‌دمای جذب

مطالعه‌ی هم‌دمای جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرایندهای جذب امری اساسی است. داده‌های تعادلی جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی ۱۵% TMPTMS 20% PVA/TEOS با استفاده از سه مدل هم‌دمای فرندلیچ، لانگمویر و دوین-رادشویچ (D-R) مدل‌سازی شدند.

۱.۹.۳ مدل هم‌دمای فرندلیچ

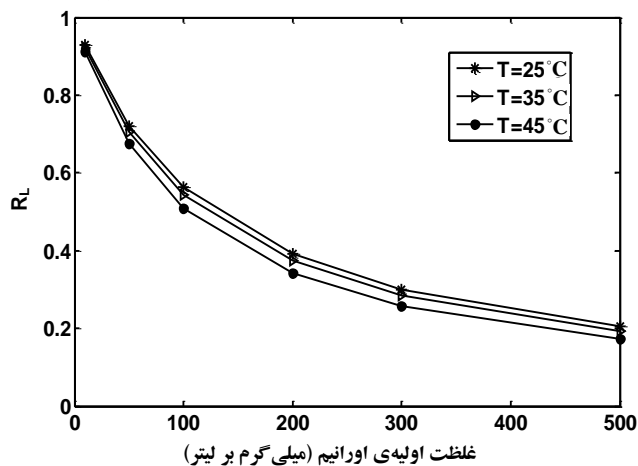
مدل فرندلیچ یک معادله‌ی دوپارامتری است که نشان‌دهنده‌ی سطح ناهمگن با انرژی‌های نامساوی از جای‌گاه‌های فعال جذب است [۱۳]. این مدل چنین می‌شود

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۵)$$

که در آن k_F و n ثابت‌های معادله‌ی فرندلیچ هستند که به ترتیب، نماینده‌ی ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. پارامترهای مدل فرندلیچ با رسم q_e برحسب C_e به دست می‌آید. نتایج به دست آمده برای جذب اورانیم در دماهای مختلف در جدول ۲ آورده

جدول ۲. مقادیر پارامترهای هم‌دمای جذب تعادلی اورانیم به وسیله‌ی جاذب ۱۵% TMPTMS 20% PVA/TEOS در دماهای مختلف

هم‌دمای دوین-رادشویچ			هم‌دمای لانگمویر			هم‌دمای فرندلیچ			دما (K)
R^2	B_{DR} (mol^2/J^2)	q_{DR} (mmol/g)	R^2	K_L (L/mg)	q_{max} (mg g^{-1})	R^2	n	K_F (mg g^{-1})	
۰/۹۵۲	$۳/۲۶۴ \times 10^{-9}$	۰/۲۳۴۳	۰/۹۴۹	۰/۰۰۹۶۴	۳۱/۱۵	۰/۹۷۱	۲/۵۹۷	۲/۴۹۲	۲۹۸
۰/۸۶۴	$۲/۷۴۹ \times 10^{-9}$	۰/۲۲۵۱	۰/۹۲۴	۰/۰۰۸۳۷	۳۵/۱۷	۰/۹۶۷	۲/۵۳۹	۲/۵۶۹	۳۰۸
۰/۸۴۹	$۲/۶۷۴ \times 10^{-9}$	۰/۲۰۶۵	۰/۹۰۳	۰/۰۰۷۷۷	۳۹/۰۸	۰/۹۴۶	۲/۵۴۷	۲/۸۰۶	۳۱۸



شکل ۱۱. تغییرات ضریب جداسازی برحسب غلظت اولیه‌ی اورانیم در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

که در آن $q_{DR}(\text{mg g}^{-1})$ و $B_{DR}(\text{mol}^2\text{J}^{-2})$ ثابت‌های مدل دوین-رادشویچ و ϵ_{DR} پتانسیل پلانی و برابر با $R T \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ است. R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) و T دمای مطلق برحسب کلون است. پارامترهای مدل دوین-رادشویچ با رسم q_e برحسب C_e در دماهای مختلف محاسبه و در جدول ۲ خلاصه شده‌اند.

مقدار B_{DR} با انرژی آزاد جذب (E) ارتباط دارد و به صورت زیر محاسبه می‌شود

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}B_{DR}} \quad (9)$$

مقدار انرژی آزاد جذب نشان‌دهنده‌ی نوع سازوکار جذب است، به طوری که اگر سازوکار جذب فیزیکی باشد، مقدار انرژی آزاد جذب در بازه بین ۱ الی ۸ کیلوژول بر مول خواهد بود و اگر مقدار E در بازه بین ۸ الی ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، سازوکار جذب، تبادل یونی خواهد بود [۱۳]. از نتایج به دست آمده، مقدار انرژی آزاد جذب با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد از ۱۲/۳۷۷ به ۱۳/۶۷۴ کیلوژول بر مول افزایش می‌یابد که حاکی از آن است که جذب یون‌های اورانیل به وسیله‌ی جذب ترکیبی از نوع تبادل یونی است. با مقایسه‌ی ضریب‌های برازش می‌توان فهمید که مدل فرندلیچ در مقایسه با دو مدل دیگر، داده‌های تعادلی را بهتر توصیف می‌کند.

جدول ۳. مقایسه‌ی جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی تهیه شده با دیگر جاذب‌ها

جاذب	ظرفیت جذب یون‌های اورانیل (mg g^{-1})	مرجع
Activated carbon	۲۸،۰	۱۶
Amorphous silica	۵۸،۰	۱۷
Diatomite	۳۸،۰	۱۸
MCM-41	۱۲۵،۰	۱۹
Silica	۹،۶۴	۲۰
Talc	۴۱،۶۰	۲۱
Zeolite Mn	۱۵،۰	۲۲
PVA/Silica/TMPTMS	۳۹،۰۸	کار حاضر

با مقایسه‌ی ضرایب برازش برای دو مدل هم‌دمای فرندلیچ و لانگمویر مشاهده می‌شود که مدل هم‌دمای فرندلیچ ($R^2 > 0.946$) بهتر از مدل هم‌دمای لانگمویر ($R^2 > 0.903$) داده‌های تعادلی را توصیف می‌کند.

ویژگی دیگر مدل لانگمویر، تعیین تمایل یا عدم تمایل جاذب برای فرایند جذب با استفاده از ضریب جداسازی (R_L) است که چنین تعریف می‌شود [۱۳]

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

که در آن $C_0(\text{mgL}^{-1})$ غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل است. مقدار R_L نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی است، به طوری که مقادیر بزرگ‌تر و کوچک‌تر از یک R_L به ترتیب، بیان‌گر عدم تمایل و تمایل جاذب به جذب یون موردنظر است.

مقادیر R_L برای غلظت‌های اولیه و دماهای مختلف محاسبه و نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. مقدار R_L به دست آمده در بازه‌ی صفر تا یک در دماهای مختلف نشان‌دهنده‌ی تمایل مطلوب جذب یون‌های اورانیل به وسیله‌ی جاذب ترکیبی است.

۳.۹.۳ مدل هم‌دمای دوین-رادشویچ (D-R)

مدل هم‌دمای دوین-رادشویچ یک مدل دو پارامتری است که اطلاعات مفیدی در مورد سازوکار فیزیکی یا شیمیایی فرایند جذب ارائه می‌دهد. مدل هم‌دمای دوین-رادشویچ چنین بیان می‌شود [۱۳]

$$q_e = q_{DR} \exp(-B_{DR}\epsilon_{DR}^2) \quad (8)$$



۱۰.۳ اثر دما روی جذب اورانیم و پارامترهای ترمودینامیکی پارامترهای ترمودینامیکی نقشی اساسی در فرایند جذب برعهده دارند. درجه‌ی خودبه‌خودی بودن و میزان بی‌نظمی فرایند با محاسبه‌ی مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات انتروپی به دست می‌آید. تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) چنین محاسبه می‌شود

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_c \quad (10)$$

که k_c در آن ثابت تعادلی جذب است که از معادله‌ی زیر به دست می‌آید

$$k_c = \lim_{C_{el} \rightarrow 0} \frac{C_{es}}{C_{el}} \quad (11)$$

که در آن C_{el} و C_{es} غلظت یون‌های اورانیل در، به ترتیب، فاز جامد و مایع در حالت تعادل برحسب میلی‌گرم بر لیتر هستند. مقادیر k_c در دماهای مختلف از رسم داده‌های تجربی $\frac{C_{es}}{C_{el}}$ برحسب C_{el} از معادله‌ی (۱۱) به دست می‌آید. نتایج در جدول ۴ ارایه داده شده است. در ادامه، انرژی آزاد گیبس با استفاده از معادله‌ی (۱۰) در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر $-۰,۱۳۳۸$ ، $-۱,۲۹۳۵$ و $-۲,۲۰۲۳$ کیلوژول بر مول محاسبه شده است. منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده‌ی خودبه‌خودی بودن فرایند جذب یون‌های اورانیل با جذب ترکیبی تهیه شده است، هم‌چنین بیش‌تر منفی بودن آن در دماهای بالاتر به معنی آن است که فرایند جذب یون‌های اورانیل در دماهای بالاتر سریع‌تر و بهتر انجام می‌شود.

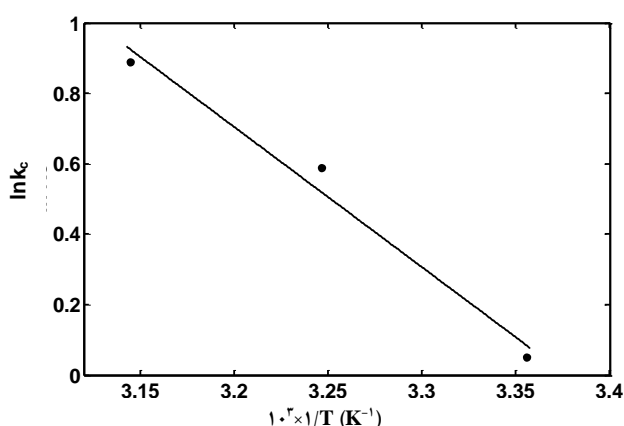
تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) از معادله‌ی وانت هوف به دست می‌آیند

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

که در آن ΔH° و ΔS° از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln k_c$ برحسب $\frac{1}{T}$ به دست می‌آید. نتایج در شکل ۱۲ و جدول ۴ داده شده‌اند. همان‌طور که از جدول ۴ مشاهده می‌شود، مثبت بودن تغییرات انتالپی فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی جذب ترکیبی

۱۱.۳ بازیابی جاذب

بازیابی جاذب در فرایند جذب امری ضروری است، چرا که استفاده‌ی چند باره از جاذب در فرایندهای جذب، از لحاظ اقتصادی عاملی کلیدی است. در این رابطه، پنج چرخه‌ی جذب - واجذب یون‌های اورانیل از جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20% TMPTMS 15% در غلظت اولیه‌ی اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۳ داده شده است. مرحله‌ی واجذب یون‌های اورانیل از جاذب ترکیبی با استفاده از محلول ۰/۱ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید / ۰/۵ مول بر لیتر نیتریک اسید با نسبت حجمی یکسان انجام شد. زمان واجذب یون‌های اورانیل از جاذب، همانند جذب، چهار ساعت در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان جذب یون‌های اورانیل از ۱۳/۹ میلی‌گرم بر گرم در چرخه‌ی اول به ۱۲/۸ میلی‌گرم بر گرم در چرخه‌ی پنجم کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد که جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20% TMPTMS 15% می‌تواند برای چندین بار بدون تغییر قابل توجه در ظرفیت جذب، مورد استفاده قرار گیرد. کاهش ظرفیت جذب جاذب به دلیل آن است که تعدادی از گروه‌های SH- جاذب توسط اسید به طور فیزیکی از بین رفته‌اند.



شکل ۱۲. تغییرات $\ln k_c$ برحسب $1/T$.

جدول ۴. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15%

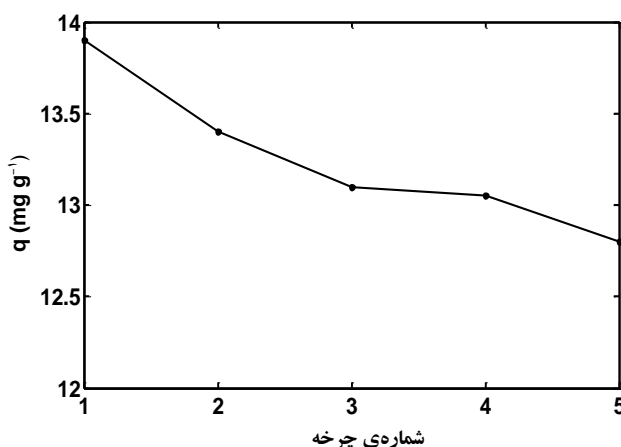
ΔG° (kJ mol ⁻¹)			ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	k_c		
۳۱۸K	۳۰۸K	۲۹۸K	۰,۱۱۲	۳۳,۱۱۵	۳۱۸K	۳۰۸K	۲۹۸K
-۲,۲۰۲	-۱,۲۹۳	-۰,۱۳۳۸			۲,۴۳۲	۱,۸۵۷	۱,۰۵۲



ضریب برازش 0.999 بهترین انطباق را با داده‌های تجربی دارد. مقادیر متوسط انرژی آزاد جذب که از مدل هم‌دمای دوین-رادشویچ به دست آمد، نشان داد که سازوکار جذب از نوع تبادل یونی است. ثابت‌های ترمودینامیکی فرایند شامل ΔH° و ΔS° به ترتیب، -2.2023 کیلوژول بر مول، 33.115 کیلوژول بر مول و 0.112 کیلوژول بر مول بر کلین به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی خودبه‌خودی و گرماگیر بودن فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% است. بازیابی جاذب ترکیبی نیز توسط محلول نیتریک اسید 0.5 مولار/ هیدروکلریدریک اسید 0.1 مولار، با نسبت حجمی یکسان انجام شد. بازیابی جاذب در پنج چرخه‌ی جذب-واجذب و کاهش کم‌تر از 10 درصدی جذب بعد از چرخه‌ی پنجم نشان داد که جاذب ترکیبی تهیه شده می‌تواند چندین بار متوالی بازیابی شده و در فرایندهای صنعتی جذب به طور گسترده مورد استفاده قرار گیرد.

پی‌نوشت:

۱. Ho and McKay



شکل ۱۳. تغییرات میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% در پنج چرخه‌ی جذب-واجذب متوالی.

۴. نتیجه‌گیری

جاذب‌های ترکیبی PVA/TEOS/TMPTMS به روش سل-ژل تهیه و برای حذف یون‌های اورانیل از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز جاذب ترکیبی PVA/TEOS/TMPTMS نشان داد که PVA/TEOS/TMPTMS به خوبی به عنوان گروه عاملی منفی به جاذب PVA/TEOS اضافه شده است، به طوری که میزان جذب یون‌های اورانیل به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS/TMPTMS در مقایسه با جاذب PVA/TEOS به طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافت. جاذب‌های ترکیبی با درصد‌های مختلف TEOS و TMPTMS ساخته شد و مقدار بهینه‌ی جذب اورانیم با جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% به دست آمد. تأثیر پارامترهای مهم فرایندی نظیر pH (۲-۶)، مقدار جاذب (۰.۵-۰.۱ گرم)، زمان تماس (۱۰-۳۶۰ دقیقه)، غلظت اولیه‌ی (۱۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و دما (۲۵-۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب ترکیبی PVA/TEOS 20%/TMPTMS 15% مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد که فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی جاذب در pH برابر ۴/۵، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰.۱ گرم (معادل ۱ گرم بر لیتر) و در دمای ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد بهترین عملکرد را دارد. حداکثر میزان جذب یون‌های اورانیل 39.08 میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. هم‌چنین مدل‌سازی داده‌های تجربی سینتیکی نشان داد که مدل سینتیکی دو نمایی با



1. H. F. Walton, R. D. Rocklin, Ion exchange in analytical chemistry, CRC, Press, USA (1990).
2. J. Charrier, M. Guibel, E. Roussy, J. Surgons, Le. Cloirec, Dynamic removal of uranium by chitason: influence of operating parameters. *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 169-177.
3. U. Ulosoy, S. Simsek, O. Ceyhem, Investigation for modification of poly acrylamide-bentonite by phytic acid and its usability in Fe^{3+} , Zn^{2+} and UO_2^{2+} adsorption. *Adsorption*, 9 (2003) 165-175.
4. T. S. Anirudhan, L. Divya, P. S. Suchithra, Kinetic and equilibrium characterization of uranium (VI) adsorption onto carboxylate-functionalized poly(hydroxyethylmethacrylate) grafted lignocellulose. *J. Environ. Manage*, 90 (2009) 549-560.
5. A-C. Chao, Preparation of porous chitosan/GPTMS hybrid membrane and its application in affinity sorption for tyrosinase purification with *Agaricus bisporus*. *J. Memb. Sci.* 311 (2008) 306-318.
6. H-C. Chiua, C-H. Liua, S-C. Chenb, S-Y. Suena, Adsorptive removal of anionic dye by inorganic-organic hybrid anion-exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 337 (2009) 282-290.
7. C. J. Brinker, G. W. Schere, In Sol-Gel science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing. New York, Academic Press (1990).
8. X. Xue, F. Li, Removal of Cu from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica, *Micropore. Mesopore. Mater.* 116 (2008) 116-122.
9. B. Lee, Y. Kim, Y. Lee, J. Yi, Synthesis of functionalized porous silica via templating method as heavy metal ion adsorbents, the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Micropore. Mesopore. Mater.* 50 (2001) 77-90.
10. J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213-221.
11. A. Bandyopadhyay, M. D. Sarkar, A. K. Bhowmick, Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5233-5241.
12. M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S. J. Peighambaroust, M. G. Hosseini, M. H. Eikani, Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO₂ nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9252-9260.
13. A. Sari, M. Tuzen, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amantia rubescens*) biomass, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1004-1011.
14. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
15. N. Chiron, R. Guilet, E. Deydar, Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica, isotherms and kinetic models, *Water Res.* 37 (2003) 3079-3086.
16. C. Kutahyal, M. Eral, Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 109-114.
17. K. Stamberg, K. A. Venkatesan, P. R. V. Rao, Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 221 (2003) 109-162.
18. S. Aytas, S. Akyil, M. A. A. Aslani, U. Aytekin, Removal of uranium from aqueous solutions by diatomite (Kieselguhr), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 240 (1999) 973-976.
19. K. Vidya, N. M. Gupta, P. Selvam, Influence of pH on the adsorption behavior of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2035-2048.
20. E. R. Sylwester, E. A. Hudson, P. G. Allen, The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 2431-2438.
21. M. Sprynskyya, T. Kowalkowski, H. Tutu, E. M. Cukrowska, B. Buszewski, Adsorption performance of talc for uranium removal from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1185-1193.
22. R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect, *J. Environ. Radioact.* 93 (2007) 127-143.

