

سنتر جاذب $C_{14}/Fe_3O_4@SiO_2$ و بررسی کارایی آن در حذف اورانیم از محلول های آبی و پساب واقعی با استفاده از ماده واسطه بنزامید

زهره اکبری جونوش^۱، مهدی فرزاد کیا^۲، سیمین ناصری^۳، حمیدرضا مهاجرانی^۴، علی اسرافیلی دیزجی^۵، لیلا کریمی تکانلو^۶

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) ۸۸۶۰۷۹۳۹ (۰۲۱) Mehdi_farzadkia@yahoo.com

۳- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۴- مدیر عامل شرکت پسمانداری هسته ای ایران، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

۵- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۶- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

(دریافت ۹۳/۵/۱۱ پذیرش ۹۳/۱۲/۲۰)

چکیده

امروزه موضوع جداسازی و حذف اورانیم از لحاظ مسائل محیط زیستی، بهداشتی و استراتژیکی اهمیت فراوانی یافته است. این عنصر دارای کاربرد مهم و پرسودی است که پژوهشگران را به سمت شناسایی روش های حذف اورانیم همراه با احیای آن کشانده است. در این پژوهش با سنتر جاذب $C_{14}/Fe_3O_4@SiO_2$ ، و با ایجاد کمپلکس اورانیم بنزامید سعی در حذف اورانیم بر روی جاذبی با قابلیت احیای مناسب شد. ابتدا جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتر و توسط ماده تری اتوکسی سیلان اصلاح شد. ویژگی های فیزیکی جاذب توسط آنالیز SEM و FTIR بررسی شد. سپس آزمایش هایی در زمینه تأثیر سرعت اختلاط، زمان، قدرت یونی و قابلیت استفاده مجدد جاذب انجام گرفت. در نهایت کارایی این جاذب در حذف اورانیم از پساب واقعی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز SEM و FTIR تأییدکننده سنتر و اصلاح موفق جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ بودند. اگرچه بر اساس آنالیز آماری، سرعت اختلاط و قدرت یونی همانند زمان عوامل مؤثر بر کارایی جاذب محسوب می شوند، اما تنها سبب افزایش ۵ درصد و کاهش ۱۷ درصد راندمان حذف همزمان با افزایش سرعت اختلاط تا ۲۵۰ و قدرت یونی تا ۱/۵ مولار شدند. بالاترین راندمان حذف اورانیم در پساب سنتتیک ۹۷ درصد بود که در پساب واقعی به ۴۹ درصد کاهش یافت. جاذب $C_{14}/SiO_2-Fe_3O_4$ با برخورداری از هسته مغناطیسی و سطحی مقاوم، علاوه بر جداسازی آسان و توانایی قابلیت استفاده مجدد بالا، دارای تأثیرپذیری اندک از تغییر سرعت اختلاط و قدرت یونی است و قابلیت بالایی در حذف اورانیم از پساب واقعی دارد.

واژه های کلیدی: اورانیم، نانو کامپوزیت $C_{14}/Fe_3O_4@SiO_2$ ، پساب، بنزامید

۱- مقدمه

در جنگ های خلیج فارس در معرض اورانیم فقیر شده موجود در سلاح های نظامی استفاده شده توسط ایالت متحده آمریکا بودند، از عوارضی که به طور کلی سندرم جنگ خلیج نامیده می شود مانند خستگی مزمن، دردهای عضلانی، بی خوابی، گیجی، بی هوشی رنج برده اند [۳]. پژوهشگران تأثیرات اورانیم را به دو دسته سرطانزا و غیرسرطانزا تقسیم بندی نموده اند که سبب آسیب برگشتناپذیر به کلیه و کبد، استخوان ها و سیستم اعصاب مرکزی می شود [۴ و ۵]. مضرات این عنصر به حدی است که سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱ در سال ۱۹۹۱ حد مجازی برابر صفر را به عنوان بالاترین غلظت اورانیم در آب آشامیدنی اعلام نمود که در سال های بعد این میزان به ۳۰ میکروگرم در لیتر افزایش یافت [۴]. در سال های اخیر موضوع جداسازی و حذف اورانیم به دلیل مسائل

اورانیم یک فلز سنگین رادیواکتیو است که به طور میانگین با غلظتی حدود ۳ میلی گرم در کیلوگرم در پوسته زمین حضور دارد [۱]. در گذشته، از این عنصر برای رنگ دار کردن ظروف لعابی استفاده می کردند. بعدها با پی بردن دانشمندان به خصوصیات رادیواکتیوی آن، اورانیم اهمیت ویژه ای در زمینه ساخت سوخت و سلاح هسته ای پیدا کرد، به گونه ای که امروزه تبدیل به یک ماده استراتژیک برای کشورها شده است [۲]. ایران نیز در دهه های اخیر با داشتن بزرگ ترین ذخایر معدن اورانیم در خاورمیانه، سعی در استحصال این ماده و کاربرد آن در زمینه صنعت هسته ای نموده است. به طور طبیعی بخش جدایی ناپذیر هر صنعت، زائدات باقیمانده از آن است؛ اما اهمیت بیش از پیش پسمان های به جا مانده از صنعت هسته ای، به خصوصیات خاص و البته خطرناک اورانیم بازمی گردد. بر اساس پژوهش های انجام شده، سربازانی که

¹ United States Environmental Protection Agency (USEPA)

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک^۶ آلمان خریداری شد. برای تنظیم pH از محلول ۰/۰۱ مولار سود و اسید کلریدریک استفاده شد. استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر اورانیم با حل مقدار مناسبی از اورانیل استات در آب مقطر دیونیزه شده به همراه ۱ میلی لیتر HNO_3 غلیظ تهیه شد. مشخصات جاذب پس از سنتز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ مدل هیتاچی^۸ S4160 ساخت ژاپن و FTIR^۹ مدل بروکر^{۱۰} ساخت آلمان مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اورانیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با مدل سینترا^{۱۱} ساخت کشور استرالیا و ICP با مدل پرکین‌المر اپتیما^{۱۲} ساخت کشور آمریکا مورد سنجش قرار گرفت.

۲-۲- سنتز نانوذرات $C_{14}/SiO_2-Fe_3O_4$

برای سنتز جاذب نانوسیلیس مغناطیسی در ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی سنتز شدند [۱۵]. سپس میزان ۲/۵ گرم از این جاذب همراه با ۱۵۰ میلی‌لیتر اتانول و ۴۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ در داخل بالن سه دهنه تحت اختلاط شدید و دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در طول هشت ساعت اختلاط محلول ترکیبی TEOS و اتانول به نسبت ۱:۱۰ و به حجم ۱۰۰ سی سی قطره‌قطره به محلول اضافه شد. پس از جداسازی جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ از سورفاکتانت به وسیله آهن‌ربا و چندین بار شستشوی آن با اتانول و آب مقطر، این جاذب در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای اصلاح جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ توسط ماده تری اتوکسی‌اکتیل‌سیلان ابتدا ۲ گرم از جاذب سنتز شده در مرحله قبل همراه با ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن به مدت ۱۰ دقیقه داخل التراسونیک قرار گرفت. سپس ۱۰ میلی‌لیتر پیریدین و ۲ میلی‌لیتر تری اتوکسی‌اکتیل‌سیلان به محلول مورد نظر تحت اختلاط شدید و با دمای اتاق اضافه شد [۱۱] و [۱۶]. بعد از سپری شدن ۱۰ ساعت این جاذب توسط آهن‌ربا از محلول جدا شد و برای رفع کامل ماده اصلاح‌گر باقیمانده در محلول، این جاذب چندین بار توسط اتانول و در نهایت آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

محیط‌زیستی و بهداشتی و محدود بودن مقادیر این عنصر در زمین و همچنین به دلیل مسائل استراتژیکی اهمیت فراوانی یافته است. پژوهشگران تاکنون تلاش‌های فراوانی در زمینه جداسازی و حذف اورانیم انجام داده‌اند. یکی از روش‌های حذف اورانیم از محیط که قابلیت استفاده مجدد از آن را ممکن می‌سازد، فرایند جذب است. به عبارتی دیگر با استفاده از جاذبی مناسب علاوه بر رفع آلودگی محیط از اورانیم، می‌توان اورانیم جذب‌شده بر روی جاذب را که عنصری با ارزش است احیا کرد و به چرخه سوخت بازگرداند و مانع از هدر رفت آن و ضررهای اقتصادی شد. جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ دارای هسته مغناطیسی و پوسته سیلیسی است. بر اساس پژوهش‌های صورت گرفته آهن به‌عنوان جاذب اورانیم شناخته شده است [۶]. همچنین هسته مغناطیسی این جاذب سبب جداسازی آسان این نانوذرات از محلول، با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی می‌شود که این امر سبب حذف هزینه‌های هنگفت فیلتراسیون و سانتریفیوژسازی می‌شود [۷]. پوسته سیلیسی این جاذب نیز نقش مهمی در حفاظت از هسته مغناطیسی ایفا می‌کند [۸]. اما این پوسته سیلیسی سطحی هیدروفیلیک دارد که به‌وسیله پیوند هیدروژنی تمایل به چسبیدن به هم را دارند که این امر سبب کاهش کارایی جاذب می‌شود [۹ و ۱۰]. پژوهشگران برای رفع این مشکل و بهره‌بردن از ویژگی‌های منحصر به فرد این جاذب از عامل‌های جفت‌کننده^۱ برای اصلاح سطح آن استفاده کرده‌اند [۱۰]. به‌عنوان مثال آهن‌گران از ماده‌ی وینیل تری اتوکسی سیلان^۲، شی از کلرو دی متیل-ان-اکتا دسیل سیلان^۳ و وانگ از ماده‌ی آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان^۴ برای اصلاح سطح جاذب سیلیس مغناطیسی استفاده نموده‌اند [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. بر اساس پژوهش‌های قبلی صورت گرفته، پژوهشگران به این نتیجه رسیده‌اند که ماده‌ی دارای عامل N-CS-NH-CO-Ph توانایی برقراری کمپلکس با عناصر واسطه را دارد [۱۳]. همچنین در سال ۲۰۰۴، ونگ کیتسان و همکاران از بنزامید با فرمول شیمیایی C_7H_7ON به عنوان لیگاندی برای حذف اورانیم استفاده کرده‌اند [۱۴].

در این پژوهش از ماده تری اتوکسی اکتیل سیلان^۵ برای اصلاح سطح جاذب و همچنین ماده بنزامید به‌عنوان ماده زمینه‌ای برای افزایش ظرفیت جذب اورانیم استفاده شد.

⁶ Merck

⁷ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁸ Hitachi

⁹ Fourier Transform Infrared (FTIR)

¹⁰ Bruker Vector 22

¹¹ Cintra 6

¹² Perkinelmer Optima7300Dr

¹ Coupling Agent

² Vinyltriethoxysilane

³ Chlorodimethyl-n-Octadecylsilane

⁴ Aminopropyl Trimethoxysilane

⁵ Triethoxyoctylsilane

۲-۳- انجام آزمایش‌ها

برای بررسی کارایی جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ اصلاح شده در حذف اورانیم از محلول‌های آبی به کمک بنزامید، آزمایش‌هایی در زمینه بررسی تأثیر سرعت اختلاط، زمان، قدرت یونی و قابلیت استفاده مجدد به صورت یک فاکتور در زمان طراحی شد. کلیه آزمایش‌ها در ارلن ۱۰۰ به حجم ۵۰ سی سی با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر اورانیم و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بنزامید به صورت ناپیوسته انجام گرفت. با توجه به اینکه در پژوهش‌های انجام گرفته توسط سایر پژوهشگران، در بیشتر موارد pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه معرفی شده است [۱۷، ۱۸ و ۱۹]، در این پژوهش نیز pH محلول توسط pH متر بر روی ۶ تنظیم شد، سپس میزان معینی از جاذب به آن اضافه شد و داخل شیکر با دور مورد نظر و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از طی شدن مدت زمان مورد نیاز، نانوذرات توسط آهن‌ریا از محلول جدا شدند و غلظت نهایی اورانیم پس از تغلیظ ۲۰ سی سی از نمونه، توسط روش اسپکتروفتومتر به وسیله ایجاد کمپلکس رنگی با ماده آرسنازو III در طول موج ۶۶۵ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. برای محاسبه راندمان حذف اورانیم از رابطه ۱ استفاده شد. لازم به ذکر است انجام کلیه آزمایش‌ها با سه بار تکرار بوده است.

$$\text{sorption \%} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه

C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت تعادلی است.

۲-۴- بررسی تأثیر سرعت اختلاط

برای بررسی تأثیر سرعت اختلاط، محلول‌هایی حاوی ۵ میلی‌گرم در لیتر اورانیم و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بنزامید تهیه شد. pH و قدرت یونی آنها به ترتیب بر روی ۶ و ۰/۰۱ مولار تنظیم شد. سپس میزان ۰/۱ گرم از جاذب به محلول‌ها اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به ترتیب در دوره‌های مختلف ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ قرار گرفت.

۲-۵- بررسی تأثیر زمان

محلولی با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر اورانیم و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بنزامید با pH و قدرت یونی به ترتیب ۶ و ۰/۰۱ مولار تهیه شد. سپس میزان ۰/۱ گرم از جاذب به آن اضافه شد و ظرف حاوی آن به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه در داخل شیکر با دمای ۳۰ درجه سلسیوس و دور ۲۵۰ قرار گرفت.

۲-۶- بررسی تأثیر قدرت یونی

محلول‌هایی حاوی ۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اورانیم و بنزامید پس از تنظیم pH، با اضافه ساختن مقادیری معین از NaCl با قدرت یونی‌های مختلف ۰/۰۱ مولار تا ۱/۵ مولار تهیه شد. سپس در تماس با ۰/۱ گرم از جاذب در داخل شیکر با دمای ۳۰ درجه سلسیوس و دور ۲۵۰ و زمان بهینه قرار گرفت.

۲-۷- بررسی قابلیت استفاده مجدد

برای بررسی قابلیت استفاده مجدد جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ اصلاح شده، از این جاذب ۵ مرتبه برای انجام فرایند جذب اورانیم استفاده شد. پس از هر بار استفاده، جاذب درون ۵۰ سی سی محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار ریخته شد و به مدت ۲ ساعت در حالت اختلاط قرار گرفت. پس از آن جاذب به وسیله آهن‌ریا از محلول جدا شد، توسط آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره از آن در فرایند جذب اورانیم استفاده شد.

۲-۸- انجام آزمایش بر روی پساب معدن اورانیم گچین

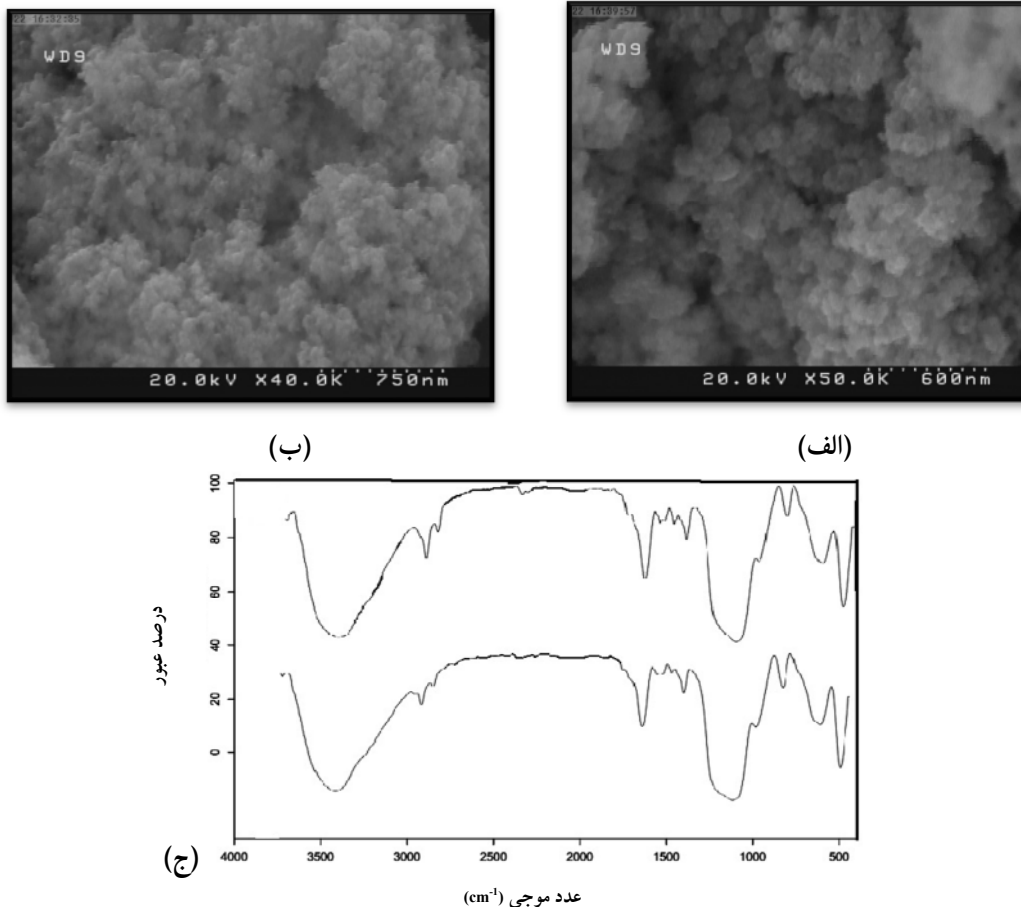
بندرعباس

pH پساب معدن اورانیم گچین بندرعباس به شدت اسیدی است، به همین دلیل برای رساندن pH آن به ۶، مقدار مناسبی سود به پساب اضافه شد. سپس فرصتی ۲۴ ساعته برای ته نشینی رسوبات شکل گرفته داده شد. پس از این زمان در دو ارلن میزان ۵۰ میلی‌لیتر از این پساب ریخته شد و در یک ارلن علاوه بر ۰/۱ گرم جاذب، ۲/۵ سی سی بنزامید هم اضافه شد. ظروف حاوی پساب و جاذب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس داخل شیکر با دور ۲۵۰ و با مدت زمان بهینه قرار گرفتند. پس از جداسازی جاذب با استفاده از آهن‌ریا، غلظت اورانیم توسط ICP مورد سنجش قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات فیزیکی جاذب

شکل ۱ نشان‌دهنده تصاویر آنالیز SEM جاذب نانو سیلیس مغناطیسی قبل و بعد از اصلاح و همچنین نشان‌دهنده تصویری از آنالیز FTIR این جاذب قبل و بعد از اصلاح با ماده تری توکسی اکتیل سیلان است. از مقایسه سایز، شکل و رنگ نانوذرات به نمایش درآمده در تصاویر SEM به دست آمده از جاذب قبل و بعد از اصلاح به خوبی می‌توان متوجه رخ دادن تغییراتی در ساختار فیزیکی این جاذب پس از اصلاح شد. در هر دو تصویر مشخص است که نانوذرات شکل گرفته ساختاری کروی دارند. سایز نانوذرات قبل از اصلاح ۳۰ تا ۶۰ نانومتر است که پس از آن این



شکل ۱- الف- تصویر SEM جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ قبل از اصلاح؛ ب- پس از اصلاح؛ ج- تصویر آنالیز FTIR جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ قبل و بعد از اصلاح

به 250 دور در دقیقه، راندمان حذف از 80 به 85 درصد رسید. به طور کلی با افزایش سرعت اختلاط به دلیل کاهش ضخامت لایه مرزی اطراف جاذب، میزان ماده جذب شونده بیشتری بر روی سطح جاذب انتقال پیدا می‌کند و راندمان حذف افزایش می‌یابد [۲۴] و p value برابر 0.036 پارامتری تأثیرگذار بر فرایند جذب اورانیم است؛ اما همان‌طور که ذکر شد در جاذب $C_{14}/SiO_2-Fe_3O_4$ افزایش سرعت اختلاط تنها سبب افزایش 5 درصدی راندمان حذف اورانیم شده است. این در حالی است که پارامتر سرعت اختلاط به‌عنوان عاملی تأثیرگذار بر فرایند جذب و مصرف انرژی شناخته شده است. دلیل عدم تأثیر قابل توجه افزایش سرعت اختلاط بر راندمان حذف اورانیم در این جاذب را می‌توان به ساختار و خصوصیات فیزیکی آن مرتبط دانست. اصلاح سطح جاذب نانوسیلیس مغناطیسی با ماده تری اتوکسی سیلان با ساختار شیمیایی $C_{14}H_{32}O_3Si$ علاوه بر این که سبب افزایش مقاومت جاذب می‌شود، سبب کاهش چگالی این جاذب نیز می‌شود.

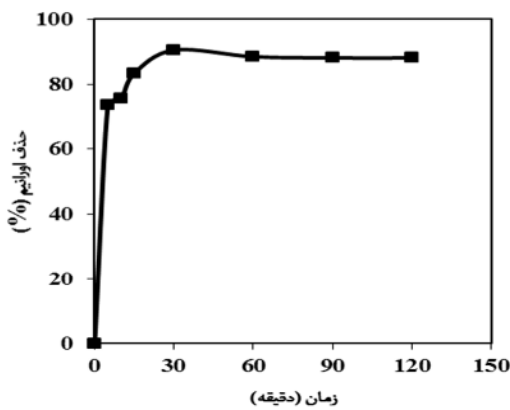
سایز به 46 تا 66 نانومتر افزایش یافته است. همچنین پس از اصلاح بافت جاذب پرترو و روشن‌تر شده است. شکل ۱-ج نشان‌دهنده تصویر آنالیز FTIR این جاذب قبل (طیف پایین) و بعد (طیف بالایی) از اصلاح است. همان‌طور که مشهود است این دو طیف به جز در طول موج 2914 نانومتر در بقیه طیف کاملاً شبیه یکدیگرند. علت بیشتر بودن میزان جذب در این طول موج به نشسته شدن ماده تری اتوکسی اکتیل سیلان بر روی جاذب بر می‌گردد [۱۱]. همچنین طیف به‌دست آمده از این آنالیز تأییدکننده مغناطیسی شدن این جاذب است. یکی از قابل استنادترین پیک‌ها برای اثبات مغناطیسی شدن پیک موجود در طول موج 580 نانومتر است که مربوط به جذب $Fe-O-Fe$ است [۲۳].

۳-۲- بررسی تأثیر سرعت اختلاط

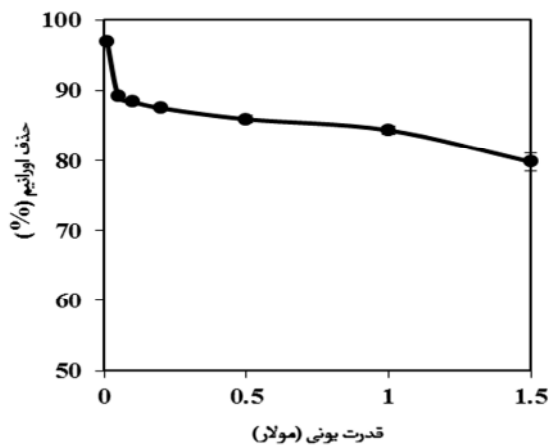
میزان تأثیر سرعت اختلاط بر فرایند جذب اورانیم بر روی جاذب $C_{14}/SiO_2@Fe_3O_4$ در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل نیز مشخص است با افزایش سرعت اختلاط از 100

۳-۴- بررسی قدرت یونی

نمودار تأثیر افزایش قدرت یونی بر فرایند جذب در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل نیز مشخص است، به‌طور کلی با افزایش قدرت یونی از ۰/۱ به ۱/۵ مولار راندمان حذف اورانیم از ۹۷ به ۷۹/۸ درصد کاهش یافته است. با افزایش قدرت یونی، یون‌های سدیم به‌عنوان یون رقابتی با ماده جذب‌شونده در فرایند جذب عمل می‌کنند و همین عامل سبب کاهش راندمان حذف ماده جذب‌شونده می‌شود [۲۸]. $pvalue$ به‌دست آمده از این داده‌ها نیز با داشتن مقداری برابر $10^{-6} \times 7/02$ نشان‌دهنده تأثیر افزایش قدرت یونی بر فرایند جذب اورانیم بر روی این جاذب است؛ اما نکته مهم و قابل توجه در استفاده از جاذب‌ها میزان کاهش راندمان حذف آنها در حضور سایر یون‌های رقابتی است. در



شکل ۳- نمودار تأثیر زمان بر راندمان حذف اورانیم ($pH=6$ ، غلظت اورانیم ۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت بنزامید ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۱ مولار، دور همزن ۲۵۰)

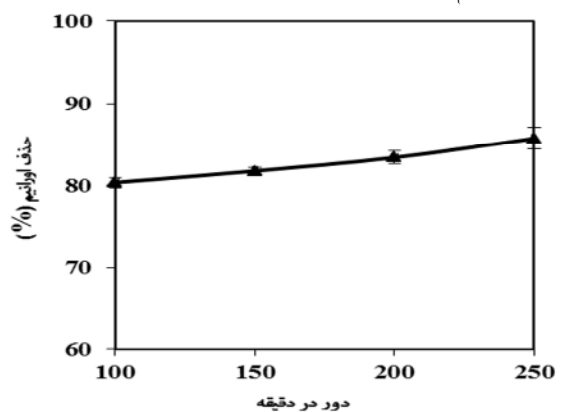


شکل ۴- نمودار تأثیر قدرت یونی بر راندمان حذف اورانیم ($pH=6$ ، غلظت اورانیم ۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت بنزامید ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰ درجه سلسیوس، دور همزن ۲۵۰، زمان ۳۰ دقیقه)

که این امر عاملی است برای عدم تأثیر زیاد افزایش سرعت اختلاط بر راندمان حذف زیرا با داشتن چگالی نزدیک به آب، این نانوذرات قابلیت ته‌نشینی خود را از دست می‌دهند و در محلول شناور باقی می‌مانند و به‌طور طبیعی در معرض مواد جذب‌شونده (اورانیم) قرار می‌گیرند.

۳-۳- بررسی تأثیر زمان

همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است با افزایش زمان تا دقیقه ۳۰، راندمان حذف تا میزان ۹۰/۵ درصد افزایش یافته است که این افزایش در ۵ دقیقه ابتدایی با شیب تند برابر ۷۳/۶ درصد و از ۵ تا ۳۰ دقیقه با شیب ملایم رخ داده است. از دقیقه ۳۰ به بعد نیز هیچ‌گونه افزایشی در راندمان حذف رخ نداده است. این موضوع نشان‌دهنده سریع بودن فرایند جذب اورانیم است، زیرا در ۵ دقیقه اول مقدار قابل توجهی از اورانیم به دلیل وجود مقادیر کافی سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب قرار می‌گیرند [۲۶]. پس از ۳۰ دقیقه، سایت‌های فعال جذب توسط اورانیم موجود در محیط اشغال می‌شوند و فرایند جذب به تعادل می‌رسد [۲۷]. کوتاه بودن این زمان از لحاظ اقتصادی بر فرایند مدیریت یک سیستم تصفیه بسیار تأثیرگذار است. هر چه این زمان کوتاه‌تر باشد، هزینه‌های مرتبط با آن نیز کاهش می‌یابد. در پژوهشی که آنیرودان و همکاران بر حذف اورانیم انجام دادند، زمان تماس سه ساعت به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد [۲۷]. در پژوهش ملاح و همکاران نیز زمان لازم برای انجام فرایند ۲۴۰ دقیقه اعلام شد [۲۱]. کاهش زمان تماس به ۳۰ دقیقه به معنی به‌کارگیری تنها ۳۰ دقیقه همزن و به‌دنبال آن مصرف برق و انرژی کمتر است. $pvalue$ به‌دست آمده از آنالیز آماری داده‌ها برابر $10^{-9} \times 3/2$ ، تأییدکننده تأثیر زمان بر فرایند جذب اورانیم بر روی این جاذب است.



شکل ۲- نمودار تأثیر سرعت اختلاط بر راندمان حذف اورانیم ($pH=6$ ، غلظت اورانیم ۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت بنزامید ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۱ مولار، زمان ۲ ساعت)

قابل ذکر است که این نتایج در پی تنها دو ساعت عملیات احیا است و این امکان وجود دارد که هنوز سایت‌های جذب به‌طور کامل خالی نشده باشند که نتیجه‌گیری در این مورد نیاز به پژوهش‌های بیشتری دارد.

۳-۶- انجام آزمایش بر روی پساب معدن اورانیم گچین بندرعباس

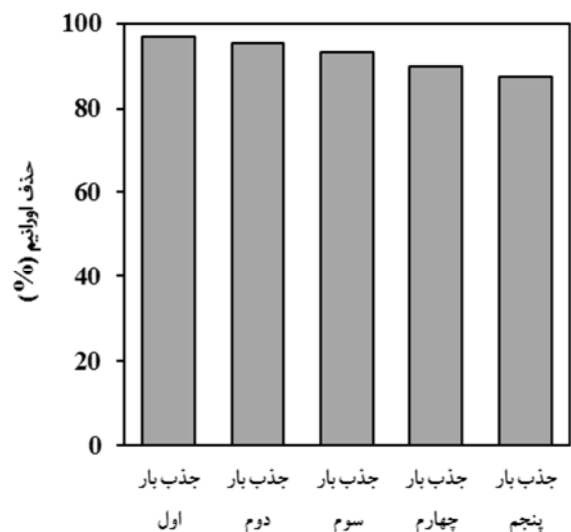
شکل ۶ نشان‌دهنده راندمان حذف اورانیم توسط فرایند ته‌نشینی و فرایند جذب اورانیم با استفاده از جاذب $C_{14}/SiO_2-Fe_3O_4$ همراه با بنزامید و بدون بنزامید است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، با انجام فرایند ته‌نشینی، ۹۲ درصد از ۳۰ میلی‌گرم در لیتر اورانیم حذف شده است و به ۲/۲۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است. پس از انجام فرایند جذب بدون بنزامید، ۴۶ درصد میزان باقیمانده اورانیم از مرحله ته‌نشینی حذف شده است که در حضور بنزامید میزان حذف اورانیم به ۴۹ درصد افزایش یافته است. علت کاهش راندمان حذف اورانیم از ۹۷ درصد در پساب سنتتیک به ۴۹ درصد در پساب واقعی را می‌توان به حضور سایر عناصر و فلزات سنگین در پساب واقعی مرتبط دانست که غلظت بسیاری از عناصر حاضر در این پساب بسیار بالاتر از غلظت اورانیم است. برای مثال در این پساب سدیم، منیزیم، کلسیم به ترتیب با غلظتی حدود ۲۲۹۳/۶۳، ۴۳۵۸/۶۷ و ۴۶۲/۶۱۷ میلی‌گرم در لیتر، همراه با سایر فلزات سنگین مانند کادمیم و سرب با غلظت‌های پایین حضور دارند. این عناصر می‌توانند عامل رقابتی با اورانیم شوند و سایت‌های فعال جذب را سریع‌تر از اورانیم اشغال سازند و از این طریق سبب کاهش جذب اورانیم بر روی سطح نانوکامپوزیت سیلیس مغناطیسی شوند. در پژوهشی که یوسان در سال ۲۰۱۱ بر روی حذف اورانیم توسط جاذب $\alpha-FeOOH$ انجام داد، پس از انجام فرایند جذب بر روی محلولی با ماتریکسی مشابه فاضلاب معدن اورانیم اعلام کرد که درصد حذف اورانیم در این ماتریکس و pH برابر ۴ توسط این جاذب، ۴۰ درصد است [۳۰].

دیکسون و همکاران اعلام داشته‌اند که نانو آهن صفر توانایی کاهش اورانیم موجود در فاضلاب حاوی این عنصر به ۱/۵ درصد غلظت اولیه آن در یک ساعت اولیه در شرایط هوایی و بی‌هوایی را داراست [۳۱]. این نتایج نشان می‌دهد که جاذب سیلیس مغناطیسی اصلاح شده نسبت به سایر جاذب‌ها قابلیت قابل قبولی در حذف اورانیم از پساب واقعی دارد که با استفاده از این جاذب در مراحل انتهایی تصفیه پساب به‌عنوان تصفیه پیشرفته می‌توان به حذف قابل قبولی از اورانیم دست یافت. همان‌طور که ذکر شد، راندمان حذف اورانیم از ۴۶ درصد بدون حضور بنزامید به ۴۹

پژوهشی که تیان و همکاران بر روی حذف اورانیم توسط مزوپوروس کربن CMK-5 انجام دادند، مشخص شد که میزان جذب با افزایش قدرت یونی به ۱ مولار به‌میزان ۲۵ درصد کاهش می‌یابد [۲۹]. در پژوهش دیگری که هان و همکاران انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت مس به‌عنوان یون رقابتی از صفر به ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان ظرفیت جذب اورانیم توسط جاذب ژئولیت پوشیده شده با اکسید منگنز دچار کاهش ۵۱ درصدی می‌شود [۱۹]. این در حالی است که جاذب $C_{14}/SiO_2-Fe_3O_4$ در غلظت ۱/۵ مولار NaCl با کاهش ۱۷ درصدی راندمان حذف روبه‌رو می‌شود.

۳-۵- بررسی قابلیت استفاده مجدد

بر اساس نتایج به‌دست آمده در شکل ۵، با افزایش تعداد دفعات استفاده مجدد از این جاذب، راندمان حذف اورانیم توسط این جاذب از میزان ۹۷ درصد در مرتبه اول به ۸۷ درصد در استفاده مجدد مرتبه پنجم رسیده است. در فرایند جذب به‌ویژه اگر آلاینده، عنصری ارزشمند باشد، مسئله احیای جاذب اهمیت بیشتری می‌یابد. به‌عبارت دیگر پس از احیای جاذب هم از عنصر جذب‌شده بر روی جاذب و هم از جاذب بار دیگر در فرایند جذب استفاده می‌شود؛ این مسئله از لحاظ اقتصادی بسیار حائز اهمیت است. در جاذب $C_{14}/SiO_2-Fe_3O_4$ پس از چهار بار احیا و پنج بار استفاده مجدد در شرایط ذکر شده در متن، از آن در فرایند جذب اورانیم، راندمان حذف تنها ۱۰ درصد کاهش یافته است. البته



شکل ۵- نمودار قابلیت استفاده مجدد (pH=۶، غلظت اورانیم ۵ میلی‌گرم در لیتر، غلظت بنزامید ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۱ مولار، دور همزن ۲۵۰، زمان ۳۰ دقیقه)

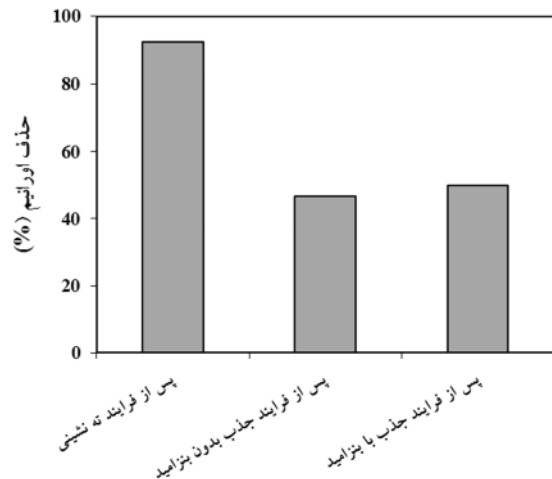
۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج، جاذب $SiO_2@Fe_3O_4$ که با موفقیت سنتز و توسط ماده تری توکسی اکتیل سیلان اصلاح شد، به دلیل عدم نیاز به اختلاط شدید در طول فرایند جذب، تأثیرپذیری کمتر در حضور یون رقابتی نسبت به سایر جاذب‌ها، سریع بودن فرایند جذب، قابلیت استفاده مجدد بالا و همچنین راندمان بالای ۹۷ درصد در پساب سنتتیک و ۴۹ درصد در پساب واقعی دارای کارایی موفقی در حذف اورانیم از محلول‌های آبی و پساب واقعی در مدت زمان کوتاه است. به نظر می‌رسد اظهار نظر درباره تأثیر بنزامید در حذف اورانیم از پساب واقعی نیازمند آزمایش‌های بیشتری است. نشانند بنزامید بر روی جاذب و یا استفاده از بنزامید به صورت محلول با غلظت‌های مختلف می‌تواند تکمیل‌کننده آزمایش‌ها باشد.

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "مقایسه کارایی جاذب‌های نانوکامپوزیت کربن و سیلیس مغناطیسی اصلاح شده در حذف اورانیم (VI) از فاضلاب در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۲ و کد ۳۴۹۹/۲۴۰ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی دانشگاه تهران و شرکت صنعت هسته‌ای پسمانداری سازمان انرژی اتمی ایران اجرا شده است. به این وسیله صمیمانه از همکاری مسئولان مربوطه قدردانی می‌شود.

درصد در حضور بنزامید افزایش یافته است، شاید بتوان دلیل افزایش تنها ۳ درصد راندمان حذف اورانیم در حضور بنزامید را به نحوه استفاده از آن به صورت محلول (عدم نشانند آن بر روی جاذب) و از همه مهم‌تر وجود سایر عناصر واسطه در پساب معدن اورانیم دانست زیرا بنزامید به دلیل ساختار شیمیایی خود به‌طور کلی توانایی ایجاد کمپلکس با سایر عناصر واسطه را نیز دارا است [۳۲].



شکل ۶- نتایج آزمایش بر روی پساب واقعی (pH=۶، دز جاذب ۰/۱ گرم، دما ۳۰ درجه سلسیوس، دور همزن ۲۵۰، زمان ۳۰ دقیقه)

۶- مراجع

1. Favre-Réguillon, A., Lebusit, G., Murat, D., Foos, J., Mansour, C., and Draye, M. (2008). "Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration." *J. of Water Research*, 42 (4-5), 1160-1166.
2. Ozay, O., Ekici, S., Aktas, N., and Sahiner, N. (2011). "P (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of and Th 4+ from aqueous environments." *J. of Environmental Management*, 92(12), 3121-3129.
3. Domingo, J. L. (2001). "Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: A review." *J. of Reproductive Toxicology*, 15(6), 603-609.
4. Shuibo, X., Chun, Z., Xinghuo, Z., Jing, Y., Xiaojian, Z., and Jingsong, W. (2009). "Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite." *J. of Environmental Radioactivity*, 100(2), 162-166.
5. Zong, P., Wang, S., Zhao, Y., Wang, H., Pan, H., and He, C. (2013). "Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions." *J. of Chemical Engineering*, 220(0), 45-52.
6. Crane, R. A., Dickinson, M., Popescu, I. C., and Scott, T. B. (2011). "Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water." *J. of Water Research*, 45(9), 2931-2942.
7. Tang, S. C. N., and Lo, I. M. C. (2013). "Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications." *Water Research*, 47(0), 2613-2632.

8. Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y., and Jiang, G. (2008). "Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples." *J. of Chromatography A*, 1188(2), 140-147.
9. Gao, M., Li, W., Dong, J., Zhang, Z., and Yang, B. (2011). "Synthesis and characterization of superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ core-shell composite nanoparticles." *World J. of Condensed Matter Physics*, 1, 49.
10. Ahangaran, F., Hassanzadeh, A., and Nouri, S. (2013). "Surface modification of $Fe_3O_4@SiO_2$ microsphere by silane coupling agent." *International Nano Letters*, 3(1), 1-5.
11. Sha, Y., Deng, C., and Liu, B. (2008). "Development of C_{18} -functionalized magnetic silica nanoparticles as sample preparation technique for the determination of ergosterol in cigarettes by microwave-assisted derivatization and gas chromatography/mass spectrometry." *J. of Chromatography A*, 1198(0), 27-33.
12. Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., and Zhu, D. (2010). "Amino-functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal." *J. of Colloid and Interface Science*, 349(1), 293-299.
13. Zhao, Y., Liu, C., Feng, M., Chen, Z., Li, S., Tian, G., Wang, L., Huang, J., and Li, S. (2010). "Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon." *J. of Hazardous Materials*, 176(1-3), 119-124.
14. Venkatesan, K., Sukumaran, V., Antony, M., and Vasudeva Rao, P. (2004). "Extraction of uranium by amine, amide and benzamide grafted covalently on silica gel." *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260(3), 443-450.
15. Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., and Deng, X. (2012). "Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties." *Procedia Engineering*, 27(0), 632-637.
16. Yu, P., Wang, Q., Zhang, X., Zhang, X., Shen, S., and Wang, Y. (2010). "Development of superparamagnetic high-magnetization C_{18} -functionalized magnetic silica nanoparticles as sorbents for enrichment and determination of methylprednisolone in rat plasma by high performance liquid chromatography." *Analytica Chimica Acta*, 678(1), 50-55.
17. Camacho, L. M., Deng, S., and Parra, R. R. (2010). "Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration." *J. of Hazardous Materials*, 175(1-3), 393-398.
18. Zhang, X., Jiao, C., Wang, J., Liu, Q., Li, R., Yang, P., and Zhang, M. (2012). "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Schiff base: Kinetic and thermodynamic investigation." *Chemical Engineering*, 198-199(0), 412-419.
19. Han, R., Zou, W., Wang, Y., and Zhu, L. (2007). "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: Discussion of adsorption isotherms and pH effect." *J. of Environmental Radioactivity*, 93(3), 127-143.
20. Sadeghi, S., and Sheikhzadeh, E. (2009). "Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples." *J. of Hazardous Materials*, 163(2-3), 861-868.

21. Mellah, A., Chegrouche, S., and Barkat, M. (2006). "The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations." *J. of Colloid and Interface Science*, 296(2), 434-441.
22. Majdan, M., Pikus, S., Gajowiak, A., Sternik, D., and Zięba, E. (2010). "Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide." *J. of Hazardous Materials*, 184(1-3), 662-670.
23. Jiang, H.-M., Yan, Z.-P., Zhao, Y., Hu, X., and Lian, H.-Z. (2012). "Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry." *Talanta*, 94(0), 251-256.
24. Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., and Karatas, M. (2007). "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 141(1), 77-85.
25. Veena Devi, B., Jahagirdar, A.A., and Zulfiqar Ahmed, M.N. (2012). "Adsorption of chromium on activated carbon prepared from coconut shell." *International J. of Engineering Research and Applications*, 2(5), 364-370.
26. Tan, Y., Chen, M., and Hao, Y. (2012). "High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles." *Chemical Engineering*, 191 (0), 104-111.
27. Anirudhan, T. S., Divya, L., and Suchithra, P. S. (2009). "Kinetic and equilibrium characterization of uranium(VI) adsorption onto carboxylate-functionalized poly(hydroxyethylmethacrylate)-grafted lignocellulosics." *J. of Environmental Management*, 90(1), 549-560.
28. Cao, J., Lam, K., Dawson, R., Liu, W., and Tao, S. (2004). "The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu²⁺ by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong." *Chemosphere*, 54(4), 507-514.
29. Tian, G., Geng, J., Jin, Y., Wang, C., Li, S., Chen, Z., Wang, H., Zhao, Y., and Li, S. (2011). "Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5." *J. of Hazardous Materials*, 190(1-3), 442-450.
30. Yusan, S., and Erenturk, S. (2011). "Sorption behaviors of uranium (VI) ions on α-FeOOH." *Desalination*, 269(1-3), 58-66.
31. Dickinson, M., and Scott, T. B. (2010). "The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent." *J. of Hazardous Materials*, 178(1-3), 171-179.
32. Merdivan, M., Seyhan, S., and Gok, C. (2006). "Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium (VI)." *Microchimica Acta*, 154(1-2), 109-114.