



بررسی تأثیر مهم‌ترین عامل در فرایند غشائی نانوفیلتراسیون به منظور جداسازی یون‌های اورانیم از محلول آبی

مرتضی قاسمی ترک آباد، علیرضا کشتکار*، سیدجابر صفدری، ادیب ظاهری، هژبر صحبت‌زاده
پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: نانوفیلتراسیون یک فناوری غشائی نسبتاً جدید بوده که در صنایع مختلف نظیر صنعت چرخه‌ی سوخت هسته‌ای می‌توان از آن به منظور جداسازی ترکیبات از محلول‌ها استفاده کرد. این پژوهش، به شناسایی و بررسی تأثیر مهم‌ترین پارامتر فرایندی بر عملکرد فرایند غشائی نانوفیلتراسیون به منظور جداسازی یون‌های اورانیم از محلول آبی پرداخته است. با استفاده از نرم‌افزار MINITAB مشخص شد که از بین پارامترهای pH، فشار، شدت جریان محلول خوراک، غلظت خوراک و غلظت عامل کمپلکس دهنده‌ی کربنات، pH محلول اثرگذارترین پارامتر در فرایند نانوفیلتراسیون است. با بررسی اثر این پارامتر بر روی عملکرد فرایند مشخص شد که با افزایش pH از ۳ تا ۹، شدت جریان عبوری از غشا از ۴۲/۴۷ به ۸۰/۵۸ $l/(h.m^2)$ و هم‌چنین ضریب پس‌زنی غشا برای یون‌های اورانیم از ۱۰ به ۹۸/۵۸٪ افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد با توجه به جداسازی بالای به دست آمده، فرایند نسبتاً جدید نانوفیلتراسیون، پتانسیل خوبی برای استفاده در جداسازی و بازیابی اورانیم محلول در آب دارد.

کلیدواژه‌ها: غشا، اورانیم، نانوفیلتراسیون، pH جداسازی

Investigation of Effect of Main Parameter in Nanofiltration Membrane Process for Uranium Ions Separation from Aqueous Solution

M. Ghasemi Torkabad, A.R. Keshtkar*, S.J. Safdari, A. Zaheri, H. Sohbatzadeh
Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: Nanofiltration is a novel membrane technology that can be used in different industries such as nuclear fuel cycle for components separation from solutions. So, the objective of this research is the selection and investigation of the effect of main process parameter on the nanofiltration membrane process for uranium ions separation from the aqueous solution. The significance and effectiveness of pH, pressure, feed flux, feed concentration, and concentration of carbonate as a complexation agent were investigated by the MINITAB software. The results indicated that pH is the main parameter affecting the nanofiltration process. The effect of pH on the process performance was investigated. The results showed that by increasing pH from 3 to 9 leads to an increase in the permeate flux from 42.47 to 80.58 $l/(h.m^2)$. Also, the rejection coefficient increased from 10 to 98.58%. The high separation obtained for uranium ions shows that nanofiltration process has a good potential for the uranium separation and recovery from the aqueous solution.

Keywords: Membrane, Uranium, Nanofiltration, pH, Separation



۱. مقدمه

طیف گسترده‌ای از فرایندهای جداسازی غشائی وجود دارند که این اختلاف به نوع و شکل غشا، سازوکار انتقال ترکیبات محلول آبی از غشا، نوع نیروی محرکه‌ی فرایند و ... بستگی دارد. بعضی از این فرایندها به صورت کاملاً صنعتی در حال استفاده‌اند اما تعدادی دیگر به شکل آزمایشگاهی و در حال توسعه‌اند. این فرایندها به منظور خالص‌سازی، نمک‌زدایی، جداسازی یونی، بازیابی فلزها و یا فرایندهای تغلیظ در صنایعی نظیر تصفیه‌ی آب، آمایش^(۱) پساب، فرایندهای شیمیایی و مانند آن استفاده می‌شوند [۱]. یک تمایز اصلی بین این فرایندها، نیروی محرکه‌ی فرایند است. این نیروی محرکه می‌تواند گرادیان فشار، گرادیان غلظت، گرادیان پتانسیل الکتریکی و یا گرادیان دمایی باشد. در بعضی از موارد (به ویژه در بعضی از فرایندهایی که در حال توسعه هستند) از بیش از یک نیروی محرکه استفاده می‌شود [۱، ۲].

در صنایع هسته‌ای، بنا به دلایلی، به استفاده از فرایندهای جداسازی با نیرومحرکه‌ی فشار، نسبت به سایر فرایندهای غشائی بیش تر توجه شده است. فعالیت‌های صورت گرفته عموماً با هدف پسمانداری هسته‌ای انجام شده است. نتایج پژوهش‌ها نشان‌دهنده‌ی موفقیت خیلی بالای استفاده از این فناوری در حذف اورانیم از آب‌های آشامیدنی، آب‌های زیرزمینی آلوده، خاک و پساب‌های صنعتی و حتی در استخراج اورانیم از آب دریاست [۳]. با در نظر گرفتن نیرومحرکه‌ی گرادیان فشار، فرایندهای غشائی به چهار گروه میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس تقسیم‌بندی می‌شوند [۲]. در فرایند میکروفیلتراسیون که از غشا با اندازه حفره‌ی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰nm استفاده می‌شود، به جز ذرات جامد معلق، بقیه عبور می‌کنند. در فرایند اولترافیلتراسیون که از غشا با اندازه حفره‌ی ۱۰ تا ۱۰۰nm استفاده می‌شود، آب، مولکول‌های کمپلکسی و نمک‌ها عبور می‌کنند و فقط مولکول‌های درشت یا کلونیدها توانایی عبور ندارند. در فرایند نانوفیلتراسیون که از غشا با اندازه حفره‌ی ۱ تا ۱۰nm استفاده می‌شود، آب و نمک‌های تک‌ظرفیتی عبور می‌کنند و نمک‌های دوظرفیتی و مولکول‌های کمپلکسی باقی می‌مانند. در نهایت، در فرایند اسمز معکوس که از غشا با اندازه حفره‌ی کم‌تر از ۱nm استفاده می‌شود، فقط مولکول‌های آب توان عبور دارند [۴].

فرایند نانوفیلتراسیون یک فناوری نسبتاً جدید است که از اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ میلادی توسعه پیدا کرده است. نانوفیلتراسیون، فرایندی مابین اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس است [۵]. به این نحو که علاوه بر داشتن شدت جریان عبوری نسبتاً بالا، میزان جداسازی یون‌ها نیز در آن مطلوب است. فعالیت‌های زیادی در زمینه‌ی استفاده از غشاهای نانوفیلتر به منظور جداسازی، حذف و یا بازیابی یون‌های تک‌ظرفیتی و چندظرفیتی صورت گرفته است. جدول ۱ خلاصه‌ای از نتایج تعدادی از این پژوهش‌ها است که با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون به منظور جداسازی اورانیم از محلول‌های آبی انجام شده‌اند.

پارامترهایی که بر روی عملکرد یک غشاء نانوفیلتر اثر می‌گذارند شامل مشخصات فیزیکی و شیمیایی غشا، شرایط عملیاتی و مشخصات محلول خوراک است [۶]. لازم به ذکر است که مطالعه‌ی اثر تغییرات پارامترهای عملیاتی بر روی عملکرد غشا، ابزار مفیدی برای بررسی میزان انتقال ماده‌ی محلول، خواص جداسازی غشا و هم‌چنین انتخاب مقادیر بهینه است [۷]. در پژوهش‌هایی که تاکنون در رابطه با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون به منظور جداسازی اورانیم از محلول آبی صورت گرفته است، معمولاً از بین پارامترهای مؤثر بر عملکرد جداسازی، تعدادی را انتخاب کرده‌اند و در مورد آن مطالعه و آزمایش شده است (به عنوان مثال پارامترهایی نظیر نوع غشا، فشار، شدت جریان محلول بر روی سطح غشا، pH و غلظت خوراک و هم‌چنین حضور عوامل کمپلکس‌دهنده). حال آن که به صورت علمی مشخص نشده است که سهم هر کدام از این پارامترها چگونه است و یا به نوعی مهم‌ترین عامل در کنترل فرایند کدام پارامتر است.

هدف از انجام این پژوهش، شناسایی مهم‌ترین پارامتر از بین پارامترهای فرایندی با استفاده از یک روش علمی (به کمک نرم‌افزار MINITAB) و بررسی تأثیر آن بر عملکرد فرایند نانوفیلتراسیون، با یک غشای نانوفیلتر جدید، در حذف و جداسازی اورانیم از محلول آبی است.

**جدول ۱.** خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های مختلف در موضوع استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون برای جداسازی اورانیم از محلول‌های آبی

| ردیف | نام تجاری غشا | شرکت سازنده | مشخصات غشا* | مشخصات محلول | ضرب پس‌زنی (درصد) | مرجع |
|------|---------------|--|-------------------------------------|---|-------------------|------|
| ۱ | UPM-20 | Vladipor, Russia | با میانگین قطر حفره‌های ۲۰ nm | محلول آبی با غلظت ۱۰ mg/l | بین ۹۱ تا ۹۹ | [۸] |
| ۲ | G10 | Osmonics (GE water & process technologies) | با MWCos ^{**} حدود ۲۵۰۰ Da | محلول آبی با غلظت ۲ mg/l | ۴۰ | [۹] |
| ۳ | DL | Osmonics (GE water & process technologies) | با MWCos بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ Da | محلول آبی با غلظت ۲ mg/l | ۹۵ | [۹] |
| ۴ | DK | Osmonics (GE water & process technologies) | با MWCos بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ Da | محلول آبی با غلظت ۲ mg/l | ۹۹ | [۹] |
| ۵ | G20 | Osmonics (GE water & process technologies) | با MWCos حدود ۳۰۰۰ Da | آب دریای شیبه‌سازی شده (۱۰ ^{-۵} M) | ۵۰ | [۱۰] |
| ۶ | G10 | Osmonics (GE water & process technologies) | با MWCos حدود ۲۵۰۰ Da | آب دریای شیبه‌سازی شده (۱۰ ^{-۵} M) | بین ۹۰ تا ۹۵ | [۱۰] |
| ۷ | 5DL | Osmonics (GE water & process technologies) | با MWCos بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ Da | آب دریای شیبه‌سازی شده (۱۰ ^{-۵} M) | بین ۹۰ تا ۹۵ | [۱۰] |
| ۸ | Desal 5 DK | Osmonics Desal | - | محلول آبی با غلظت ۱ mg/l | بین ۹۶ تا ۹۹ | [۱۱] |
| ۹ | Desal 5 DL | Osmonics Desal | - | محلول آبی با غلظت ۱ mg/l | بین ۹۴ تا ۹۸ | [۱۱] |
| ۱۰ | Desal 51 HL | Osmonics Desal | - | محلول آبی با غلظت ۱ mg/l | بین ۸۸ تا ۹۸ | [۱۱] |
| ۱۱ | NF 90 | Dow | - | محلول آبی با غلظت ۱ mg/l | بین ۸۲ تا ۹۵ | [۱۱] |
| ۱۲ | NF 45 | Dow | - | محلول آبی با غلظت ۱ mg/l | بین ۸۱ تا ۹۹ | [۱۱] |
| ۱۳ | UPM-20 | Vladipor, Russia | با میانگین قطر حفره‌های ۲۰ nm | محلول آبی با غلظت ۵ mg/l | ۶۲ | [۱۲] |
| ۱۴ | OPMN-P | Vladipor, Russia | با میانگین قطر حفره‌های ۱۰ nm | محلول آبی با غلظت ۵ mg/l | ۸۲ | [۱۲] |

**Molecular weight cut-offs (Da)

* غشاها از نوع غشای پلیمری می‌باشند.

۲.۲ سیستم آزمایشگاهی

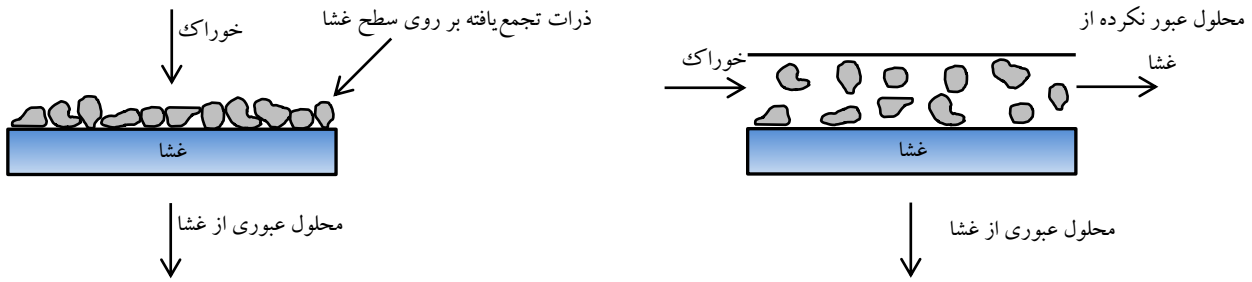
یکی از بخش‌های این پژوهش، طراحی و ساخت یک سیستم آزمایشگاهی غشائی است. با بررسی پژوهش‌های انجام شده، مشخص می‌شود که معمولاً محققان در بحث فرایندهای غشائی با نیرومحرکه‌ی فشار، از دو مفهوم سیستم آزمایشگاهی انتها- بسته^(۲) و سیستم آزمایشگاهی جریان- متقاطع استفاده کرده‌اند. در شکل ۱، طرح‌واره‌ای از این دو مفهوم نشان داده شده است [۱۳].

سیستم انتها- بسته با وجود مزایایی چون سادگی و حجم کم محلول مورد نیاز برای آزمایش، اما دارای عیوبی است و در عملیات با مقیاس بزرگ و صنعتی از آن استفاده نمی‌شود [۱۴]. بنابراین، با توجه به این که سیستم جریان- متقاطع نسبت به سیستم انتها- بسته کاربردی‌تر است، در این پژوهش یک سیستم آزمایشگاهی جریان- متقاطع طراحی و ساخته شد. در شکل ۲، طرح‌واره‌ای از سیستم آزمایشگاهی مورد نظر و تجهیزات مورد نیاز در آن و در شکل ۳، تصویری از سیستم ساخته شده نشان داده شده است. مهم‌ترین قسمت‌های این سیستم شامل دوزینگ پمپ دیافراگمی (ساخت شرکت Grundfos Alldos)، شیر تنظیم فشار (ساخت شرکت GO Regulator)، فشارسنج (ساخت شرکت Druck)، جریان‌سنج (مدل LZB)، ساخت یک شرکت چینی) و مدول غشائی^(۳) است که طی این پژوهش ساخته شده است.

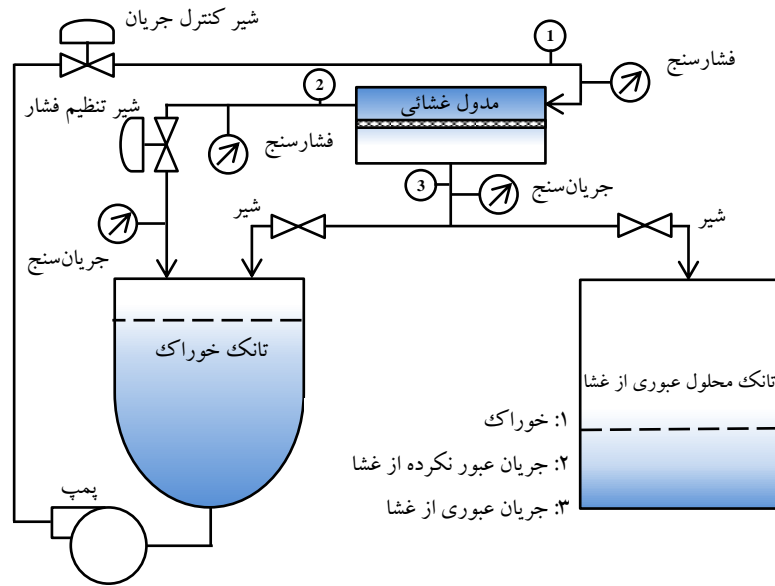
هم‌چنین لازم به ذکر است که در بیش‌تر پژوهش‌های مرتبط با این موضوع، به بررسی عملکرد فرایند غشائی نانوفیلتراسیون در جداسازی یون‌های اورانیم از محلول‌های آبی با غلظت خیلی پایین (مانند آب‌های سطحی و زیرزمینی آلوده به اورانیم و آب دریا) پرداخته شده است. حال آن که در این پژوهش هدف بررسی عملکرد فرایند نانوفیلتراسیون در جداسازی اورانیم از محلول‌های با غلظت بالا است (مانند محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن اورانیم).

۲. مواد و روش‌ها**۱.۲ مواد شیمیایی**

محلول‌ها با استفاده از آب بدون یون و نمک نیترات اورانیل یا $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ساخت شرکت مرک آلمان) ساخته شد. pH محلول‌ها با استفاده از HNO_3 و $NaOH$ به غلظت ۱M و به وسیله‌ی یک pHسنج (مدل ۶۹۱، ساخت شرکت Metrohm) در مقادیر دلخواه تنظیم شد. هم‌چنین از نمک کربنات سدیم (ساخت شرکت مرک آلمان) برای افزودن عامل کمپلکس‌دهنده‌ی کربنات به محلول استفاده شد.



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از مفهوم سیستم انتها- بسته (سمت چپ) و سیستم جریان- متقاطع (سمت راست).



شکل ۲. طرح‌واره‌ای از سیستم جریان- متقاطع و تجهیزات مورد نیاز.

لازم به ذکر است، انتخاب مدول غشائی مناسب در فرایندهای غشائی یک فاکتور مهم است که به طور مستقیم بر روی بعضی از پارامترهای عملیاتی نظیر شدت جریان عبوری از غشا اثرگذار است. مدول‌های به کار رفته برای فرایندهایی نظیر نانوفیلتراسیون شامل حلزونی^(۴)، قاب و صفحه‌ای^(۵)، فیبر توخالی^(۶) و لوله‌ای^(۷) می‌شود [۱۵]. در این پژوهش، برای سیستم آزمایشگاهی مورد نظر مدول قاب و صفحه‌ای انتخاب شد.

۳.۲ انتخاب نوع غشا

غشا مهم ترین جزء در فرایندهای جداسازی غشائی است. غشا یک مانع نازک بین دو فاز است که به بعضی از ترکیبات اجازه عبور می‌دهد و به بعضی دیگر نمی‌دهد [۱۶]. فرایندهای جداسازی غشائی تابع طبیعت شیمیایی مواد غشا و ساختار فیزیکی آن هستند. رسیدن به جداسازی مطلوب با استفاده از یک غشاء خاص که بستگی به نفوذپذیری^(۸) نسبی آن نسبت به اجزای



شکل ۳. تصویری از سیستم آزمایشگاهی ساخته شده.



یکی از پارامترهایی که برای بررسی عملکرد یک غشا با نیرومحرکه‌ی فشار در نظر گرفته می‌شود، ضریب پس‌زنی^(۱۱) آن برای یون‌هاست. این پارامتر با تعیین غلظت یون‌ها در جریان خوراک و جریان عبوری از غشا به دست می‌آید. پس‌زنی جزء i که با R_i نمایش داده، و به صورت درصد (%) نیز بیان می‌شود، از رابطه‌ی (۱) به دست می‌آید [۱۸]:

$$R_i = \left(1 - \frac{C_i^P}{C_i^F}\right) \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه، پارامترهای C_i^P و C_i^F به ترتیب غلظت جزء محلول i در جریان خوراک و جریان عبوری از غشا است. البته لازم به بیان است، این رابطه فقط در مواردی قابل استفاده است که حجم محلول عبوری از غشا در مقایسه با خوراک، قابل صرف نظر باشد (مثل سیستم‌های جریان-مقاطع) [۱۹]. البته در بعضی از مقالات، به جای C_i^F از میانگین غلظت در جریان خوراک و جریان عبور نکرده از غشا استفاده شده است [۲۰].

۳. یافته‌ها و بحث

۳.۱ تعیین نفوذپذیری غشا و زمان پایداری در سیستم

اولین گام در انجام آزمایش‌ها، به دست آوردن نفوذپذیری آب خالص از غشا و هم‌چنین زمان پایداری^(۱۲) در سیستم است. آزمایش تعیین نفوذپذیری به منظور به دست آوردن یکی از مشخصه‌های غشا که همان داشتن ساختار فشرده و یا باز و قابلیت عبور آب از آن است، صورت گرفت. اما به دست آوردن زمان رسیدن به حالت پایا در سیستم از این نظر اهمیت دارد که وقتی سیستم به حالت پایدار می‌رسد، مشخصات جریان‌های محلول با زمان تغییر نمی‌کند. در نتیجه، در هر آزمایش، زمان اندازه‌گیری شدت جریان محلول عبوری از غشا و هم‌چنین نمونه‌گیری از آن برای تعیین غلظت اورانیم، پس از رسیدن سیستم به حالت پایدار است. پژوهشگران تعاریف مختلفی را برای زمان پایداری ارائه کرده‌اند. به عنوان مثال، ۱۰ دقیقه پس از آن که شدت جریان عبوری از غشا پایدار شد [۱۷] و یا زمانی که شدت جریان و ترکیب جریان عبوری از غشا ثابت شد [۷]. هم‌چنین ثابت شدن میزان هدایت الکتریکی جریان عبوری از غشا، نشان‌دهنده‌ی این است که ترکیب آن به یک مقدار ثابت رسیده است [۷]. البته در یک پژوهش دیگر بیان شده است که زمان رسیدن شدت جریان عبوری از غشا به یک مقدار ثابت برای سیستم‌های

محلول دارد، میسر است. از جمله مهم‌ترین خصوصیات یک غشا، توزیع اندازه حفره‌ها، تخلخل، شیمی سطح، سازگاری شیمیایی و فیزیکی با محلول فرایندی و قیمت آن است. غشاهایی که در صنعت هسته‌ای کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند از مواد پلیمری و مواد معدنی (نظیر سرامیک‌های خاص) ساخته شده‌اند و برای استفاده در فرایندهای جداسازی با نیرومحرکه‌ی فشار مناسبند [۱].

شرکت‌های زیادی در دنیا اقدام به تولید و ارائه‌ی غشاهای پلیمری نظیر نانوفیلترها می‌کنند که از این بین می‌توان به شرکت‌های Nadir, Hydranautics, Trisep, Nitto, Koch, Filmtec, Seprro, Toray و Osmonics اشاره کرد [۱۵]. با توجه به مطالعات انجام شده و امکانات شرکت‌های واردکننده‌ی تجهیزات و مواد آزمایشگاهی، به منظور انجام این پژوهش، غشائی با مشخصات ارائه شده در جدول ۲ تهیه شد. لازم به یادآوری است، تاکنون پژوهشی در رابطه با بررسی عملکرد این غشا (PES-2) در جداسازی اورانیم از محلول‌های آبی صورت نگرفته است.

۴.۲ آنالیز غلظت اورانیم محلول

غلظت اورانیم محلول در آب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری اتمی - پلاسمای جفت‌شده‌ی القائی (مدل 7300 DV، ساخت شرکت Optima) در طول موج ۴۰۹،۰۱۴ nm اندازه‌گیری شد.

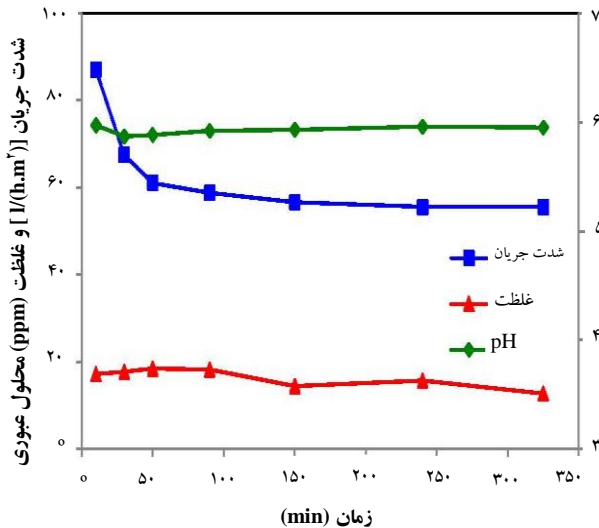
۵.۲ شرایط آزمایش

تمام آزمایش‌ها در دمای محیط (۲۵ تا ۳۰°C) انجام شد. هم‌چنین در هر آزمایش با برگشت دادن جریان محلول عبوری از غشا^(۹) و جریان محلول عبور نکرده از غشا^(۱۰) به مخزن خوراک اولیه، ترکیب جریان خوراک در طول آزمایش ثابت نگه داشته، و پارامترهای مورد نظر یعنی شدت جریان و غلظت یون اورانیم در محلول عبوری از غشا اندازه‌گیری شد [۱۷].

جدول ۲. مشخصات غشاء استفاده شده در فرایند غشائی نانوفیلتراسیون برای جداسازی اورانیم از محلول آبی

| نام تجاری غشا | شرکت سازنده | مشخصات غشا* | محدوده‌ی pH |
|---------------|-------------|-------------------------|-------------|
| PES-2 | Seprro | با MWCOS** حدود ۲۰۰۰ Da | ۱-۲ |

* غشا از نوع غشای پلیمری است.
** Molecular weight cut-offs (Da)



شکل ۵. تأثیر زمان بر روی مشخصات (شدت جریان، غلظت و pH) محلول عبوری از غشاء نانوفیلتر.

۲.۳ شناخت مهم ترین عامل اثرگذار بر عملکرد فرایند

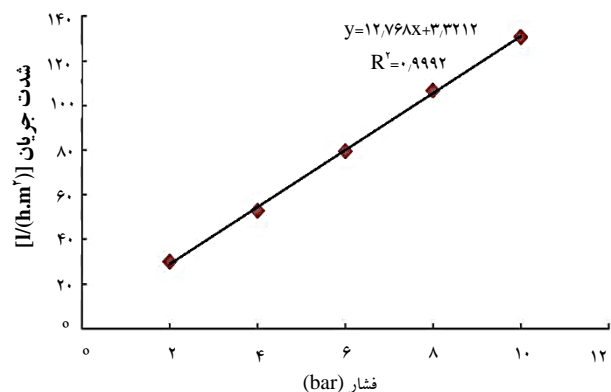
از طراحی Plackett-Burman برای غربال گری و شناسایی سریع پارامترهای بسیار مؤثر بر پاسخ فرایند از میان تعداد زیادی از متغیرهای فرایندی می توان استفاده کرد. بنابراین این روش ابزار مفیدی برای شناسایی آن دسته از متغیرهایی است که می توان در بهینه سازی از تأثیرات آن ها چشم پوشی کرد. در این پژوهش، برای شناسایی مهم ترین عوامل در عملکرد فرایند از نرم افزار MINITAB استفاده شد. عوامل مورد بررسی (همان متغیرهای مستقل) شامل pH، فشار، شدت جریان خوراک، غلظت خوراک و غلظت عامل کمپلکس دهنده ی کربنات (CO_3^{2-}) هستند که هر عامل در دو سطح بررسی شده اند. آزمایش هایی که نرم افزار پیشنهاد داد به همراه نتایج آزمایشگاهی به دست آمده برای شدت جریان محلول عبوری از غشا و ضریب پس زنی (متغیرهای وابسته) در جدول ۳ ارائه شده است. هم چنین نتایج حاصل از آنالیز داده ها با نرم افزار که همان نمودار Pareto و نمودار نرمال است برای متغیرهای وابسته ی شدت جریان محلول عبوری از غشا و ضریب پس زنی در شکل های ۶ و ۷ نشان داده شده اند.

اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون متفاوت است. برای غشای اولترافیلتر، این زمان کم تر از یک غشای نانوفیلتری است [۲۱]. با رسم شدت جریان عبوری از غشا (J) نسبت به فشار (ΔP)، می توان نفوذپذیری غشا برای آب خالص (L_p) را از شیب خط راست به دست آمده از رابطه ی (۲) به دست آورد [۲۰]:

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

به منظور تعیین نفوذپذیری غشا، در فشارهای مختلف میزان شدت جریان عبوری آب بدون یون از غشا اندازه گیری شد (شکل ۴) و با استفاده از رابطه ی (۲)، نفوذپذیری غشا از شیب خط حاصل به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده، نفوذپذیری این غشا برای آب خالص برابر با $12.77 \text{ l}/(\text{h.m}^2 \cdot \text{bar})$ است. یادآوری می شود که تغییرات شدید شدت جریان عبوری از غشاها، نشان دهنده ی ساختار باز و تغییرات کم، نشان دهنده ساختار فشرده ی غشاست [۲۲].

در این پژوهش به منظور به دست آوردن زمان پایداری، آزمایشی ترتیب داده شد که در آن محلولی با غلظت 0.5 mM اورانیم و pH برابر با ۶ از غشا عبور داده، و در زمان های مختلف شدت جریان محلول عبوری از غشا و هم چنین pH و غلظت یون های اورانیم در آن اندازه گیری شد. در این آزمایش، فشار ۶ bar و شدت جریان محلول خوراک 60 l/h انتخاب شد. با توجه به نتایج به دست آمده (شکل ۵)، مشخص می شود که زمان ۱۵۰ دقیقه برای رسیدن به نقطه ی پایداری (یعنی نقطه ای که شیب تغییرات نسبت به زمان کم باشد) مناسب است.

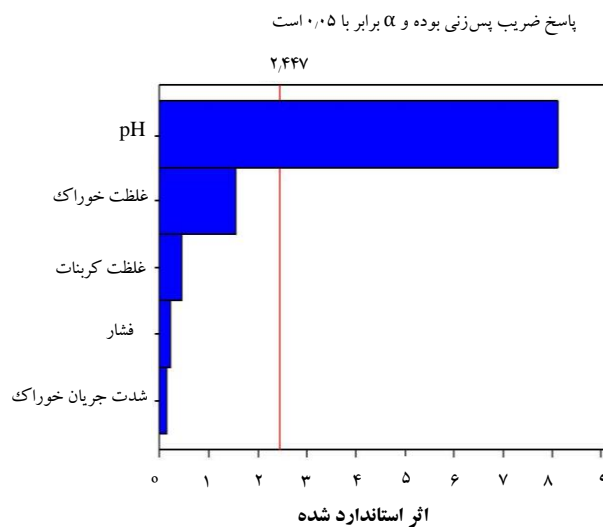
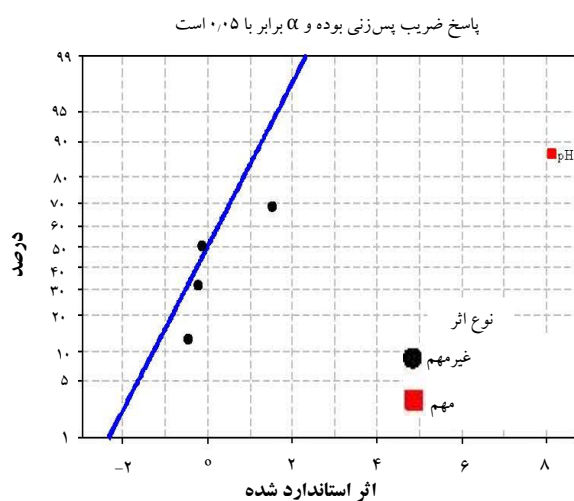
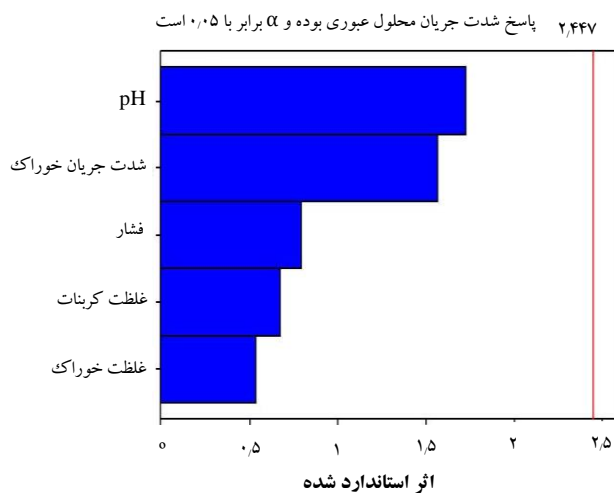
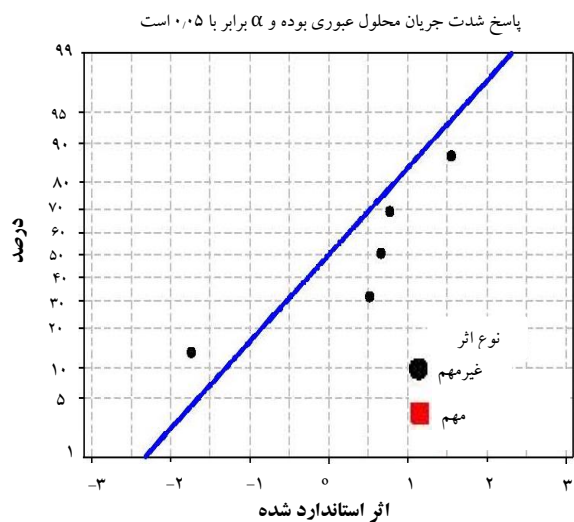


شکل ۴. تأثیر فشار بر شدت جریان آب خالص عبوری از غشاء نانوفیلتر.



جدول ۳. آزمایش‌های پیشنهادی نرم‌افزار MINITAB به همراه نتایج آزمایشگاهی به دست آمده

| شماره‌ی استاندارد | pH | فشار (bar) | شدت جریان خوراک (l/h) | غلظت خوراک (mM) | غلظت کربنات (mM) | شدت جریان عبوری (ml/min) | ضریب پس‌زنی (%) |
|-------------------|----|------------|-----------------------|-----------------|------------------|--------------------------|-----------------|
| ۱ | ۷ | ۴ | ۸۰ | ۱ | ۰ | ۶,۲۵ | ۸۴,۸۴ |
| ۲ | ۷ | ۸ | ۲۰ | ۱ | ۰ | ۱۱ | ۹۱,۵۸ |
| ۳ | ۷ | ۸ | ۲۰ | ۱ | ۵ | ۱۲,۲۵ | ۹۲,۶۶ |
| ۴ | ۷ | ۸ | ۸۰ | ۰,۲۵ | ۵ | ۲۳,۵ | ۷۲,۸۴ |
| ۵ | ۷ | ۴ | ۸۰ | ۰,۲۵ | ۰ | ۱۹,۵ | ۹۸,۶۱ |
| ۶ | ۳ | ۸ | ۲۰ | ۰,۲۵ | ۰ | ۱۶ | حدود ۰,۰۰ |
| ۷ | ۳ | ۴ | ۸۰ | ۱ | ۵ | ۲۶,۵ | ۳,۲۲ |
| ۸ | ۳ | ۴ | ۲۰ | ۰,۲۵ | ۰ | ۹,۵ | حدود ۰,۰۰ |
| ۹ | ۳ | ۸ | ۸۰ | ۰,۲۵ | ۵ | ۲۴ | حدود ۰,۰۰ |
| ۱۰ | ۳ | ۸ | ۸۰ | ۱ | ۰ | ۴۵ | ۵,۳۹ |
| ۱۱ | ۷ | ۴ | ۲۰ | ۰,۲۵ | ۵ | ۱۷ | ۵۳,۷۷ |
| ۱۲ | ۳ | ۴ | ۲۰ | ۱ | ۵ | ۲۶,۵ | ۳۳,۵۲ |



شکل ۷. نمودارهای نرمال به دست آمده از نرم‌افزار MINITAB

شکل ۶. نمودارهای Pareto به دست آمده از نرم‌افزار MINITAB



غشا برای یون های اورانیم اندازه گیری شد. پارامترهای مربوط به طراحی مدول غشائی (مثلاً ابعاد غشا) و شرایط عملیاتی (مانند فشار) به طور مستقیم بر روی شدت جریان عبوری از غشا اثر گذارند. با توجه به تجربه ی کار با سیستم آزمایشگاهی در شرایط مختلف، فشار و شدت جریان خوراک به نحوی انتخاب شد که شدت جریان محلول عبوری از غشا به یک مقدار معقول و قابل اندازه گیری برسد. هم چنین شدت جریان خوراک به نحوی انتخاب شد تا سرعت مماسی جریان عبوری از روی غشا به حدی برسد که مانع ایجاد پدیده ی پلاریزاسیون غلظتی شود. انتخاب غلظت یون های اورانیم نیز بر اساس محدوددهی غلظت اورانیم در محلول های حاصل از فروشویی سنگ معدن اورانیم بوده است. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص می شود که با افزایش pH از ۳ تا ۹، شدت جریان عبوری از غشا از ۴۲/۴۷ به $80.58 \text{ l/(h.m}^2)$ افزایش می یابد. هم چنین ضریب پس زنی غشا برای یون های اورانیم نیز از ۱۰ به ۹۸/۵۸٪ تغییر می کند.

از جمله نرم افزارهایی که در مقالات برای توجیه نتایج و هم چنین پیش بینی تأثیر pH محلول و نیز حضور سایر آنیون ها و کاتیون ها بر درصد گونه های مختلف یک عنصر خاص (برای مثال اورانیم) در محیط، استفاده شده است نرم افزار Visual MINTEQ است. یکی از نکاتی که در استفاده از این نرم افزار به منظور شبیه سازی محلول مورد نظر باید توجه شود، این است که اگر محلول مورد نظر در تماس با هوا است، لازم است فشار جزئی CO_2 ($3.9 \times 10^{-4} \text{ bar}$) در داده های ورودی نرم افزار در نظر گرفته شود [۳]. در این پژوهش نیز از این نرم افزار برای به دست آوردن تأثیر pH محلول بر روی توزیع گونه های مختلف اورانیم استفاده شد. به عنوان مثال، نتایج به دست آمده برای pH های ۳، ۴، ۷ و ۸ در جدول ۴ به منظور مقایسه ی توزیع گونه های مختلف اورانیم در محلول ارائه شده است. همان طور که از نتایج به دست آمده مشخص است، در pH های اسیدی، گونه ی غالب موجود در محلول به صورت UO_2^{+2} ، و در pH های بالاتر یعنی ۷ و ۸ گونه های غالب موجود در محلول $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_5^+$ و $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ بوده اند که این دو گونه یک ترکیب کمپلکسی به مراتب بزرگ تر از UO_2^{+2} هستند. به همین دلیل است که با افزایش pH محلول، ضریب پس زنی اورانیم افزایش می یابد، چون ترکیبات کمپلکسی بزرگ به سختی می توانند از منافذ غشا عبور کنند.

از نمودارهای Pareto و هم چنین نمودارهای نرمال به دست آمده مشخص است که با توجه به شرایط آزمایشگاهی و سطوح در نظر گرفته شده برای هر کدام از عوامل، تنها عامل مهم و اثر گذار بر عملکرد این غشا، pH محلول است. یعنی pH محلول، عامل کلیدی و اثر گذار بر روی مقادیر پس زنی غشا برای یون های اورانیم است. هم چنین با توجه به نمودار نرمال به دست آمده، مشخص است که پارامتر pH اثر مؤثر مثبت دارد (چون در سمت راست خط قرار دارد). بنابراین لازم است تا مقادیر آن افزایش داده شود تا مقادیر بالاتری از پاسخ (که همان ضریب پس زنی بوده و مقادیر بالای آن مطلوب است) قابل دستیابی باشد.

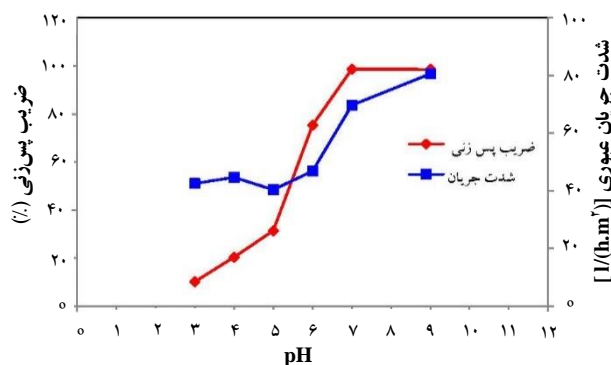
نتایج به دست آمده از سایر پژوهشگران نیز نشان داده است که مهم ترین پارامتر اثر گذار بر عملکرد فرایندهای غشائی نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس در جداسازی یون های آرسنیک، pH محلول است که با افزایش آن، بازدهی حذف آرسنیک از محلول افزایش می یابد [۶]. این پارامتر می تواند با تغییر در طبیعت، بار سطحی غشا و اندازه ی حفره های آن و هم چنین با تغییر در گونه های فلزات حل شده، باعث تأثیر بر عملکرد جداسازی غشا شود. در نتیجه، pH محلول با تأثیر بر روی مشخصات غشا و هم چنین شیمی محلول، باعث تغییر ضریب پس زنی و ترکیب جریان عبوری از غشا می شود [۲۰]. با توجه به این موضوع، معمولاً این پارامتر کلیدی برای کنترل میزان جداسازی مورد نظر است [۵]. در اکثر پژوهش های انجام شده در این زمینه، اثر این پارامتر بر روی بازدهی فرایند (تأثیر بر روی شدت جریان عبوری از غشا و هم چنین ضریب پس زنی غشا) بررسی شده است. در ادامه در این پژوهش نیز به این مسئله پرداخته شده است.

۳.۳ تأثیر pH محلول بر عملکرد فرایند

با توجه به اهمیت پارامتر pH بر عملکرد فرایند غشائی نانوفیلتراسیون، در این پژوهش نیز تأثیر آن بر شدت جریان محلول عبوری از غشا و هم چنین ضریب پس زنی غشا برای یون های اورانیم بررسی شد. غالباً در پژوهش ها، برای مطالعه ی اثر یک پارامتر، آن پارامتر را تغییر می دهند و سایر پارامترها ثابت نگه داشته می شود [۶]. در این آزمایش فشار ۴ bar، غلظت یون های اورانیم در محلول خوراک ۱ mM و شدت جریان محلول خوراک 60 l/h انتخاب شد و با تغییر pH محلول ورودی، شدت جریان عبوری از غشا و ضریب پس زنی

اندازه‌ی حفره‌های غشا با pH محلول در تماس با آن، به دلیل منبسط و منقبض شدن شبکه‌ی پلیمری غشا تغییر می‌کند [۲۰]. بنابراین، به نظر می‌رسد که با افزایش pH محلول، اندازه‌ی حفره‌های غشا بزرگ‌تر می‌شود و این پدیده باعث افزایش شدت جریان عبوری از غشا شده است. اگرچه بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی حفره‌های غشا باعث می‌شود که تعداد بیش‌تری از یون‌های اورانیم از حفره‌های غشا عبور کنند و انتظار می‌رود که ضریب پس‌زنی یون‌ها تابعی از غلظت یون‌های اورانیم (نه تعداد آن‌ها) در محلول عبوری و محلول عبور نکرده از غشا است. افزایش شدت جریان عبوری در اثر افزایش pH باعث رقیق شدن محلول عبوری از غشا و به دنبال آن غلیظ شدن محلول عبور نکرده از غشا شده است. در نتیجه، ضریب پس‌زنی یون‌های اورانیم کاهش یافته است.

در یک پژوهش دیگر [۷]، که به بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر روی جداسازی یون‌های سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانوفیلتراسیون پرداخته شده بود، مشخص شد که با افزایش pH محلول از ۳ تا ۵٫۷، میزان ضریب پس‌زنی یون‌های سرب تا حدودی کاهش و شدت جریان عبوری از غشا افزایش می‌یابد. کاهش ضریب پس‌زنی به دلیل این است که غشای مورد استفاده دارای یک نقطه‌ی ایزوالکتریک در محلول نترات سرب در pH برابر با ۵٫۷ بوده است و در نتیجه با کاهش pH محلول به مقادیر کم‌تر از ۵٫۷، غشا دارای بار مثبت بیش‌تری می‌شود. بنابراین، افزایش دافعه‌ی متقابل بین بارهای مثبت غشا و یون‌های Pb^{2+} موجود در محلول منجر به افزایش ضریب پس‌زنی با کاهش pH محلول می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار Visual MINTEQ مشخص می‌شود که در pH کم‌تر از ۶، بیش از ۹۶ تا ۹۸٫۵٪ از گونه‌های فلزی موجود در محلول به شکل Pb^{2+} هستند. با توجه به این که دلیل عمده‌ی پس‌زنی غشا برای یون‌های سرب مربوط به تفاوت در اندازه‌ی حفره‌های آن و یون‌های سرب است (نه میزان و نوع بار غشا و یون‌های سرب)، بنابراین، میزان کاهش ضریب پس‌زنی با افزایش pH کم و ناچیز است. هم‌چنین افزایش بار روی غشا (به دلیل کاهش pH) منجر به افزایش دافعه‌ی بین گروه‌های عاملی موجود در سطح غشا می‌شود و این موضوع باعث کاهش ابعاد حفره‌های آن می‌شود. بنابراین، با کاهش pH، شدت جریان عبوری از غشا نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۸. تأثیر pH محلول بر روی شدت جریان عبوری و ضریب پس‌زنی اورانیم توسط غشای نانوفیلتر.

جدول ۴. توزیع گونه‌های مختلف اورانیم در pHهای مختلف (به دست آمده با نرم‌افزار Visual MINTEQ)

| pH | گونه | غلظت (%) |
|----|-----------------------|----------|
| ۳ | UO_2^{+2} | ۹۸٫۴۶۸ |
| | $UO_2(OH)^+$ | ۰٫۴۵۶ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۰٫۳۵۹ |
| | $(UO_2)_2(OH)^{+2}$ | ۰٫۰۴۱۳ |
| ۴ | $UO_2NO_3^+$ | ۰٫۳۰۳ |
| | UO_2^{+2} | ۷۱٫۸۸۸ |
| | $UO_2(OH)^+$ | ۳٫۳۹۹ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۱۹٫۶۷۹ |
| ۷ | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۱٫۶۶۴ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۰٫۰۵۷ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۰٫۸۸۴ |
| | $(UO_2)_2(OH)^{+2}$ | ۲٫۱۸۵ |
| ۸ | $UO_2NO_3^+$ | ۰٫۲۲۷ |
| | $UO_2CO_3(aq)$ | ۰٫۰۱۴ |
| | $UO_2(OH)^+$ | ۰٫۱۰۳ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۰٫۰۱۷ |
| ۸ | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۴۸٫۴۹۲ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۵۱٫۰۴۴ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۰٫۱۰۹ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۰٫۰۲۴ |
| ۸ | $UO_2(OH)_2^-$ | ۰٫۰۱۰ |
| | $UO_2(OH)_2^-$ | ۰٫۱۲۵ |
| | $UO_2CO_3(aq)$ | ۰٫۰۷۱ |
| | $UO_2(OH)^+$ | ۰٫۰۱۹ |
| ۸ | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۳۱٫۲۶۹ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۶۱٫۲۶۳ |
| | $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ | ۷٫۰۰۰ |
| | $UO_2(OH)_2^-$ | ۰٫۱۹۲ |
| ۸ | $UO_2(OH)_2^-$ | ۰٫۲۳۳ |
| | $UO_2CO_3(aq)$ | ۰٫۰۱۶ |



مراجع

- [1] Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing, IAEA, Vienna, (2004) 145.
- [2] A. Bassil, Industrial Extraction of Uranium Using Ammonium Carbonate and Membrane Separation, United States Patent, Andrew Bassil, (2014).
- [3] H.M.A. Rossiter, M.C. Graham, A.I. Schäfer, Impact of speciation on behaviour of uranium in a solar powered membrane system for treatment of brackish groundwater, *Sep. Purif. Technol.* **71** (2010) 89–96.
- [4] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Res.* **43** (2009) 2317-2348.
- [5] B. Van der Bruggena, M. Manttari, M. Nystrom, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Sep. Purif. Technol.* **63** (2008) 251-263.
- [6] F. Chang, W. Liu, X. Wang, Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As(III) rejection under various operational conditions, *Desalination* **334** (2014) 10–16
- [7] C.V. Gherasim, P. Mikulášek, Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination* **343** (2014) 67-74.
- [8] A.P. Kryvoruchko, L.Y. Yurlova, I.D. Atamanenko, B.Y. Kornilovich, Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water, *Desalination* **162** (2004) 229-236.
- [9] A. Favre-Reguillon, G. Lebuzeit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Res.* **42** (2008) 1160-1166.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش به شناسایی و بررسی تأثیر مهم ترین عامل در فرایند نانوفیلتراسیون به منظور جداسازی یون های اورانیم از محلول آبی پرداخته شد. برای این منظور از نرم افزار MINITAB استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که pH محلول یک پارامتر کلیدی در فرایند نانوفیلتراسیون است. این پارامتر مستقیماً بر روی مشخصات غشا (اندازه ی حفره های آن) و هم چنین نوع ترکیبات و گونه های اورانیم موجود در محلول اثر می گذارد، به نحوی که افزایش آن منجر به افزایش شدت جریان عبوری از غشا و هم چنین ضریب پس زنی غشا برای یون های اورانیم می شود. به نظر می رسد که با مطالعه ی دقیق تر فرایند نسبتاً جدید نانوفیلتراسیون، امکان استفاده از آن در بخش های مختلف چرخه ی سوخت هسته ای به منظور جداسازی و بازیابی اورانیم محلول در آب وجود دارد.

تشکر و قدردانی

این پروژه از طرف پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران حمایت مالی شده است. هم چنین نویسندگان از کلیه ی پرسنلی که در آزمایشگاه های تحقیقاتی جابراین حیان از کمک های خود دریغ نورزیده اند، کمال تشکر را دارند.

پی نوشت ها

1. Treatment
2. Dead-End
3. Membrane Module
4. Spiral Wound
5. Plate and Frame
6. Hollow Fiber
7. Tubular
8. Permeability
9. Permeate
10. Retentate
11. Retention or Rejection Coefficient
12. Steady State



- [10] A. Favre-Reguillon, G. Lebuzit, J. Foos, A. Guy, A. Sorin, M. Lemaire, M. Draye, Selective Rejection of Dissolved Uranium Carbonate from Seawater Using Cross-Flow Filtration Technology, *Sep. Sci. Technol.* **40** (2005) 623-631.
- [11] O. Raff, R.D. Wilken, Removal of dissolved uranium by nanofiltration, *Desalination* **122** (1999) 147-150.
- [12] A.P. Kryvoruchko, I.D. Atamanenko, The effect of dispersed materials on baromembrane treatment of uranium-containing waters, *Desalination* **204** (2007) 307-315.
- [13] J.D. Seader, E.J. Henley, D.K. Roper, Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, (2011) 821.
- [14] Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, IAEA, (2004) 27-44.
- [15] G. Artug, Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes, Cuvillier Verlag, Göttingen, (2007) 248.
- [16] S.K. Misra, A.K. Mahatele, S.C. Tripathi, A. Dakshinamoorthy, Studies on the simultaneous removal of dissolved DBP and TBP as well as uranyl ions from aqueous solutions by using Micellar-Enhanced Ultrafiltration Technique, *Hydrometallurgy* **96** (2009) 47-51.
- [17] S. Liu, Z. Li, C. Wang, A. Jiao, Enhancing both removal efficiency and permeate flux by potassium sodium tartrate (PST) in a nanofiltration process for the treatment of wastewater containing cadmium and zinc, *Sep. Purif. Technol.* **116** (2013) 131-136.
- [18] F. Bi, H. Zhao, L. Zhang, Q. Ye, H. Chen, C. Gao, Discussion on calculation of maximum water recovery in nanofiltration system, *Desalination* **332** (2014) 142-146.
- [19] E.A. Tsapiuk, Calculation of the product composition and the retention coefficient by pressure driven membrane separation of solutions containing one and two solutes, *J. Membr. Sci.* **124** (1997) 107-117.
- [20] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination* **315** (2013) 2-17.
- [21] G. Zakrzewska-Trznadel, Radioactive solutions treatment by hybrid complexation-UF/NF process, *J. Membr. Sci.* **225** (2003) 25-39.
- [22] A. Favre-Reguillon, G. Lebuzit, J. Foos, A. Guy, M. Draye, M. Lemaire, Selective Concentration of Uranium from Seawater by Nanofiltration, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 5900-5904.