

مطالعه و بررسی رفتار جذبی اورانیم بر روی جاذب هیبریدی ساخته شده بر پایه‌ی استانیک تنگستومولیبدوفسفات و SBA-15 کروی

حسن آقایان، رامین یاوری*، حسین قاسمی مبتکر، طاهر یوسفی

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۶/۲۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۱۰/۱۲

چکیده: رفتار جذبی اورانیم در محلول‌های آبی بر روی یک جاذب هیبریدی ساخته شده بر پایه‌ی نانوذرات مزوحفره‌ی سیلیکای کروی (SBA-15) و جاذب معدنی استانیک تنگستومولیبدوفسفات (TWMP) تحت شرایط محیطی مورد بررسی تجربی قرار گرفت. جاذب ساخته شده (SBA-15-TWMP) با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس، گرماوزنی، تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز و جذب و واجذب نیتروژن مشخصه‌یابی شد. نتایج به دست آمده، تثبیت جاذب معدنی TWMP بر روی SBA-15 کروی را تأیید نمود. همچنین نتایج آزمایش‌های جذب نشان داد که میزان جذب اورانیم بر روی SBA-15-TWMP به شدت متأثر از غلظت یون هیدرونیوم، زمان تماس و غلظت اولیه‌ی یون اورانیل است. مقدار ضریب همبستگی رگرسیون خطی محاسبه شده دلالت بر تطابق خوب داده‌های جذبی با مدل هم‌دمای لانگمویر دارد. مقدار به دست آمده برای R_L نیز مطلوب بودن فرایند جذب و مطابقت آن با مدل لانگمویر را اثبات می‌کند. مقدار E محاسبه شده با استفاده از مدل دوبینین-رادشکوویچ نشان داد که فرایند جذب فیزیکی است. همچنین رفتار سینتیک جذب اورانیم به خوبی با معادله سرعت شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت دارد. بیشینه‌ی ظرفیت جذب اورانیم (193.6 mg L^{-1}) بر روی جاذب ساخته شده حاکی از آن است که این جاذب توانایی بالایی در جذب و حذف یون اورانیل از پساب‌ها را دارد.

کلیدواژه‌ها: اورانیم، جاذب هیبریدی، SBA-15 کروی، استانیک تنگستومولیبدوفسفات، جذب

Studies on the adsorption behavior of uranium onto a synthesized hybrid material based on the spherical SBA-15 and tin tungstomolybdo-phosphate

H. Aghayan, R. Yavari*, H. Ghasemi Mobtaker, T. Yousefi

Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

Abstract: In the present work, a hybrid material, as an adsorbent based on a mesoporous silica nanoparticle Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and inorganic adsorbent, tin tungsto-molybdo-phosphate (TWMP), was synthesized for the investigation of adsorption behavior of uranium in aqueous solution under ambient conditions. The synthesized hybrid was characterized by the X-ray diffraction, Fourier transfer infra-red, thermogravimetry, and N_2 adsorption-desorption analysis. The obtained results confirm that TWMP has been immobilized on SBA-15 very well. Furthermore, the experimental results show that uranium adsorption on the hybrid is strongly influenced by the hydronium ion concentration, contact time, and initial concentration of uranium. The values of the calculated correlation coefficients of the linear regressions (R^2) indicate that, the adsorption data are fitted by the Langmuir isotherm model very well. The obtained amount of R_L (0.1) shows that the adsorption process is favorable. The amount of E obtained by the Dubinin-Radushkevich model, suggests that the predominant reaction mechanism is a physisorption process. Kinetic data of adsorption indicate that the adsorption process can be described by the pseudo second-order reaction rate model. Finally, the obtained maximum adsorption capacity of uranium (193.6 mg.g^{-1}) on hybrid, indicates that the prepared material is a perfect candidate for the adsorption and removal of the uranium from wastewater.

Keywords: Uranium, Hybrid adsorbent, Spherical SBA-15, Tin tungstomolybdo-phosphate, Adsorption

*Email: ryavari@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

اورانیم، به علت سمی بودن شیمیایی بالا و پرتوزا بودن یک تهدید جدی برای موجودات زنده و محیط زیست به حساب می‌آید. این موضوع به واسطه‌ی فعالیت‌های روزافزون صنعت هسته‌ای و دیگر صنایعی که از این عنصر استفاده می‌کنند بسیار پیچیده‌تر می‌شود [۱]. در مراحل مختلف استفاده از اورانیم در صنعت هسته‌ای، حجم‌های مختلفی از پسماندهای هسته‌ای که حاوی مقادیر غلظتی و سطوح پرتوزایی مختلفی از اورانیم هستند تولید می‌شود. اورانیم و عناصری که به عنوان محصول جانبی واپاشی و یا شکافت هسته‌ای آن تولید می‌شوند معمولاً ذرات آلفا گسیل می‌کنند که از قدرت نفوذ پایین برخوردارند. به‌رغم این، اورانیم از طریق بلع مواد غذایی، نوشیدنی‌ها و یا استنشاق آبروسل‌ها و ذرات گرد و غبار موجود در هوا که حاوی اورانیم‌اند وارد بدن انسان و دیگر موجودات زنده می‌شود. پس از ورود، این عنصر در برخی اندام‌های داخلی متمرکز شده و باعث بروز برخی بیماری‌ها نظیر، سرطان‌های برونش، ریه، مغز استخوان، معده، کبد، روده، مثانه، کلیه، پوست، خون و سایر بیماری‌های خونی، اختلال روانشناسی و نقص‌های مادرزادی می‌شود [۲، ۳]. بنابراین حذف و بازیابی مؤثر مقادیر ناچیز اورانیم از پساب‌ها همواره مورد توجه بوده است. در گذشته روش‌های مختلفی چون رسوب‌گذاری شیمیایی [۴، ۵]، استخراج با حلال [۶، ۷]، تبادل یون، جذب سطحی [۸-۱۱]، جذب زیستی [۱۲، ۱۳] و فرایندهای غشایی [۱۴] برای حذف اورانیم از پساب‌ها توسعه داده شده است. در سال‌های اخیر روش جذب در میان این روش‌ها به‌دلیل گزینش‌گری بالا، جذب سریع، هزینه‌ی کم، سهولت در به-کارگیری، امکان بازیابی جاذب و آسان‌یاب بودن آن‌ها مورد توجه پژوهش‌گران این عرصه بوده است [۱۵].

در خلال سال‌های گذشته نانوذرات مزوحفره‌ی سیلیکای مختلفی مانند $MSU-1$ ، $FSM-16$ ، $MCM-48$ و $MCM-41$ برای حذف و جداسازی برخی یون‌های فلزی به کار گرفته شده است [۱۶-۲۰]. در میان این مواد، $SBA-15$ به عنوان یک عامل ساختار دهنده از خصوصیت‌های ویژه‌ای چون، مساحت سطح بسیار بالا ($>700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) با قطر منفذهای بزرگ، کانال‌های شش‌ضلعی بسیار منظم، ضخامت بالای دیواره‌ی حفره‌ها و پایداری مناسب گرمایی برخوردار است [۲۱]. با این

توانمندی‌ها، $SBA-15$ همانند دیگر عضوهای خانواده‌اش ثابت کرده است که نامزد آتیه‌داری برای استفاده در محدوده‌ی گسترده‌ای از کاربردها نظیر جاذب‌ها، حامل جاذب، کاتالیست‌ها، قالبی برای معماری و طراحی نانوذرات و غربال‌های مولکولی برای مولکول‌های بزرگ است [۲۲-۲۶]. در این زمینه ساختارهای مختلفی از $SBA-15$ چون پودرهای ریز، فیبری، مسطح و کروی سنتز و مشخصه‌یابی شده است [۲۷-۳۳]. اما ساختار کروی آن به دلیل قابلیت دسترسی به خلل و فرج بزرگ‌تر و نفوذ مولکولی آرام، آن‌ها را به استفاده در کارهای ستونی و جداسازی قادر می‌سازد [۲۱]. با وجود این نبود خواص سطحی مناسب به دلیل نداشتن گروه‌های عاملی، مشکلاتی را در استفاده از آن‌ها برای بسیاری از کاربردها ایجاد می‌کند. یکی از راه‌های مؤثر برای اصلاح خواص سطحی و افزایش ظرفیت جذب ذرات کروی $SBA-15$ ، تهیه‌ی مواد هیبریدی با مبادله‌کننده‌های یونی معدنی است.

مبادله‌کننده‌های یونی معدنی به‌خصوص هتروپلی‌اسیدها که اصطلاحاً پلی‌اکسو متالات‌ها نامیده می‌شوند به علت ویژگی‌های خاص خود نظیر ظرفیت جذب بالا نسبت به یک عنصر و یا گروهی از عناصر و پایداری گرمایی، شیمیایی و تابشی بالا مورد توجه و علاقه‌ی پژوهش‌گران در زمینه‌ی علوم هسته‌ای بوده است [۳۴]. از دهه‌ی ۱۹۷۰ میلادی تاکنون، تلاش برای تهیه‌ی مواد جدید با قابلیت‌های ویژه برای استفاده از آن‌ها در حذف رادیوایزوتوپ‌های سمی و خطرناک از پسماندهای هسته‌ای افزایش یافته است. مرور مقاله‌های علمی نشان می‌دهد که مطالعات بسیار محدودی بر روی ترکیبات پلی‌اکسو متالات‌ها که تمایل بالایی به جذب یون‌های اورانیل از محیط‌های آبی دارند انجام شده و این ترکیبات اساساً بر پایه‌ی آنیون‌هایی چون مولیبدات‌ها، تنگستات‌ها، فسفات‌ها و یا ترکیبی از این آنیون‌ها ساخته شده است [۳۵-۳۷]. بنابراین تهیه‌ی مواد هیبریدی شامل پلی‌اکسو متالات (بر پایه‌ی فسفات و مولیبدات که بیش‌ترین جذب را برای یون اورانیل از خود نشان می‌دهند) و $SBA-15$ کروی به‌ترتیب به‌عنوان جاذب و حامل برای بهبود و افزایش خواص هر یک از این دو ماده و بهره‌مندی از آن‌ها در فرایند جذب اورانیم ارزشمند است. در مطالعه‌ی اخیر که توسط آقایان و همکاران در سال ۲۰۱۷ انجام شد، جاذب هیبریدی حاوی $SBA-15$ صفحه‌ای و

۲.۲ تهیهی محلول مادر

برای تهیهی محلول مادر 1000 mg L^{-1} اورانیم، از نمک اورانیم نیترات استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمک مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در دمای 50°C درجهی سلسیوس خشک شده و سپس مقدار مشخصی از اورانیم نیترات در محلول نیتریک اسید 0.3 mol L^{-1} مولار حل و در بالن ۱ لیتری به حجم رسانده شد. دیگر محلول‌های با غلظت‌های پایین‌تر (20 mg L^{-1} تا 300 mg L^{-1})، از رقیق‌سازی محلول مادر تهیه شد. این در حالی است که غلظت نیتریک اسید در تمامی محلول‌های ثانوی با افزایش مقدار ناچیزی از نیتریک اسید غلیظ در 0.3 mol L^{-1} تنظیم شد.

۲.۲ ساخت SBA-۱۵

نانوذرات مزوحفره‌ی سیلیکای SBA-۱۵ با ساختار کروی مطابق با روش استفاده شده توسط کوساگ و همکاران [۴۰] و وی و همکاران [۴۱] ساخته شد. برای این منظور، 0.5 g از ترکیب ستیل متیل آمونیم برومید با 60 mL هیدروکلریک اسید 2 mol L^{-1} و 15 mL آب مقطر مخلوط و تا انحلال کامل سورفکتانت به مدت 30 min هم‌زده شد. در حین هم‌زدن، 2 g از ماده‌ی P123 به محلول فوق اضافه و بعد از این مرحله 4.4 g تترااتیل ارتوسیلیکات در دمای 40°C به آن اضافه و مخلوط حاصل برای آمایش هیدروترومال در دمای 100°C به مدت 24 h درون اتوکلاو گذاشته شد. در پایان، رسوب حاصل پس از صاف شدن، به‌دقت با آب مقطر شستشو داده و در هوا خشک شد. سورفکتانت نیز با استفاده از فرایند تکلیس در دمای 550°C در مدت 6 h در هوا حذف شد.

۴.۲ تهیهی استانیک تنگستومولیبیدو فسفات (TWMP)

تنگستومولیبیدو فسفات (HMWP) مطابق با روش توصیف شده توسط هوشینگ و همکاران تهیه شد [۴۲]. برای این منظور 2.237 g سدیم هیپوفسفات در 12.5 ml آب مقطر حل و با محلول آبی شامل 15.122 g سدیم مولیبیدات مخلوط شد. محلول حاصل، ضمن هم‌زدن به مدت 30 min در دمای 90°C حرارت داده شد و در مرحله‌ی بعد، 4.125 g سدیم تنگستات در 12.5 ml آب مقطر حل و به محلول گرم شده اضافه شد. مخلوط در دمای 90°C به مدت 8 h هم‌زده شد و

جاذب استانیک تنگستومولیبیدو فسفات ساخته و خواص جذبی اورانیم بر روی آن بررسی شد، که به‌دلیل ویژگی صفحه‌ای ذاتی SBA-۱۵، استفاده از آن‌ها در ستون‌های جداسازی به‌علت امکان گرفتگی ستون مقدر نیست [۳۸]. در پژوهش دیگری، ریخت‌های^۱ مختلفی از SBA-۱۵ ساخته و با بارگذاری تنگستومولیبیدو فسفات بر روی آن‌ها بررسی شد [۳۹]. اما تاکنون رفتار جذبی اورانیم بر روی ساختار کروی SBA-۱۵ و نمک مذکور بررسی نشده است. بنابراین هدف پژوهش حاضر، تهیهی ماده هیبریدی بر پایه‌ی ساختار کروی SBA-۱۵ و نمک استانیک تنگستومولیبیدو فسفات و بررسی رفتار جذبی یون‌های اورانیل تحت شرایط عملیاتی مختلف بر روی آن است. که با توجه به خاصیت ذاتی SBA-۱۵ کروی انتظار می‌رود که علاوه بر حل مشکل به‌کارگیری آن‌ها در ستون، میزان جذب اورانیم نیز افزایش یابد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد مورد استفاده و دستگاه‌وری

همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش با خلوص شیمیایی بالای ۹۹٪ از شرکت مرک یا فلوکا خریداری شده است. برای اندازه‌گیری کمی اورانیم از دستگاه طیف‌سنج نشر نوری پلاسما جفت شده‌ی القایی مدل واریان توربو اکسیال^۲ ساخت کشور استرالیا استفاده شد. برای تهیهی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های جاذب ساخته شده از دستگاه فیلیپس مدل پی دبلیو ۱۱۳۰/۹۰ استفاده شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز با تهیهی قرص پتاسیم برومید و با استفاده از طیف‌سنج مدل بروکر وکتور-۳۲۲ در محدوده‌ی عدد موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} به انجام رسید. همچنین هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه BET مدل نوا استیشن بی^۴ و آزمون وزن‌سنجی در محیط نیتروژن در دمای 20°C تا 700°C درجهی سلسیوس با نرخ دمایی 10°C درجه‌ی سلسیوس در دقیقه و با استفاده از دستگاه گرماوژنی مدل پی ال-اس تی ای-۱۵۰۰، پی ال ترمال ساینس^۵ انجام شد.

1. Morphology
2. Varian turbo axial
3. Bruker vector 22
4. NOVA station B
5. PL-STA 1500, PL Thermal science

$$P = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

در رابطه‌های بالا، C_e و C_0 غلظت (mg L^{-1}) به ترتیب، تعادلی و اولیه‌ی یون‌های اورانیل، P درصد جذب و q_e ظرفیت جذب (mg g^{-1}) جاذب برای یون‌های اورانیل است.

۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ مشخصه‌یابی

برای بررسی ساختار SBA-15 ساخته شده از تکنیک میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۱ تصویرهای SEM این ترکیب را با دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. هم‌چنان‌که مشاهده می‌شود SBA-15 ساخته شده دارای ساختار کروی بوده و قطر ذره‌ها کم‌تر از $10 \mu\text{m}$ است.

روش هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای بررسی مشخصه‌های تخلخل مواد ساخته شده به کار گرفته شد. شکل‌های ۲ و ۳، به ترتیب، هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه‌ی خلل و فرج SBA-15 قبل و بعد از الحاق TWMP به آن را نشان می‌دهد. هم‌چنان‌که در شکل ۲ دیده می‌شود یک مرحله‌ی تراکم مویی با انحنای تیز در فشار نسبی بین ۰/۶ تا ۰/۹ در هم‌دمای جذب و واجذب SBA-15 وجود دارد که نشان‌دهنده‌ی حضور مزوحفره‌های یک شکل است. این ویژگی با حضور یک حلقه‌ی پسماند^۱ نوع H_۱ در این نمودار تأیید می‌شود. این مدل مطابق با طبقه‌بندی اتحادیه‌ی بین‌المللی شیمی کاربردی و محض (آیوپاک^۲) با هم‌دمای نوع ۴ مطابقت دارد [۴۳]. در منحنی SBA-15-TWMP این حلقه به فشارهای نسبی پایین جابه‌جا شده و کاهشی را در مقدار نیتروژن جذب شده نشان می‌دهد که بیان‌کننده‌ی الحاق و قرارگیری TWMP در درون خلل و فرج SBA-15 کروی است که باعث انسداد جزئی کانال‌های مزوحفره‌ی SBA-15 می‌شود.

نهایتاً پلی اکسومتالات به دست آمده توسط دی اتیل اتر استخراج و مجدداً متبلور شد.

۵.۲ تهیه‌ی هیبرید (SBA-15-TWMP)

نمک استاتیک HMWP بر روی نانوذرات مزوحفره‌ی سیلیکای SBA-15 با ساختار کروی به صورت زیر تثبیت شد. ابتدا، ۰/۳ g استاتیک کلرید در محلول آبی حاوی 0.3 mol L^{-1} هیدروکلریک اسید حل و سپس یک گرم SBA-15 کروی به آن اضافه و در دمای 100°C تا حذف کامل حلال حرارت داده شد. در مرحله‌ی بعد رسوب به دست آمده در ۱۰ ml محلول آبی اشباع شده با تنگستومولیبیدو فسفات پوشش داده شده با استاتیک کلرید به منظور حصول بیشینه مقدار بارگذاری SBA-15 غوطه‌ور شد. نمونه‌ی حاصل پس از انجام عملیات عبور از صافی تا رسیدن pH به عدد ۶ با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای 40°C به مدت ۴۰ min خشک گردید. نهایتاً محصول به دست آمده، برای تبدیل به شکل یون هیدرونیوم، در محلول نیتریک اسید ۰/۱ مولار شناور شد.

۶.۲ آزمایش‌های جذب

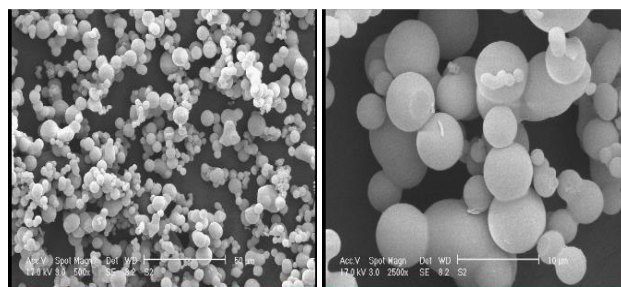
اثر پارامترهای غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل، مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر ظرفیت جذب و درصد جذب یون‌های اورانیل در روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۰/۰۵ g از هر یک از نمونه‌های خشک شده به همراه ۲۰ ml از محلول حاوی یون‌های اورانیل با غلظت مشخص به ظرف پلی‌اتیلن منتقل، و در درون تکاننده با تندی ۱۵۰ rpm و در دمای 25°C به مدت ۲۴ h هم‌زده شد. pH محلول فوق نیز با استفاده از محلول نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ M تنظیم شد. در پایان هر آزمایش، نمونه‌ها صاف و مقدار یون‌های اورانیل موجود در محلول، قبل و بعد از هر آزمایش توسط دستگاه طیف‌سنج نشر نوری پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری و درصد جذب اورانیوم و ظرفیت جذب جاذب به شکل زیر محاسبه شد:

1. Hysteresis

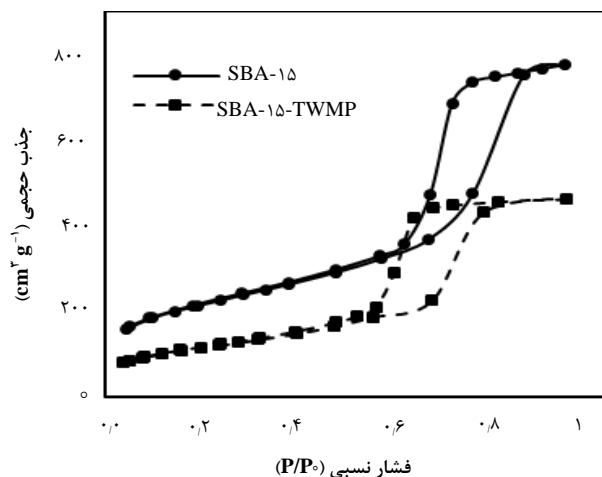
2. International union of pure and applied chemistry (IUPAC)

با استفاده از منحنی توزیع اندازه‌ی خلل و فرج (شکل ۳) می‌توان نتیجه گرفت که قطر خلل و فرج SBA-۱۵ و SBA-۱۵-TWMP در گستره‌ی ۲/۵ mm تا ۱۲ mm قرار دارد. بنابراین آن‌ها براساس طبقه‌بندی و ضوابط آیوپاک دارای ساختار مزوحفره‌اند. بر پایه‌ی داده‌های به دست آمده از هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و استفاده از معادله‌های BET^۱ و BJH^۲، مساحت سطح ویژه، قطر خلل و فرج و حجم آن‌ها محاسبه و در جدول ۱ درج شده است. همان‌طور که مشخص است پارامترهای فیزیکی ذکر شده، بعد از تثبیت TWMP در درون خلل و فرج SBA-۱۵ کاهش می‌یابد. این پدیده نشان می‌دهد که تصرف خلل و فرج SBA-۱۵ با TWMP با موفقیت انجام شده است.

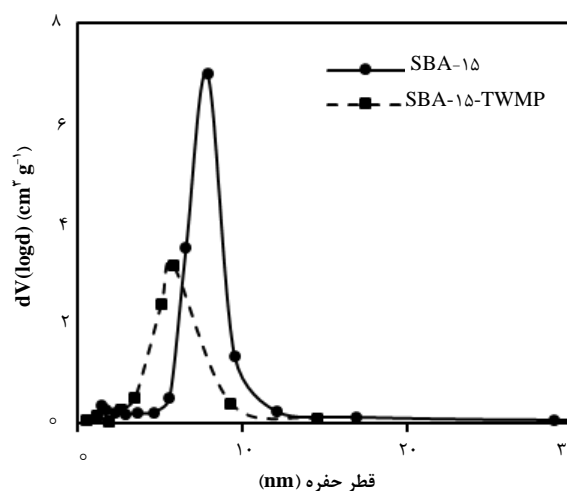
برای بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی در هر یک از ترکیب‌ها از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز به عنوان یک ابزار تعیین کیفی استفاده شد. طیف‌های تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز ترکیب‌های SBA-۱۵، SBA-۱۵-TWMP و HWMP در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌سان که در تمامی طیف‌ها مشهود است حضور دو نوار جذبی، یکی به شکل تیز در ناحیه‌ی 1612 cm^{-1} و دیگری به صورت نوار جذبی قوی و پهن در بازه‌ی 3000 cm^{-1} تا 3800 cm^{-1} می‌تواند به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های آب آزاد جذب شده بر روی مواد و ارتعاش‌های کششی متقارن گروه پیوندی هیدروکسیل نسبت داده شود [۴۵، ۴۴]. نوارهایی که در طیف SBA-۱۵ در ناحیه‌های 1037 cm^{-1} و 806 cm^{-1} نمایان شده به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si و Si-O مربوط هستند. هم‌چنین قله‌های مشاهده شده در طیف HWMP که در ناحیه‌های ۸۴۰، ۹۴۸ و 1072 cm^{-1} قرار دارند مشخصه‌ی ارتعاش‌های متقارن پیوندهای M-O-M، M=O یا W=O و پیوند P-O هستند [۴۶]. حضور نوار پهن در طیف SBA-۱۵-TWMP ساخته شده که در ناحیه‌ی 900 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} مشاهده می‌شود نیز به دلیل هم‌پوشانی نوارهای P-O و M=O یا W=O در HWMP با نوارهای ارتعاش‌های کششی Si-O-Si در SBA-۱۵ است. این یافته‌ها، تأییدکننده‌ی تثبیت موفقیت‌آمیز TWMP بر روی مزوحفره‌ی SBA-۱۵ است.



شکل ۱. تصویرهای SEM ترکیب SBA-۱۵.



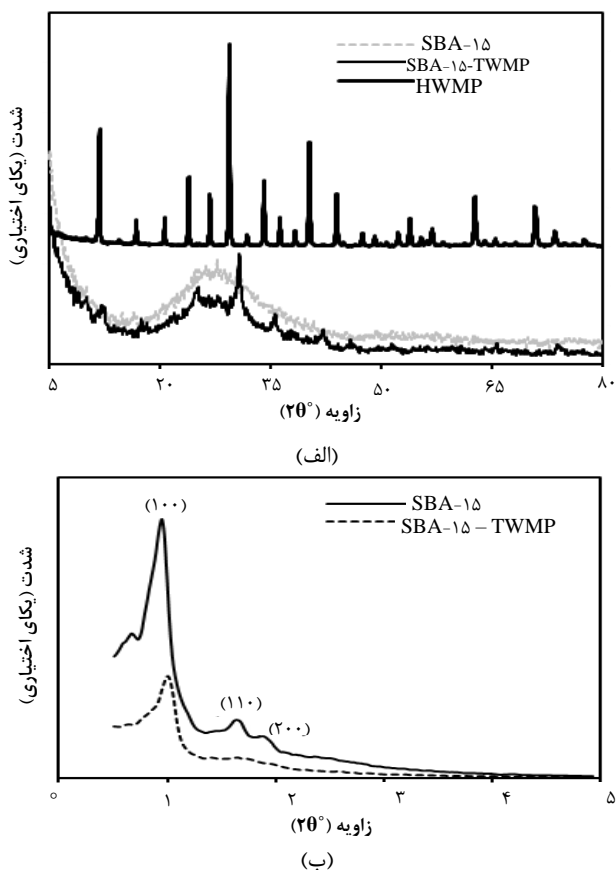
شکل ۲. هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای SBA-۱۵ و SBA-۱۵-TWMP.



شکل ۳. توزیع اندازه‌ی خلل و فرج SBA-۱۵ و SBA-۱۵-TWMP.

1 . Brunauer, Emmett, and Teller

2 . Barrett, Johner, and Halenda

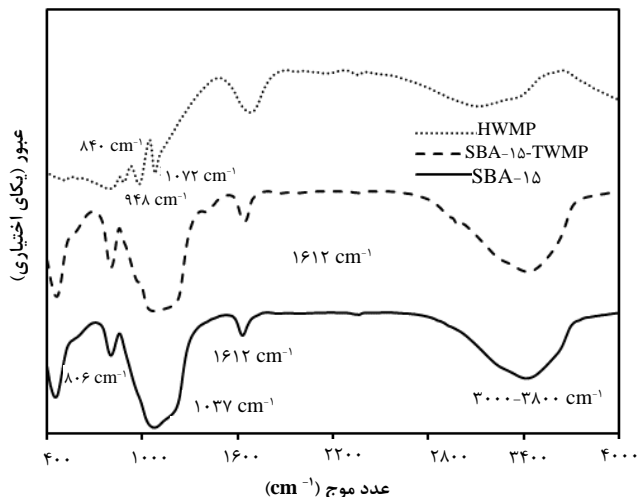


شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس در $SBA-15$ -TWMP و $SBA-15$ در زاویه‌های بزرگ (الف) و کوچک (ب).

پایداری گرمایی و فرایند تخریب ماده‌ی هیبریدی ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های کالریمتری روبشی تفاضلی^۱ (DSC) و گرماوزنی (TG) بررسی شد (شکل ۶). هم‌چنان‌که در نمودار گرماوزنی مشاهده می‌شود کاهش وزن در دو محدوده‌ی دمایی، قابل توجه است. محدوده‌ی اول و اصلی که در ناحیه $25^{\circ}C$ تا $250^{\circ}C$ با کاهش وزنی معادل ۱۰ درصد ظاهر می‌گردد به تبخیر و واجذبی مولکول‌های آب و گازهای جذب شده از اتمسفر بر روی سطح جاذب مربوط می‌شود [۴۹]. این کاهش وزن با قله‌ی گرمازای کالریمتری روبشی تفاضلی در دمای $52^{\circ}C$ تأیید می‌گردد. محدوده‌ی کاهش وزن بعدی (۴/۵٪ W) به‌صورت پیوسته در ناحیه‌ی $250^{\circ}C$ تا $600^{\circ}C$ قابل مشاهده است که به حذف مولکول‌های آب موجود در ساختار جاذب مربوط است. هم‌چنین از این شکل می‌توان نتیجه گرفت که ماده‌ی هیبرید ساخته شده تا دمای $800^{\circ}C$ پایدار است.

جدول ۱. خواص فیزیکی $SBA-15$ و $SBA-15$ -TWMP [۳۹]

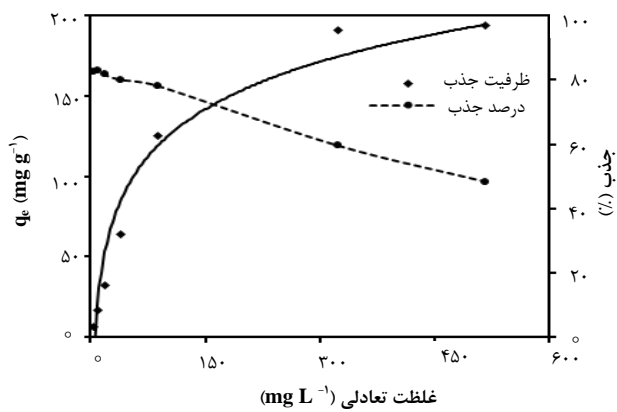
نمونه	مساحت سطح BET ($m^2 g^{-1}$)	قطر حفره (nm)	حجم حفره ($cm^3 g^{-1}$)
$SBA-15$	۶۲۱	۷٫۹	۱٫۲
$SBA-15$ -TWMP	۴۷۴	۵٫۷	۰٫۶۵



شکل ۴. طیف تبدیل فوری‌ی زیرقرمز $SBA-15$ ، HWMP و $SBA-15$ -TWMP [۳۸].

طیف‌های پراش پرتو ایکس در زوایای بزرگ و کوچک برای ترکیبات مزوحفره‌ی سیلیکای ساخته شده‌ی $SBA-15$ و $SBA-15$ -TWMP در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه‌های 2θ کوچک $SBA-15$ مشاهده می‌شود تشکیل ساختار مزوحفره‌ی شش‌گوشه‌ای $SBA-15$ با قله‌های مشخص شده در محدوده‌ی زاویه‌های 2θ ، ۰٫۸۵ الی ۲ تأیید می‌شود. این قله‌ها شامل یک قله‌ی انعکاسی تیز و اصلی (d_{100}) و دو قله‌ی انعکاسی ضعیف‌تر (d_{110} و d_{200}) است [۴۷] که به‌صورت یک قله با شدت ضعیف‌تر و با جابه‌جایی جزئی از زاویه‌های کوچک‌تر به زاویه‌های بزرگ‌تر در الگوی پراش پرتو ایکس $SBA-15$ -TWMP قابل مشاهده است. این پدیده نشان‌دهنده‌ی کاهش در فاصله‌ی d ، در نتیجه‌ی تصرف کانال‌های مزوحفره‌ی سیلیکا توسط TWMP در ماده‌ی هیبریدی ساخته شده است. هم‌چنان‌که در الگوی پراش پرتو ایکس با زاویه‌ی بزرگ این مواد می‌توان دید قله‌های شاخص گونه‌های HMWP در طیف پراش پرتو ایکس $SBA-15$ -TWMP به‌طور واضح به‌دلیل پراکندگی بالای HMWP در $SBA-15$ قابل مشاهده نیست [۴۸].

1. Differential scanning calorimetry (DSC)



شکل ۷. همدمای جذب اورانیم بر روی SBA-15-TWMP [تندی هم‌زنی: ۱۸۰ rpm، دما: ۲۵ °C، زمان: ۲۴h، pH ۵].

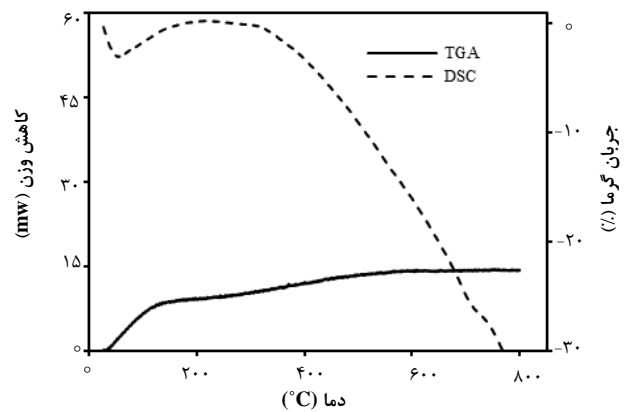
بر اساس مدل همدمای لانگمویر سطح جاذب همگن بوده، جذب یونها تنها در تعداد محدودی از جایگاه‌های یکسان و انرژی جذب یک شکل رخ داده و هر جایگاه فعالی می‌تواند تنها یک یون را در خود جا دهد. ضریب بدون بعدی که به اصطلاح ضریب جداسازی یا پارامتر تعادلی (RL) نامیده می‌شود مشخصه‌ی دیگری از مدل لانگمویر است که برای اثبات تطابق داده‌ها با این هم‌دما به کار می‌رود [۵۰]. عبارتهای خطی همدمای مدل لانگمویر و ضریب جداسازی به ترتیب چنین نشان داده می‌شوند:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ba} + \frac{C_e}{a} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4)$$

در رابطه‌های بالا، q_e ظرفیت تعادلی جاذب برای جذب یون‌های اورانیل به ازای یکای جرم جاذب (mg g^{-1})، C_e و C_0 به ترتیب غلظت تعادلی و اولیه‌ی یون‌های اورانیل در محلول، a ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب و b ثابت جذب لانگمویر است که به انرژی جذب مربوط بوده و دارای یکای $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ است. مدل فروندلیچ، یک معادله‌ی تجربی است که جذب ماده‌ی حل شده از محلول بر روی سطح ناهمگن جاذب را توصیف و فرض می‌کند که جایگاه‌های مختلف با چندین انرژی جذب درگیر می‌شوند. این مدل نشان می‌دهد که جایگاه‌های جذب به طور نمایی نسبت به گرمای جذب توزیع می‌شود و از این رو، این مدل می‌تواند برای جذب‌های چند لایه به کار رود. عبارت خطی مدل فروندلیچ می‌تواند چنین نوشته شود.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_0 \quad (5)$$



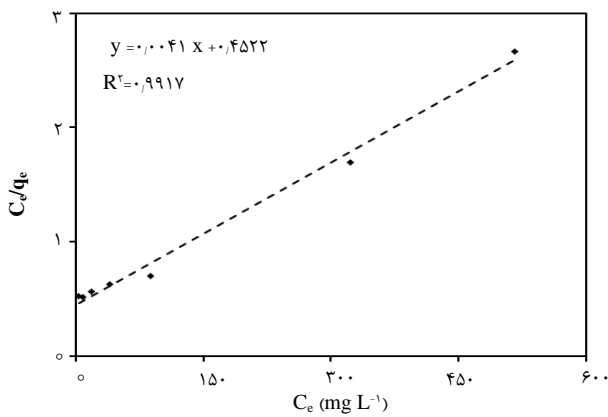
شکل ۶. منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و گرماوزنی (TGA) ترکیب SBA-15-TWMP.

۲.۲ مطالعات جذب

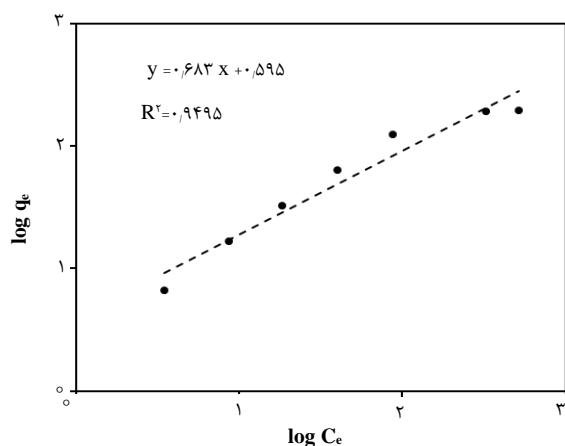
۱.۲.۲ همدمای جذب

شکل ۷، همدمای جذب یون‌های اورانیل بر روی SBA-15-TWMP را در گستره‌ی غلظتی ۵ تا 100 mg L^{-1} نشان می‌دهد. با استفاده از این هم‌دما می‌توان پیشینه‌ی ظرفیت جذب جاذب برای یون‌های اورانیل را به دست آورد. هم‌چنان‌که می‌توان دید مقدار اورانیم جذب شده بر روی جاذب هیبرید با افزایش غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل افزایش می‌یابد و جذب اورانیم در غلظت تعادلی 271 mg L^{-1} به بیشینه مقدار 193.6 mg L^{-1} می‌رسد. با این حال، هم‌چنان‌که مشاهده می‌شود درصد جذب اورانیم با افزایش غلظت اورانیم کاهش می‌یابد. این پدیده به ثابت بودن تعداد جایگاه‌های جذب فعال بر روی سطح جاذب به ازای یکای جرم جاذب ارتباط دارد. داده‌های تعادلی جذب به دست آمده از این آزمایش‌ها می‌تواند با انواع مختلفی از مدل‌های آماری هم‌دما برازش شوند. این مدل‌ها معمولاً برای توصیف روش توزیع ماده‌ی حل شده بین فاز آبی و جامد در غلظت‌های تعادلی مختلف به کار می‌روند. به عبارت دیگر، با برازش داده‌های تجربی با مدل‌های (ریاضی) سینتیکی و همدمای جذب، اطلاعات مفیدی در خصوص قابلیت جذب جاذب (ظرفیت و زمان جذب) با استفاده از ثابت‌های استخراج شده از این مدل‌ها به دست می‌آید. در میان انواع متفاوت مدل‌های ریاضی، مدل‌های دو پارامتری نظیر معادله‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادشکوچ عمده‌تاً برای این منظور به کار می‌روند. این مدل‌ها عموماً برای مقادیر ثابت معین که خواص سطح جاذب و تمایلاتش برای کاتیون‌ها و آنیون‌ها را توصیف می‌کند مشخصه‌یابی می‌شوند. بنابراین آن‌ها می‌توانند برای ارزیابی ظرفیت‌های جذب جاذب‌ها به کار روند.

نشان‌دهنده‌ی آن است که این مدل مطابقت خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد. این مطابقت به دلیل توزیع یکنواخت و هم‌شکل جای‌گاه‌های فعال جذب بر روی سطح SBA-۱۵-TWMP است. همچنین بر پایه‌ی مقادیر به دست آمده برای R_L و مقایسه‌ی آن با جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که تطابق داده‌های جذب با مدل لانگمویر مطلوب است. از سوی دیگر، مقدار R^2 به دست آمده برای هم‌دمای دوبینین-رادشکوویچ نشان می‌دهد که این هم‌دمای توصیف خوبی از فرایند جذب می‌دهد. همچنین مقدار E به دست آمده کوچک‌تر از ۸ و بزرگ‌تر از ۱ است که بیان‌کننده‌ی غالب بودن فرایند فیزیکی (جذب سطحی) در سازوکار جذب است. در عین حال مقدار مثبت E ، نشان‌دهنده‌ی طبیعت گرمای فرایند جذب است.



شکل ۸. نمودار خطی هم‌دمای لانگمویر برای جذب یون‌های اوراتیل بر روی SBA-۱۵-TWMP.



شکل ۹. نمودار خطی هم‌دمای فروندلیچ برای جذب یون‌های اوراتیل بر روی SBA-۱۵-TWMP.

که در آن، K_f نشان‌دهنده‌ی ظرفیت جذب ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) و n نشان‌دهنده‌ی شدت جذب است. مدل دوبینین-رادشکوویچ به عنوان یک مدل تجربی دیگر؛ عموماً برای بیان سازوکار جذب با توزیع گاوسی انرژی بر روی دو سطح همگن و ناهمگن به کار می‌رود [۵۱]. شکل خطی این معادله این است.

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B_{DR} \varepsilon^2 \quad (6)$$

که در آن q_{DR} برحسب mmol g^{-1} و B_{DR} برحسب $\text{mol}^2 \text{J}^{-1}$ ثابت‌های این مدل هستند که به ترتیب ظرفیت اشباع نظری و انرژی آزاد جذب به ازای یک مول جذب شونده را نشان می‌دهند. همچنین انرژی آزاد ظاهری، ε برحسب kJ mol^{-1} به صورت زیر نشان داده می‌شود:

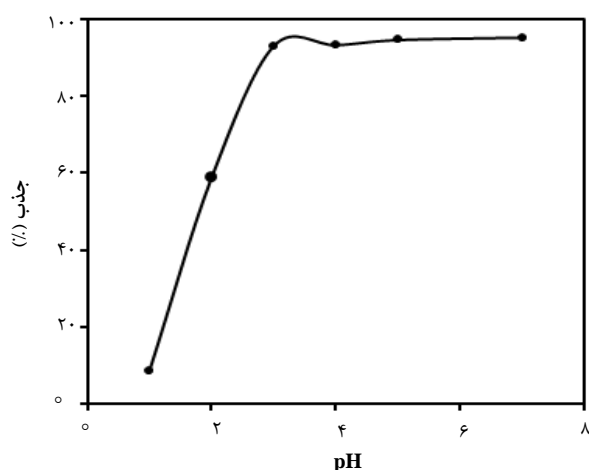
$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

که در آن R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) و T دمای مطلق جذب برحسب K (کلوین) است. با رسم نمودار خطی $\ln q_e$ برحسب ε^2 و با به دست آوردن ثابت B_{DR} از شیب آن، یکی از مهم‌ترین پارامترهای معادله‌ی دوبینین رادشکوویچ (E) که نوع فرایند جذب را تخمین می‌زند به شکل زیر محاسبه می‌شود:

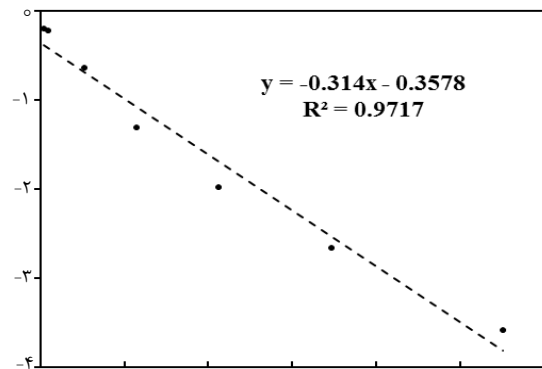
$$E = \frac{1}{\sqrt{r} B_{DR}} \quad (8)$$

اگر مقدار E بین ۱ و ۸ باشد سازوکار غالب در فرایند جذب، فیزیکی است در حالی که اگر این مقدار بین ۸ و ۱۲ باشد سازوکار غالب در فرایند جذب، شیمیایی است [۵۲]. برای به دست آوردن ثابت‌های این مدل‌های ریاضی، نمودار خطی این معادله‌ها در شکل ۸ (مدل لانگمویر)، شکل ۹ (مدل فروندلیچ) و شکل ۱۰ (مدل دوبینین-رادشکوویچ) نشان داده شده است که از روی شیب و عرض از مبدأ آن‌ها، ثابت‌ها محاسبه و در جدول ۲ درج شده‌اند. همچنان‌که مشاهده می‌شود مقدار ضریب همبستگی (R^2) به عنوان معیار برازش داده‌های جذب با مدل‌های هم‌دمای خوب در محدوده‌ی غلظتی مطالعه شده برای مدل لانگمویر بیش‌ترین مقدار (۰/۹۹۱۷) را دارد که

نظر به تنوع گونه‌های اورانیوم در نتیجه‌ی تغییر غلظت یون هیدرونیوم در محلول آبی، مقدار جذب اورانیوم بر روی جاذب تحت تأثیر مقدار pH محلول قرار دارد. رابطه‌ی بین درصد جذب اورانیوم (غلظت اولیه 10 mg L^{-1}) بر روی SBA-۱۵-TWMP و غلظت نیتریک اسید در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مطابق با ثابت هیدرولیز اورانیوم، اساساً چهار نوع از گونه‌های اورانیوم به شکل یون‌های اورانیل مثبت نظیر: UO_2^{2+} ، UO_2OH^+ ، $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{2+}$ و $\text{UO}_2(\text{OH})_3^{5+}$ در محلول‌های آبی در محدوده‌ی pH ۲ تا ۵ یافت می‌شوند که غلظت نسبی و توزیع آن‌ها در محلول به مقدار pH و غلظت اورانیوم در محلول وابسته است. در pH‌های بالا سایر گونه‌های اورانیوم نظیر $\text{UO}_2(\text{OH})_2^-$ ، $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ و $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{4-}$ هم‌چنان‌که شکل ۱۱ نشان می‌دهد درصد جذب اورانیوم بر روی SBA-۱۵-TWMP به میزان زیادی به تغییر pH وابسته است. درصد جذب با افزایش pH محلول افزایش یافته و در مقدار pH به عدد ۳/۵ به بیشینه مقدار خود، (۹۵/۲٪) می‌رسد. علت این امر می‌تواند کاهش رقابت بین گونه‌های مختلف یون اورانیل و یون هیدرونیوم در نتیجه‌ی افزایش pH و کاهش غلظت یون هیدرونیوم باشد. با افزایش pH به مقدارهای بالاتر از ۶، رسوب اورانیوم هیدروکسید تشکیل می‌شود که مطالعه‌ی درست جذب را با مشکل مواجه می‌سازد.



شکل ۱۱. رابطه‌ی بین pH محلول و درصد جذب یون‌های اورانیل بر روی SBA-۱۵-TWMP.



شکل ۱۰. نمودار خطی دوبینین- رادشکوچ برای جذب یون‌های اورانیل بر روی SBA-۱۵-TWMP.

جدول ۲. پارامتر تعادلی مدل لانگمویر، R_L

مقدار R_L	نوع هم‌دما
$R_L > 1$	نامطلوب
$R_L = 1$	خطی
$R_L = 0$	برگشت‌ناپذیر
$0 < R_L < 1$	مطلوب

جدول ۳. ثابت‌های هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین- رادشکوچ برای جذب یون‌های اورانیل بر روی SBA-۱۵-TWMP در دمای 25°C

هم‌دمای لانگمویر			
a (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R_L	R^2
۲۴۳/۹	۰/۰۰۹	۰/۱	۰/۹۹۱۷
هم‌دمای فروندلیچ			
$K_F(\text{mg g}^{-1})$	n	R^2	
۳/۹۳۶	۱/۴۶۴	۰/۹۴۹	
هم‌دمای دوبینین- رادشکوچ			
$q_{DR}(\text{mmol g}^{-1})$	$B_{DR}(\text{mol}^{-2} \text{J}^{-2})$	$E(\text{kg mol}^{-1})$	R^2
۰/۶۹۹	$3/14 * 10^{-8}$	۱۲/۹	۰/۹۷۱۷

۲.۲.۳ اثر pH محلول اولیه

به دلیل انحلال‌پذیری یون‌های فلزی، غلظت یون‌های مخالف بر روی گروه‌های عاملی جاذب و درجه‌ی یونش جذب شونده در خلال واکنش، pH محلول آبی نقش مهمی را در جذب یون‌های فلزی بر روی سطح جاذب بازی می‌کند. از سوی دیگر

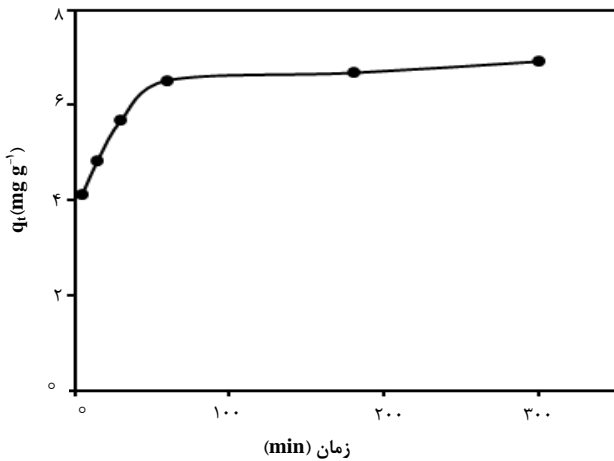
۳.۲.۳ سینتیک جذب

پارامتر مهم دیگری که مستقیماً بر رفتار جذبی و سینتیک جذب یون‌های فلزی بر روی جاذب اثر می‌گذارد زمان تماس است. اثر زمان تماس بر روی درصد جذب اورانیم از محلول آبی در غلظت اولیه‌ی 20 mg L^{-1} در شکل ۱۲ ترسیم شده است. هم‌چنان‌که مشاهده می‌شود در ۶۰ دقیقه‌ی اول تماس، جذب اورانیم بر روی SBA-۱۵-TWMP سینتیک سریعی را ارایه می‌دهد و سپس تا رسیدن به زمان تعادل، با روند بسیار کندتری ادامه می‌یابد. این امر دلالت بر اشغال جای‌گاه‌های فعال خارجی و قابل دسترس جاذب توسط جذب شونده در ۶۰ دقیقه‌ی اول تماس دارد. در مرحله‌ی بعد، به دلیل دسترسی سخت به جای‌گاه‌های فعال داخلی جاذب و نفوذ کند یون‌های اورانیل به درون آن‌ها، این جای‌گاه‌های فعال به کندی اشغال می‌شوند. بنابراین در ۶۰ دقیقه‌ی نخست، اکثر یون‌های اورانیل جذب می‌شوند. نتایج به دست آمده از مطالعات سینتیکی، برای شبیه‌سازی داده‌های جذب و توصیف بیش‌تر سازوکارهای کنترل‌کننده‌ی فرایند جذب نظیر انتقال جرم و واکنش‌های شیمیایی اورانیم بر روی SBA-۱۵-TWMP به کار برده می‌شود. برای این منظور از دو مدل سینتیکی، مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم استفاده شد. این دو مدل سینتیکی به ترتیب با معادله‌های زیر توصیف می‌شوند:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

در رابطه‌های بالا q_e و q_t ظرفیت جذب (mg g^{-1}) جاذب برای اورانیم به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t است. K_1 ثابت سرعت لاگرگرن مدل شبه مرتبه‌ی اول (min^{-1}) و K_2 ثابت سرعت جذب مدل شبه مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است. با رسم نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t و t/q_t بر حسب t برای غلظت اولیه‌ی 20 mg L^{-1} اورانیم و نهایتاً با به دست آوردن شیب و عرض از مبدأ این نمودارها، تمامی این ثابت‌ها به همراه ضریب تعیین (R^2) آن‌ها محاسبه و در جدول ۴ درج شده است. بالاترین مقدار ضریب تعیین که به مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم تعلق دارد نشان می‌دهد که در مقایسه با مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، داده‌های سینتیکی به خوبی با این مدل برازش شده‌اند.



شکل ۱۲. اثر زمان تماس بر درصد جذب یون‌های اورانیل بر روی SBA-۱۵-TWMP.

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی به دست آمده با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم

مدل شبه مرتبه‌ی اول			q_e^{exp} (mg g^{-1})	غلظت (mg L^{-1})
R^2	q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	(mg g^{-1})	(mg L^{-1})
۰.۷۸۷	۱.۹۹۶	۰.۰۱۳۱	۱.۷۸	۲۰

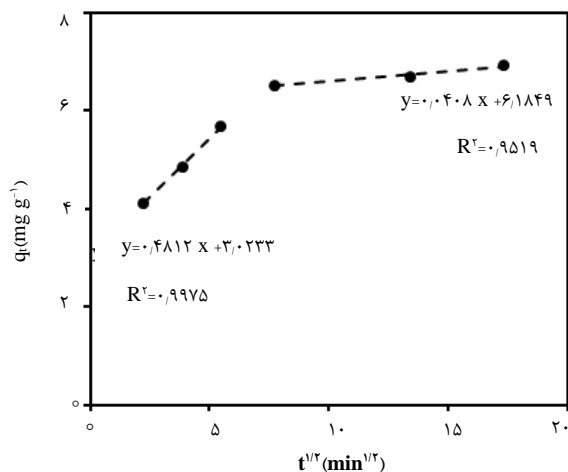
مدل شبه مرتبه‌ی دوم			q_e^{exp} (mg g^{-1})	غلظت (mg L^{-1})
R^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	(mg g^{-1})	(mg L^{-1})
۰.۹۹۷	۷.۰۱۲	۰.۰۲۵	۱.۷۸	۲۰

فرایند جذب در محیط‌های آبی- جامد می‌تواند به ترتیب توسط مراحل زیر توصیف شود. (۱) نفوذ ماده‌ی جذب شونده از محلول به سطح خارجی جاذب (نفوذ لایه‌ی ۱)، (۲) نفوذ ماده‌ی جذب شونده از لایه‌ی انتشار به جای‌گاه‌های فعال داخل (ذره نفوذ داخلی)، (۳) جذب ماده جذب شونده بر روی جای‌گاه‌های فعال از طریق برهم‌کنش یونی و جذب فیزیکی و شیمیایی. به مجموع مرحله‌های دوم و سوم نفوذ درون ذره‌ای^۳ گفته می‌شود. مراحل محدودکننده‌ی سرعت توسط کندترین فرایند جذب کنترل می‌شود. برای بررسی فرایند جذب در محیط‌های آبی- جامد، مدل ویر- موریس که تغییر زمانی غلظت در حالت جذب شده را توصیف می‌کند به کار می‌رود. این مدل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_t = Kt^{1/2} \quad (11)$$

1. Film diffusion
2. Internal diffusion
3. Intraparticle diffusion

که سازوکار غالب، جذب فیزیکی است و فرایند جذب، ماهیت گرمازا دارد. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که درصد جذب اورانیوم بر روی SBA-۱۵-TWMP عمدتاً به pH محلول وابسته است. همچنین رفتار سینتیکی جذب اورانیوم به خوبی با معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت دارد و نفوذ درون مولکولی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی فرایند جذب است. در انتها، جدول ۵ برای مقایسه‌ی ظرفیت جذب برخی از جاذب‌ها آورده شده است. از مقایسه‌ی ضریب جذب جاذب‌های استفاده شده برای جذب اورانیوم می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ماده‌ی هیبریدی ساخته شده، جاذب مناسبی برای حذف یون‌های اورانیل از محلول آبی است.



شکل ۱۳. نمودار خطی سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای برای جذب یون اورانیوم بر روی SBA-۱۵-TWMP.

جدول ۵. مقایسه‌ی مقدار ظرفیت جذب جاذب‌های استفاده شده برای جذب یون‌های اورانیل

مرجع	بیشینه مقدار جذب اورانیوم (mg g ⁻¹)	نام ماده
۳۶	۱۱۷٫۶۴	P-SBA-۱۵-MWP
۵۴	۵۴	SBA/SA
۵۴	۱۰۵٫۳	SBA/EnSA
۵۵	۴۵۸٫۰۸	TBP-SBA-۱۵
-	۱۹۳٫۶	SBA-۱۵-TWMP
۵۶	۱۲۷٫۹۶	CMK-۳-SO ₂ H
۵۷	۲۹۸	GO-ACF
۵۷	۱۷۳	ACF

که در آن q_t مقدار یون فلزی جذب شده بعد از زمان t و K ثابت سرعت برای مدل ویر-موریس است. شکل ۱۳ نمودار q_t برحسب $t^{1/2}$ را برای غلظت اولیه‌ی 20 mg L^{-1} اورانیوم نشان می‌دهد. همچنان‌که مشاهده می‌شود فرایند جذب اورانیوم دو مرحله‌ای است؛ این بدان معنی است که سرعت کلی فرایند توسط مرحله‌ی کندتر کنترل می‌شود. نخستین مرحله که در ناحیه‌ی $t^{1/2}$ از $2/23 \text{ min}^{1/2}$ تا $5/5 \text{ min}^{1/2}$ رخ می‌دهد به انتقال یون‌های اورانیل از توده‌ی محلول به سطح SBA-۱۵-TWMP که به نفوذ لایه‌ای معروف است نسبت داده می‌شود. مرحله‌ی دوم با شیب تدریجی که در ناحیه‌ی $t^{1/2}$ از $5/5 \text{ min}^{1/2}$ تا $7/7 \text{ min}^{1/2}$ رخ می‌دهد می‌تواند به نفوذ درون‌ذره‌ای یون‌های اورانیل به درون کانال‌ها و مزوحفره‌های SBA-۱۵-TWMP نسبت داده شود. بنابراین شیب کندتر که مربوط به مرحله‌ی دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای یون‌های اورانیل است مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت است.

۴. نتیجه‌گیری

از آنجایی که غلظت بالای اورانیوم در محیط، یک مشکل جدی برای موجودات زنده به حساب می‌آید حذف این عنصر توسط روشی مؤثر از پساب‌ها که منبع آلوده‌کننده‌ی اصلی محیط زیست است لازم و ضروری است. کار پژوهشی حاضر، با بهره‌گیری از توانایی ساختار کروی SBA-۱۵ به عنوان یک حامل و استاتیک تنگستومولیدو فسفات به عنوان یک جاذب در یک ماده‌ی هیبرید واحد SBA-۱۵-TWMP برای حذف اورانیوم از محیط‌های آبی به انجام رسید. تثبیت TWMP بر روی SBA-۱۵ توسط تکنیک‌های تجزیه‌ای FT-IR، XRD و BET تأیید شد. همچنین تجزیه‌ی گرمائزنی هیبرید ساخته شده نشان داد که این جاذب تا دمای 800°C پایدار است. رفتار جذبی اورانیوم بر روی جاذب هیبرید نشان داد که بیشینه‌ی جذب اورانیوم در غلظت تعادلی 271 mg L^{-1} اورانیوم، pH ۳٫۵ و در مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه به مقدار $193/6 \text{ mg L}^{-1}$ می‌رسد. توزیع همگن جای‌گاه‌های فعال جذب بر روی سطح SBA-۱۵-TWMP نشان داد که مدل هم‌دمای لانگمیر تطابق خوبی با داده‌های جذب دارد. مقدار E به دست آمده با استفاده از مدل دوبینین-رادشکوویچ دلالت بر آن دارد

مراجع

- Z. Yi, J.S. Xu, M.S. Chen, W. Li, J. Yao, H.L. Chen, F. Wang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298**, 955–961 (2013).
- N.F. Tawfiq, L.T. Ali, H.A. Al-Jobouri, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 671–674 (2013).
- Z.B. Zhang, X.F. Yu, X.H. Cao, R. Hua, M. Li, Y.H. Liu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **301**, 821–830 (2014).
- A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, *Hydrometallurgy*, **85**, 163–171 (2007).
- D. Renata, C. Vlado, B. Marko, *Chem. Acta.* **78**, 575–580 (2005).
- K. Kiegiel, A. Abramowska, P. Biełuszka, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, S. Wołkowicz, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **311**, 589–598 (2017).
- S.S. Kumar, P.S. Dhama, S.C. Tripathi, A. Dakshinamoorthy, *Hydrometallurgy*, **95**, 170–174 (2009).
- S. Chen, J. Hong, H. Yang, J. Yang, *J. Environ. Radioact.*, **126**, 253–258 (2013).
- Z. Wang, S.W. Lee, J.G. Catalano, J.S. Lezama-Pacheco, J.R. Bargar, B.M. Tebo, D.E. Giammar, *J. Environ. Sci. Technol.*, **47**, 850–858 (2013).
- Z. Zhang, Y. Liu, X. Cao, P. Liang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 1775–1782 (2013).
- D. Guojian, L. Tonghuan, W. Wangsuo, Y. Yang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 2193–2201 (2013).
- Z. Yi, J. Yao, H. Chen, F. Wang, Z. Yuan, X. Liu, *J. Environ. Radioact.*, **154**, 43–51 (2016).
- S. Aytas, B. Izmir, H. Sezer, *Sep. Sci. Tech.*, **52**, 1–12 (2017).
- J. Shen, A. Schafer, *Chemosphere.*, **117**, 679–691 (2014).
- N. Asadollahi, R. Yavari, H. Ghanadzadeh, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 2445–2455 (2015).
- D.M. Singer, H. Guo, J.A. Davis, *Chem. Geol.*, **390**, 152–163 (2014).
- K. Vidya, N.M. Gupta, P. Selvam, *Mat. Res. Bull.*, **3**, 2035–2048 (2004).
- M. Anbia, K. Kargosha, S. Khoshbooei, *Chem. Eng. Res. Des.*, **93**, 779–788 (2015).
- J. Jung, J.A. Kim, J.K. Suh, J.M. Lee, S.K. Ryu, *Wat. Res.*, **35**, 937–942 (2001).
- G. Lee, H.K. Youn, M.J. Jin, W.J. Cheong, W.S. Ahn, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **132**, 232–238 (2010).
- W. Zhu, X. Li, D. Wu, J. Yu, Y. Zhou, Y. Luo, K. Wei, W. Ma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **222**, 192–201 (2016).
- M. Ahmadi, R. Yavari, A.Y. Faal, H. Aghayan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **310**, 177–190 (2016).
- N. Azizi, M. Edrisi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **240**, 130–136 (2017).
- I.M. El-Nahhal, J.K. Salem, M. Selmane, F.S. Kodeh, H.A. Ebtihan, *Chem. Phys. Lett.*, **667**, 165–171 (2017).
- F.D. Kong, J. Liu, A.X. Ling, Z.Q. Xu, H.Y. Wang, Q.S. Kong, *J. Power. Sources.*, **299**, 170–175 (2015).
- X. Liu, L. Li, Y. Du, Z. Guo, T. Ong, Y. Chen, S.C. Ng, Y. Yang, *J. Chromatogr. A.*, **1216**, 7767–7773 (2009).
- A. Katiyar, S. Yadav, P.G. Smirniotis, N.G. Pinto, *J. Chromatogr. A.*, **1122**, 13–21 (2006).
- K. Kosuge, N. Kikukawa, M. Takemori, *Chem. Mater.*, **16**, 4181–4186 (2004).
- Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloids. Surf. A.*, **229**, 1–8 (2003).
- A. Sayari, B.H. Han, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14348–14349 (2004).
- H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **337**, 420–426 (2009).
- L. Wang, T. Qi, Y. Zhang, J. Chu, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **91**, 156–160 (2006).
- D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 275–279 (2000).
- R. Yavari, S.J. Ahmadi, Y.D. Huang, A.R. Khanchi, G. Bagheri, J.M. He, *Talanta.*, **77**, 1179–1184 (2009).
- M.G. Marageh, S.W. Husain, A.R. Khanchi, *Applied. Radiation. Isotopes.*, **50**, 459–465 (1999).
- M.G. Marageh, S.W. Husain, A.R. Khanchi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241**, 139–143 (1999).
- N.J. Singh, S.N. Tandon, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **49**, 195–203 (1979).
- H. Aghayan, F.A. Hashemi, R. Yavari, S. Zolghadri, *Inter. J. Chem. Molec. Nucl. Mat. Metall. Eng.*, **11**, 426–531 (2017).
- H. Aghayan, A.R. Khanchi, T. Yousefi, H. Ghasemi, *J. Nucl. Mat.*, **496**, 207–214 (2017).
- K. Kosuge, N. Kikukawa, M. Takemori, *Chem. Mater.* **16**, 4181–4186 (2004).
- J. Wei, Q. Yue, Z. Sun, Y. Deng, *Chem. Int. Ed.* **51**, 6149–6153 (2012).
- W. Huixiong, Z. Mei, Q. Yixin, L. Haixia, Y. Hengbo, *Chin. J. Chem. Eng.* **17**, 200–206 (2009).
- K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure. Appl. Chem.* **57**, 603–19 (1985).
- M. Chamack, S.R. Mahjoub, H. Aghayan, *Chem. Eng. Res. Des.* **94**, 565–572 (2015).
- W. Guo, R. Chen, Y. Liu, M. Meng, X. Meng, Z. Hu, Z. Song, *Colloids. Surf. A.* **436**, 693–703 (2013).
- Z. Karimi, A.R. Mahjoub, F. Davari Aghdam, *J. Colloid. Interface. Sci.* **337**, 420–426 (2009).
- A. Tadjarodi, V. Jalalat, R. Zare-Dorabei, *J. Nanostruct.* **3**, 477–482 (2013).
- H. Aghayan, A.R. Mahjoub, A.R. Khanchi, *Chem. Eng. J.* **225**, 509–519 (2013).
- R. Yavari, S.J. Ahmadi, Y.D. Huang, G. Bagheri, *Sep. Sci. Tech.* **15**, 3920–3935.
- S. Svilovi, D. Ruš, R. Aneti, *Chem. Biochem. Eng.* **22**, 299–305 (2008).
- X. Chen, *Information.* **6**, 14–22 (2015).
- A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. Dada, *J. Appl. Chem.* **3**, 38–45 (2012).
- L.M. Camacho, S. Deng, R.R. Parra, J. Hazard. *Mater.* **175**, 393–398 (2010).

استناد به این مقاله

حسن آقايان، رامین باوری، حسین قاسمی مبتکر، طاهر یوسفی (۱۳۹۸)، مطالعه و بررسی رفتار جذبی اورانیم بر روی جاذب هیبریدی ساخته شده برپایه استاتیک تنگستومولیبدوفسفات و SBA-۱۵، *کروی*، **۸۸**، ۷۲–۸۳

DOI: 10.24200/nst.2019.1000

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1000.html