



Sci. and Tech. note  
یادداشت علمی و فنی

## حذف اورانیوم از پس ماند مایع با استفاده از رسوب‌گیری کاهش‌ی

زهرا پرویزی‌نژاد\*<sup>۱</sup>، علی مالکی فارسانی<sup>۲</sup>، امیر حیدری<sup>۳</sup>

۱. دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، صندوق پستی: ۷۷۵-۱۴۵۱۵، تهران - ایران
۲. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۳۵، تهران - ایران
۳. شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۷۶۴۳۵۳۱، تهران - ایران

**چکیده:** اثر نانو آهن صفر ظرفیتی کاهنده در حذف آلودگی‌های موجود در سد باطله‌ی اورانیوم مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این مهم، از پس ماند مایع کارخانه‌ی تولید کیک زرد که حاوی ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیوم بود، استفاده شد. مقدار اورانیوم، ابتدا با استفاده از شیرآهک ۳۰٪ به حدود ۰٫۳ میلی‌گرم بر لیتر و سپس با بهره‌گیری از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تا حدود ۴ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. نتایج به دست آمده نشان داد که نانو آهن صفر ظرفیتی در مقادیر پایین (کم‌تر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر)، اثر قابل ملاحظه‌ای در فرایند حذف اورانیوم دارد.

**کلیدواژه‌ها:** نانو آهن صفر ظرفیتی، اورانیوم، پس ماند مایع، شیرآهک

## Uranium Removal from Liquid Waste using Reductive Precipitation

Z. Parvzinejad\*<sup>1</sup>, A. Maleki Farsani<sup>2</sup>, A. Heydari<sup>3</sup>

1. Department of Nuclear Engineering, Science and Research Branch Islamic Azad University of Tehran, P.O.Box: 14515-775, Tehran - Iran
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
3. Radioactive Waste Management Department, AEOI, P.O.Box: 1437643531, Tehran - Iran

**Abstract:** The effects of nano zero valent irons on remediation of pollutions from tailing ponds have been investigated in the current study. In order to achieve our goal, the liquid waste of yellow cake production facility was selected as a sample; because in addition to U (40 ppm), this liquid waste contains other elements such as Zn, Cu, Ni, Mn, Na, Ca, S, Si, Al, Mg, P, Cl, Fe and Sr. At first, Lime (C=30%) was used to reduce the concentration of uranium, and lime resulted from concentration of uranium to 0.3 ppm. Finally, we employed uranium concentration as well as NZVI remediated to about 4ppb. The results of these experiments show that at low concentrations of uranium (<5ppm), NZVI has a significant effect in remediation of uranium containing solutions.

**Keywords:** Nano Zero Valent Iron, Uranium, Liquid Waste, Lime

\*email: zahrparvzinejad@gmail.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۴/۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۱۲/۲۰



## ۱. مقدمه

دارد. ظرفیت نانو آهن برای کاهش و حذف آلودگی در دوره‌های طولانی مدت، بالا بوده و بازده جذب آن با درصد کم‌تری کاهش می‌یابد. طبق این مطالعه‌ها، فرایند حذف اورانیم می‌تواند از طریق جذب سطحی یا رسوب‌گیری کاهشی باشد.

در کار دیکسون و همکاران [۴]، که برای حذف اورانیم از نانو آهن صفر ظرفیتی استفاده شده است، در یک ساعت اول واکنش، غلظت اورانیم به کم‌تر از ۱/۵٪ مقدار اولیه اش رسید. در واقع، نوع فرایند و بازده آن وابستگی شدیدی به pH محلول داشت. به عنوان مثال، نوباکتپ [۵] گزارش نمود که انحلال‌پذیری اورانیم در محدوده‌ی pH برابر با ۷، کم‌ترین مقدار خود را دارد. کرن و همکاران [۸] و همچنین دیکسون و همکاران [۴] آزمایش‌های خود را بر مبنای pH اولیه‌ی حدود ۷ تا ۸ طراحی کردند. طبق گزارش آن‌ها، در یک ساعت اول پس از شروع آزمایش، pH محلول افزایش می‌یابد. هر دو پژوهش‌گر، آزاد شدن یون OH، در نتیجه‌ی واکنش هیدرولیز نانو آهن صفر ظرفیتی را مسئول افزایش pH می‌دانند. می‌توان گفت که هر چند pH اولیه‌ی آزمایش‌های این پژوهش‌گران ممکن است نزدیک به هم باشد، ولی سایر پارامترها، مانند DO، Eh، غلظت اولیه‌ی اورانیم و نانو آهن صفر ظرفیتی و همچنین وجود مواد دیگری از قبیل بافرها یا عناصری که به طور طبیعی در پس ماند مایع موجودند، می‌توانند تأثیرگذار باشند.

در این کار پژوهشی، برای تصفیه‌ی پس آب آلوده به اورانیم، تنها از نانو آهن صفر ظرفیتی استفاده نشد، بلکه برای حصول نتیجه‌ی بهتر و اقتصادی بودن روش، پیش از استفاده از نانو آهن صفر ظرفیتی، شیر آهک برای تصفیه به کار گرفته شد. بنابراین روش مورد استفاده، تلفیقی از روش‌های جذب و رسوب‌گیری کاهشی بود.

## ۲. بخش تجربی

### ۲.۱ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی و مشخصات فیزیکی و شیمیایی پس ماند مایع مورد استفاده (پس ماند مایع طبیعی بندرعباس - گچین)، به ترتیب، در جدول‌های ۱ و ۲ داده شده است.

### ۲.۲ دستگاه‌ها و تجهیزات

دستگاه‌ها و تجهیزهایی که مورد استفاده قرار گرفتند، به همراه مشخصاتشان در جدول ۳ آورده شده‌اند.

مدیریت آب‌های زمینی و زیرزمینی آلوده در حال حاضر از جمله مسایل مهم زیست محیطی است. فعالیت‌های صنعتی و شهری منجر به افزایش آلاینده‌ها در خاک‌ها، رسوب‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی شده‌اند که بر سلامتی میلیون‌ها انسان در سراسر جهان تأثیر گذارند [۱].

استفاده از فن‌آوری‌های نوین به خصوص فن‌آوری نانو در راستای کاهش اثرات سوء آلودگی‌های زیست محیطی، به عنوان یکی از راه‌کارهای مدیریتی مطرح است. یکی از مواردی که این فن‌آوری کاربرد خود را متبلور می‌نماید، در ارتباط با منابع آب است که در نظر گرفتن چالش‌های پیش‌رو، ضرورت استفاده از آن را پررنگ‌تر ساخته است [۲].

نانو مواد به دلیل اندازه‌ی مناسبی که دارند، دارای خواص شیمیایی، کاتالیستی، الکترونی، مغناطیسی، مکانیکی و نوری منحصر به فردی هستند. طی ۱۵ سال اخیر، قابلیت کاربرد چند منظوره‌ی نانو مواد منجر به گسترش آن‌ها در فن‌آوری‌های بسیاری از جمله مصارف خانگی و صنعتی مانند تولید داروهای جدید و یا تصفیه‌ی آب‌های آلوده شده است [۲].

اورانیم رایج‌ترین رادیونوکلید آلاینده است که در بسیاری از محل‌های نگهداری پس ماند مایع یافت می‌شود. این ماده به طور کلی در آب‌های آلوده به صورت U(VI) بسیار انحلال‌پذیر و متحرک یافت می‌شود و با استفاده از کاهنده‌های مختلف از طریق کاهش به شکل اکسیدهای U(IV) انحلال‌ناپذیر، قابل حذف است [۳]. در صورتی که از آهن به عنوان کاهنده استفاده شود، U(VI) انحلال‌ناپذیر به U(IV) انحلال‌ناپذیر تبدیل و ته‌نشین می‌شود [۴، ۵، ۶].

از آن‌جا که آهن صفر ظرفیتی کاهنده‌ی قوی‌تری نسبت به آهن دو ظرفیتی است، به نظر می‌رسد که کاهش مواد با اکسایش آهن صفر ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی امکان‌پذیر است [۵]. طبق مطالعه‌های جو و همکاران [۷]، در مقایسه با آهن صفر ظرفیتی، اکسید آهن در حذف U(VI) از محلول، که از طریق جذب سطحی صورت می‌گیرد، چندان مؤثر نیست و تنها ۱۵٪ از U(VI) با اکسید آهن حذف می‌شود. در آزمایش‌هایی که در آن‌ها اورانیم با استفاده از اکسید آهن و از راه جذب سطحی یا تشکیل کمپلکس حذف می‌شود، واکنش نسبتاً سریع انجام می‌شود. این در حالی است که مطالعه‌های نوباکتپ و همکاران [۵] نشان می‌دهد که حذف U(VI) به وسیله‌ی آهن صفر ظرفیتی با سرعت پایین انجام می‌شود و حتی تا پنجاه روز ادامه



بعد از اتمام مرحله‌ی اختلاط، برای تکمیل فرایند لخته‌سازی و رسوب لخته‌ها، بلافاصله مخلوط به یک استوانه‌ی مدرج منتقل می‌شد. حین رسوب‌گیری مقدار حجم لجن در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه و به مدت ۱ ساعت اندازه‌گیری و ثبت می‌شد.

پس از رسوب‌گیری، جزء آزمونه‌ی<sup>(۲)</sup> تصفیه شده، از لجن جدا شده و ۱۰ میلی‌لیتر آن در ظروف پلی‌اتیلنی به حجم ۲۰ میلی‌لیتر ریخته می‌شد و به هر نمونه مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر نانو آهن صفر ظرفیتی اضافه می‌شد.

نمونه‌ها، ۱ ساعت بر روی تکاننده‌ی گرمایی قرار می‌گرفتند. سپس برای جداسازی فاز جامد از مایع، از سانتریفیوژ استفاده می‌شد. مایع جدا شده در بشر ریخته شده و برای سوزاندن کربن و مواد آلی کربن‌دار، بشر به مدت ۲۴ ساعت داخل کوره با دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلیسیوس قرار می‌گرفت. پس از خشک شدن نمونه، ضمن تصحیح و ثابت نگه داشتن غلظت محلول، بشر با نیتریک اسید ۰/۱M شسته شده و نمونه‌ی آماده شده، با استفاده از طیف‌سنجی نشری اتمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) مورد تجزیه‌ی عنصری قرار می‌گرفت.

### ۳. نتایج و بحث

جدول ۴ نتایج حذف اورانیم با استفاده از شیرآهک و جدول ۵ نتایج حذف اورانیم با استفاده از نانو آهن صفر ظرفیتی را نشان می‌دهند. هم‌چنین منحنی تغییرات Eh برحسب pH در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق شکل ۱، مثبت‌ترین مقدار Eh در محدوده‌ی pH برابر ۶/۵ بود و مثبت‌تر بودن Eh به معنی بهتر انجام شدن واکنش‌های اکسایش - کاهش است. از آن‌جا که کم‌ترین حجم لجن نیز مربوط به آزمونه با pH برابر ۶/۵ است، بنابراین این نمونه علاوه بر طیف‌سنجی نشری اتمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی از طریق طیف‌سنجی جرمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی نیز مورد تجزیه قرار گرفت. براساس اطلاعات جدول ۴ بیش‌ترین میزان حذف و هم‌چنین کم‌ترین مقدار حجم لجن مربوط به آزمونه با pH=۶/۵ است. در فرایند تصفیه با شیرآهک، بیش‌ترین مقدار اورانیم در آزمونه با pH=۷ مشاهده شد، ضمن این‌که بیش‌ترین حجم لجن نیز مربوط به همین آزمونه بود. در دیگر آزمونه‌ها هر چند که نتیجه بهتر بود اما هیچ‌کدام نتیجه‌ی همسان با شرایط pH=۶/۵ را نداشت. از آن‌جا که علاوه بر میزان اورانیم موجود در آزمونه، حجم لجن نیز حایز اهمیت است، بنابراین، pH=۶/۵ به عنوان شرایط مطلوب آزمایش انتخاب شد. بنابراین مقدار شیرآهک مورد نیاز برای رسیدن به pH مطلوب و نتیجه‌ی بهینه، ۲۲ میلی‌لیتر برای ۵۰۰ میلی‌لیتر آزمونه است.

### جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده و مشخصات آن‌ها

مشخصات و منبع مواد شیمیایی	فرمول شیمیایی	مواد شیمیایی
شرکت مرک با خلوص ۹۵ درصد	Ca(OH) <sub>2</sub>	آهک
شرکت مرک با خلوص ۹۸ درصد	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول
شرکت مرک با خلوص ۶۸ درصد	HNO <sub>3</sub>	نیتریک اسید
پژوهشگاه صنعت نفت با خلوص ۶۵ درصد	nFe <sup>0</sup>	نانو آهن صفر ظرفیتی
نمونه‌ی پس‌ماند بندرعباس - گچین	Ca <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	پس‌ماند مایع طبیعی

### جدول ۲. مشخصات فیزیکی و شیمیایی پس‌ماند مایع

۱/۸	pH
-۱۹۲	Eh
زرد	رنگ

### جدول ۳. دستگاه‌ها و مشخصات آن‌ها

مشخصات دستگاه‌ها	دستگاه‌ها و تجهیزها
مترآهم مدل ۶۳۲	pH متر
مترآهم مدل ۷۸۱	پتانسیل‌سنج
مدل FC۶S	جارتست
مدل MSE	سانتریفیوژ
مدل Sm۲۵	تکاننده‌ی گرمایی
مدل ۵۵۰۰ شرکت برکین المر	طیف‌سنج نشری اتمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES)
ICP-OEF-VSTAPRO	طیف‌سنج جرمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-MS)

### ۳.۲ روش آماده‌سازی نانو آهن

از انحلال ۹/۶۴ گرم نانو آهن صفر ظرفیتی با اندازه‌ی ذرات ۸-۱۸nm، سطح مقطع مؤثر ۵۹-۷۹ m<sup>2</sup>/g، به رنگ سیاه و با ریخت‌کروی و خلوص ۶۵٪ (۳۵٪ پوشش کربن) در ۹۶/۳ میلی‌لیتر اتانول، محلول مادر به غلظت ۶۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد.

### ۴.۲ روش انجام آزمایش

قبل از استفاده از نانو آهن صفر ظرفیتی، ابتدا پس‌ماند مایع با شیرآهک به غلظت وزنی ۳۰٪ تصفیه شد. برای اختلاط، از دستگاه جارتست استفاده شد.

۵۰۰ میلی‌لیتر از آزمونه<sup>(۱)</sup> در درون بشر در زیر دستگاه جارتست قرار داده شده و سیستم طوری آماده شد که به طور هم‌زمان و پیوسته، الکتروود pH متر و Eh متر برای کنترل پیوسته‌ی مقادیر pH و Eh درون بشر قرار داشتند. حین هم‌زدن محلول با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه، شیرآهک به آرامی اضافه شد تا جایی که pH محلول به مقادیر مورد نظر یعنی pH حدود ۵، ۶، ۶/۵، ۷، ۸، ۸/۵ و ۹ رسید. پس از اتمام افزایش تدریجی شیرآهک، هم‌زدن به مدت ۶۰ ثانیه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ دقیقه با دور آرام و با سرعت ۴۵ دور بر دقیقه ادامه یافت. در طول انجام آزمایش مقادیر pH و Eh در بازه‌های زمانی ۳۰ ثانیه‌ای ثبت می‌شدند.



#### ۴. نتیجه گیری

حذف اورانیم از پس ماند مایع طی دو مرحله انجام شد. به سه دلیل پیش از کاربرد نانو آهن صفر ظرفیتی، از شیر آهک استفاده شد:

- وجود مقادیر زیاد عناصر مزاحم در پس ماند مایع؛
- اقتصادی نبودن استفاده ی زیاد از نانو آهن صفر ظرفیتی برای حذف ۴۰ میلی گرم بر لیتر اورانیم؛
- در صورت استفاده از شیر آهک، علاوه بر اورانیم، دیگر عناصر سنگین نیز تا حدودی قابل حذف هستند.

از نتایج به دست آمده، استنباط شد که نانو آهن صفر ظرفیتی هم در غلظت های بالا و هم در غلظت های پایین اورانیم در حذف آن نقش دارد، ولی در غلظت های پایین تر از حدود ۵ میلی گرم بر لیتر اورانیم در حذف آن بیش تر مؤثر است و pH مناسب برای این امر، حدود ۸ است.

#### پی نوشت ها

۱. نمونه ای که مطابق با روش های تعیین شده نمونه سازی شده و برای آزمایش آماده می شود.
۲. قسمتی از نمونه آزمایشی که مطابق با روش های تعیین شده نمونه سازی شده و برای آزمایش خاصی آماده شده است.

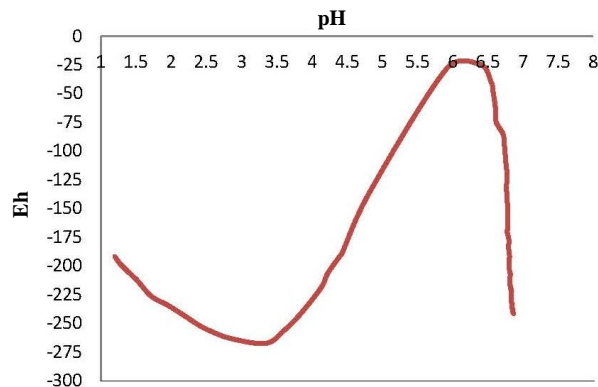
۳. Environmental Protection Agency

#### جدول ۴. نتایج آزمایش های حذف با استفاده از شیر آهک

شماره ی نمونه	pH	C <sub>F</sub> (ppm)	حجم شیر آهک (ml)	حجم لجن (ml)
۱	۵	<۱	۲۳	۲۷۰
۲	۶	<۱	۲۴	۲۹۰
۳	۶٫۵	۰٫۳	۲۲	۲۶۰
۴	۷	۱٫۳	۲۴	۳۶۰
۵	۸	<۱	۲۲	۳۰۵
۶	۸٫۵	<۱	۲۳	۳۵۰
۷	۹	<۱	۲۵٫۵	۳۳۰

#### جدول ۵. حذف اورانیم با استفاده از نانو آهن

شماره نمونه	مقدار pH	غلظت نهایی اورانیم (ppb)
۱	۸٫۰۸	۴



شکل ۱. منحنی Eh بر حسب pH

با توجه به حضور یون های OH<sup>-</sup> در محلول، انتظار می رود که ترکیب تشکیل شده از اورانیم، UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> باشد. از نتایج مشخص است که با وجود کارایی مناسب شیر آهک در فرایند حذف اورانیم، هم چنان مقداری اورانیم در پس ماند باقی می ماند؛ زیرا مقدار مجاز اورانیم موجود در پس ماند طبق استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست (EPA)<sup>(۳)</sup>، حدود ۳۰ میکروگرم بر لیتر است [۶]. برای حذف اورانیم باقی مانده، از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده شد. توجه به این نکته حایز اهمیت است که در آزمون با pH=۶٫۵، مقدار pH پس از رسوب گیری به ۸٫۰۸ افزایش یافت. با توجه به این که این مقدار pH با مطالعه های پیشین مغایرتی ندارد، بنابراین فرایند حذف با استفاده از نانو آهن صفر ظرفیتی، تحت شرایط موجود انجام شد. در نتیجه، مقدار اورانیم موجود در آزمون به حدود ۴ میکروگرم بر لیتر کاهش یافت.



1. A.B. Cundy, L. Hopkinson, R.L.D. Whitby. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater, 400 (2008) 42-51.
2. R.A. Crane, T.B. Scott, Nanoscale zero valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 72 (2012) 4047-4057.
3. D. O'Carroll, Nanoscale zero valent iron and bimetallics for contaminated site remediation, *Procedia Environmental Sciences*, 13 (2012) 1609-1615.
4. M. Dickinson, T.B. Scott, The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2011) 171-179.
5. M. Noubactep, A. Schner, Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron, *Journal of Hazardous Materials*, 223 (2006) 1363-1382.
6. Skipton, O. Sharon, Dvorak Bruce, Baumert Fred, Woldt Wayne, *Drinking water: Uranium*. University of Nebraska-Lincoln. G1569 (2008).
7. B. Gu, L. Liang, M.J. Dickey, X. Yin, S. Dai, Reductive Precipitation of Uranium (VI) by Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3366-3373.
8. R.A. Crane, M. Dickinson, Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water, *Water Research*, 45 (2011) 2931-2942.