

Experimental study of uranium adsorption from solid waste solution of the Monel reactor using the Amberlite IRA- 910 resin in the ion exchange process

Akram Rahmati¹, *Ahad Ghaemi², Alireza Hemmati³

1. M.Sc., Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran.
2. Associate Professor, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
3. Assistant Professor, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Citation: Rahmati A, Ghaemi A, Hemmati A. Experimental study of uranium adsorption from solid waste solution of the Monel reactor by using the Amberlite IRA- 910 resin in the ion exchange process. Metallurgical Engineering 2021; 23(4): 296-318 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.130279.1291>

 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.130279.1291>

ABSTRACT

The extraction of uranium from a solid waste by using the resin ion exchange process is the subject of this study. For this purpose, the solid waste of the fluorination reactor was selected. In order to uranium recovery from this solid waste, sulfuric acid was used as a solvent and IRA-910 amberlite resin was used for adsorption by ion exchange process. The results showed that uranium was adsorbed by this resin with 80-90 % efficiency. The optimum mass of resin for adsorption from sulfuric acid medium with initial concentrations of 180, 270 and 450 mg / l uranium were 0.15, 0.3 and 0.5 g, respectively. The effect of uranium initial concentration, contact time and temperature on adsorption was investigated. The optimum contact time was 2 hours. The thermodynamic parameters of enthalpy change, entropy, and Gibbs energy change for the initial uranium concentration of 370 mg / l were calculated and it was determined that this process is endothermic. Experimental data for the initial uranium concentration of 185 mg / l and the sulfuric acid concentration of 0.09 and 0.02 M are in excellent agreement with the Freundlich isotherm absorption. The kinetic parameters of uranium uptake on IRA-910 for Lagergren and pseudo second order adsorption kinetics were calculated.

Keywords: uranium, waste, resin, adsorption, Amberlite IRA- 910.

Received: 3 July 2020

Accepted: 14 June 2021

■ ■

* *Corresponding Author:*

Ahad Ghaemi, PhD

Address: School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 77240496

E-mail: aghaemi@iust.ac.ir

مطالعه تجربی جذب اورانیوم از پسماند جامد راکتور مونل با استفاده از رزین آمبرلایت IRA-910 در فرآیند تبادل یون

اکرم رحمتی^۱، احد قائمی^۲، علیرضا همتی^۳

۱- کارشناسی ارشد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.
 ۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
 ۳- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

هدف از این تحقیق مطالعه و بررسی استخراج اورانیوم از یک پسماند جامد با استفاده از فرآیند تبادل یون توسط رزین می‌باشد. بدین منظور پسماند جامد راکتور فلوریناسیون انتخاب گردید. جهت بازیابی اورانیوم از پسماند جامد از اسیدسولفوریک به‌عنوان حلال و سپس رزین آمبرلایت IRA-910 جهت جذب نهایی در فرآیند تبادل یون استفاده گردید. نتایج نشان داد که اورانیوم با بازدهی ۸۰ تا ۹۰ درصد توسط این رزین جذب گردید. جرم بهینه رزین برای جذب از محیط اسیدسولفوریک با غلظت‌های اولیه اورانیوم ۱۸۰، ۲۷۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، به ترتیب ۰/۱۵، ۰/۳ و ۰/۵ گرم به‌دست آمد. اثر غلظت اولیه اورانیوم، زمان تماس و دما بر جذب مورد بررسی قرار گرفت. زمان تماس بهینه ۲ ساعت به‌دست آمد. پارامترهای ترمودینامیکی تغییر آنتالپی، انتروپی و تغییر انرژی گیبس، برای غلظت اولیه اورانیوم ۳۷۰ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه گردید. داده‌های تجربی برای غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت اسیدسولفوریک ۰/۰۹ و ۰/۰۲ مولار تطابق بسیار خوبی با ایزوترم جذب فروندلیچ دارند. پارامترهای سینتیکی جذب اورانیوم از محلول پسماند لیچ شده بر روی رزین IRA-910 برای سینتیک جذب لاگرانژ و نیز سینتیک شبه درجه دو محاسبه گردید.

واژه‌های کلیدی: اورانیوم، پسماند، رزین، جذب، آمبرلایت IRA-910.

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۱۳ | پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۲۴

۱. مقدمه

شده است. البته در صورت جامد بودن پسماند، ابتدا باید این پسماند را در اسید مناسب حل نمود. معمولاً یون اورانیوم در محلول اسیدهای قوی مانند اسیدنیتریک، اسیدسولفوریک و اسیدسولفوریک به اورانیوم ۶ ظرفیتی تبدیل می‌شود. در حال حاضر روش تبادل یونی مشهورترین روش اقتصادی جهت بازیابی اورانیوم از محیط اسیدی حاوی اورانیوم با غلظت پایین می‌باشد که از سال ۱۹۵۰ به‌کار برده شده است. رزین‌ها بر حسب گروه عامل متصل به پایه پلیمری رزین به چهار دسته رزین‌های کاتیونی قوی^۱، رزین‌های کاتیونی ضعیف^۲، رزین‌های آنیونی قوی^۳، رزین‌های آنیونی ضعیف^۴ تقسیم می‌شوند. به‌طور کلی معمولاً رزین‌های نوع قوی

اورانیوم یکی از عناصر بسیار ارزشمند بوده که در مراحل مختلف فرآیندهای هسته‌ای، مقداری از آن وارد پسماندهای فرآیند می‌گردد. با توجه به منابع محدود اورانیوم، لازم است این عنصر از پسماندها جدا شده و به چرخه مصرف بازگردانده شود. در واقع بازیافت اورانیوم موجود در پسماند هم از نقطه نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. یکی از پسماندهای مهم ایجاد شده در چرخه سوخت هسته‌ای ایران، پودر جامد سبز رنگ به‌وجود آمده در راکتور فلوریناسیون تترافلورید اورانیوم در کارخانه‌های فرآوری اورانیوم می‌باشد [۱-۳].

برای استخراج اورانیوم از پسماند، روش‌های مختلفی از جمله استخراج با حلال، مبادله یونی، اسمز معکوس، رسوب شیمیایی، جذب شیمیایی و جذب سطحی پیشنهاد

1. AC (Strong acidis Cation)
2. WAC (Weak acidis Cation)
3. A (Strong basic anion)
4. WBA (Weak basic anion)

* نویسنده مسئول:
 دکتر احد قائمی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی.
 تلفن: ۷۷۲۴۰۴۹۶ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: aghaemi@iust.ac.ir

پروین^{۱۶} و همکارانش [۹]، رزین پلیمری با ظرفیت جذب اورانیوم ۱۲/۳ میلی گرم به ازای یک گرم از رزین را برای استخراج اورانیوم از محلول های اسیدی به کار برده اند. این مقدار در مقایسه با دیگر مواد استخراج کننده اورانیوم به غیر از آن و آن دی بوتیل^{۱۷} و آمبرلایت ۱۶-XAD^{۱۸} عدد بزرگتری است. ماسانوبو نوگامی^{۱۹} و همکاران [۱۰]، اثر ساختار رزین بر میزان استخراج اورانیوم از محیط اسیدنیتریک را مورد مطالعه قرار داده اند.

مانجوشاکار^{۲۰} و ریتر راجور^{۲۱} [۱۱]، در بررسی میزان استخراج اورانیوم از عناصر نادر خاکی با استفاده از رزین آمبرلایت XDD-2^{۲۲} اشباع شده با Cyanex 302 و Cyanex 272 به نتایج مطلوبی رسیده اند. آن ها در محیط اسیدنیتریک ۰/۰۰۱ مولار موفق به بازیابی ۹۹ درصد اورانیوم شدند.

در این پژوهش از اسیدسولفوریک به عنوان حلال پسماند جامد استفاده گردید. رزین هایی که جهت جداسازی اورانیوم از محیط اسیدسولفوریک به کار گرفته می شوند، به طور عمده از نوع رزین های تبادل آنیونی^{۲۳} با گروه های فعال آمین چهاروجهی می باشند. لیست برخی از مشهورترین این رزین ها که در عملیات ستونی به کار گرفته شده اند، همراه با ذکر اسامی تجاری کمپانی سازنده ی آن ها در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۲-۱۳].

در این تحقیق، برای بازیافت اورانیوم موجود در پسماند مورد بررسی، از روش تبادل یونی توسط رزین آمبرلایت IRA-910 استفاده گردیده است.

تئوری جذب

عمل نفوذ، عامل تعیین کننده در فرآیند تبادل یونی است. مکانیسم نفوذ شامل حرکت ذره باردار از درون محلول به درون فیلم مایع احاطه کننده در اطراف رزین و سپس نفوذ به داخل رزین می باشد، که پس از تعویض یونی این مکانیسم مجدداً در جهت معکوس تکرار می گردد. معمولاً برای بیان داده های تجربی فرآیند تبادل یونی از معادلات ایزوترم استفاده می شود. فرضیات ترمودینامیکی و پارامترهای این معادلات مدل، به یافتن مکانیسم جذب و خواص سطحی کمک می کند. برای به دست آوردن ایزوترم های جذب سطحی برای یک ماده جذب شونده، می توان مقدار مشخصی از ماده جذب شونده را در یک حجم ثابت از محلول نگه داشته و مقادیر رزین متغیر باشد. رزین و محلول به مدت حداقل زمان

برای pH های نزدیک خنثی مناسب بوده و استفاده از آن ها، صرفه جویی قابل توجهی در مصرف مواد شیمیایی مورد نیاز برای احیا رزین را باعث می شود. اصولاً زمانی که هدف جداسازی کلیه کاتیون های محلول است، به کارگیری همزمان رزین های کاتیونی قوی و ضعیف اقتصادی تر از به کارگیری رزین های کاتیونی قوی می باشد.

تعداد بسیار زیادی از انواع رزین ها می تواند برای جذب اورانیوم از پسماندهای مختلف مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال می توان کربن فعال را برای جداسازی اورانیوم از سایر فلزات آلکالین و فلزات لانتانید، به کار برد. رزین IRA400 برای جذب اورانیوم از لیچ های اسیدسولفوریک و رزین AHR یا آمبرجت H1200^۵ برای جذب اورانیوم از محیط های اسیدنیتریک، مورد مطالعه قرار گرفته اند. رزین های آمبرلایت IRA-747^۶، دیفونیکس^۷، پورولیت S940^۸ و آمبرجت ۹۴۴۰۰ Cl^۹ برای جذب اورانیوم در فرآیند پیورکس^{۱۰} مورد استفاده قرار گرفته اند. نتایج بررسی ها نشان داد که رزین های کاتیونی اسیدی قوی، در حضور سایر کاتیون ها در محلول، جذب انتخاب پذیری برای اورانیوم نداشته و میزان جذب به غلظت اولیه عناصر موجود در محلول و pH حساس می باشد. رزین های بازی قوی، به ویژه MTA8000PPSO4 و A500، جذب اورانیوم خوبی در pH بالای ۱۲ از خود نشان دادند. حتی با این رزین ها در pH=۱۰، در محلول حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم، درصد جذب اورانیوم ۱۰۰ درصد به دست آمده است [۴-۶].

رزین خنثی XAD2، رزین آنیونی آمبرلایت^{۱۱} و رزین کاتیونی داوکس^{۱۲} برای استخراج اورانیوم موجود در پساب مورد استفاده قرار گرفته اند. کیلیسیلیوگلا^{۱۳} و همکاران [۷]، رزین آمبرلایت IRA 118 را برای استخراج اورانیوم به کار برده و نتایج را توسط ایزوترم های جذب لانگمویر و دوبنین-رادوشکویچ^{۱۴} (D-R) تحلیل کرده اند. مشخص شد که جذب با استفاده از این رزین توسط روابط ایزوترم جذب لانگمویر قابل بیان است. با استفاده از ایزوترم جذب D-R، میانگین انرژی جذب، ۷/۱۴ کیلوژول بر مول محاسبه شد. مارک دیتز^{۱۵} و همکاران [۸]، رزین کروماتوگراف TEVA-2^{۱۶} که به صورت مفیدی در جداسازی و تخلیص اورانیوم برای تنوع نمونه های مختلف به ویژه ضایعات هسته ای، بیولوژیکی و محیطی به کار می رود، را پیشنهاد نموده اند.

5. Amberjet 1200 H (AHR)
6. Amberlite IRC-747
7. Diphonix
8. Purolite S940
9. Amberjet 4400 Cl-
10. PUREX
11. Amberlite 910
12. Dowex
13. Kilislioglu
14. Dubinin-Radushkevich
15. Mark L. Dietz

16. Praveen

17. N,Ndibuthyl

18. Amberlite XAD-16

19. Masanobu Nogami

20. Manjushakarve

21. Reeta V. Rajgor

22. Amberlite XDD-2

23. strong basic anion exchange resin.

جدول ۱: برخی رزین‌های مورد استفاده در جذب اورانیوم از محیط اسیدسولفوریکی [۱۲].

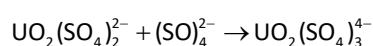
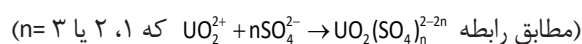
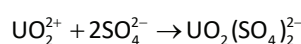
نام تجاری رزین	نام کمپانی سازنده
Amberlite IRA- 400	Rohmand Haas Co. PHila, Pa
Amberlite IRA- 400	Charles Lennis and Co. (G.B) Ltd. London
Decidite FF	The Permutit Co, London
Dowex- 1	The Dow Co, Midland. Mich
Dowex- 21K	The Dow Co, Midland. Mich
Permutit (Ionac) SK	Permutit Co, London
Ionac 641	Permutit Co, London

$$C_e = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{Q^0} C_e$$

فرم خطی ایزوترم جذب لانگمویر

C_e و q_e به ترتیب غلظت تعادلی جذب‌شونده در زمان تعادل و مقدار جذب‌شونده در زمان تعادل می‌باشند. برای به‌دست آوردن ثابت‌های ایزوترم لانگمویر نمودار C_e/q_e نسبت به C_e رسم می‌شود.

در محیط اسیدسولفوریک، اورانیوم به فرم یون اورانیل UO_2^{2+} ، کمپلکس بدون بار $UO_2(SO_4)$ و هم‌چنین بسته به میزان یون SO_4^{2-} در محلول به‌صورت کمپلکس‌های آنیونی $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ و $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ حضور دارد. رزین مورد استفاده در صنایع اورانیوم معمولاً از نوع باز آنیونی قوی یا متوسط است. جذب بر روی رزین‌های آنیونی دارای این مزیت است که در آن‌ها فقط تعدادی از فلزات، برای مثال یون فریک، آرسنیک، کروم، وانادیم، منگنز و مولیبدن کمپلکس‌های آنیونی تشکیل می‌دهند و به‌همراه اورانیوم جذب می‌شوند. با احیاء یون‌های فریک و وانادیم ۵ ظرفیتی به‌ترتیب جذب یون‌های فرو و وانادیم ۳ ظرفیتی متوقف می‌شود. از آن‌جایی‌که یون فرو و وانادیم ۳ ظرفیتی جذب نمی‌شوند، جذب اورانیوم از محلول اسیدسولفوریک به‌علت تأثیر یون SO_4^{2-} در تشکیل اورانیوم آنیونی، تابعی از غلظت یون مذکور است. از طرفی هم اورانیوم ۴ ظرفیتی خیلی کمتر از ۶ ظرفیتی به‌وسیله رزین جذب می‌شود [۱۳ و ۱۴]. مطابق واکنش‌های زیر، یون UO_2^{2+} با سولفات، دو کمپلکس آنیونی سولفات اورانیل ایجاد می‌کند [۱۵]:



لازم برای رسیدن به تعادل، در تماس با یکدیگر قرار گرفته و در پایان آزمایش، مقدار ماده جذب‌شونده در فاز محلول، اندازه‌گیری می‌شود. مقدار ماده جذب‌شونده که به ازای واحد جرم ماده جاذب جذب شده است، با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌گردد.

$$q = (C_0 - C_e) \times V / m$$

در این رابطه q غلظت ماده جذب‌شونده در ماده جاذب بعد از تماس (mg/g) ، C_e غلظت اولیه ماده جذب‌شونده در محلول (mg/Lit) ، C_0 غلظت تعادلی نهایی ماده جذب‌شونده (mg/Lit) بعد از برقراری تعادل، V حجم مایع در داخل راکتور (lit) و m جرم ماده جاذب (g) است.

متداول‌ترین مدل‌های ایزوترمی برای توصیف سیستم‌های جذب جامد-مایع و پیش‌بینی پارامترهای تعادل ماده مورد مطالعه، مدل‌های فروندلیچ^{۲۴}، لانگمویر^{۲۵} می‌باشند، که به‌صورت معادلات زیر بیان می‌شوند:

$$q = k_f C^n$$

فرم غیرخطی ایزوترم جذب فروندلیچ

$$\log q = \log k_f + \frac{1}{n} \log C$$

فرم خطی ایزوترم جذب فروندلیچ

در این رابطه q جرم جذب‌شده از ماده جذب‌شونده به واحد جرم ماده جاذب (mg/g) ، k فاکتور ظرفیت فروندلیچ، C غلظت ماده جذب‌شونده در فاز محلول بعد از جذب سطحی (mg/lit) و n پارامتر شدت فروندلیچ می‌باشد. برای به‌دست آوردن ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ نمودار $\log q_e$ نسبت به $\log C_e$ رسم می‌شود.

فرم غیر خطی ایزوترم جذب لانگمویر

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad \text{یا} \quad q_e = \frac{Q^0 b_L C_e}{1 + b_L C_e}$$

24. Freundlich

25. Langmuir

جدول ۲. لیست برخی رزین‌های مبادله یونی مورد استفاده در جذب گونه‌های مختلف اورانیوم.

نام رزین	نوع رزین	فرم رزین	گروه عاملی	ظرفیت (eq/L)
آمبرجت H ۱۶۰۰ ^۱	کاتیونی اسیدی قوی	H ⁺	سولفوریک اسید	۲/۴
PPC 100 H	کاتیونی اسیدی قوی	Na ⁺	سولفوریک اسید	۲
پرولیت S ^۲ ۹۵۰	چیلیتینگ ^۲	Na ⁺	آمینو فسفونیک	۲۴
پرومت MTS ^۳ ۹۵۰۰	چیلیتینگ	Na ⁺	آمینو فسفونیک	۲۶
پرولیت S ^۵ ۹۴۰	چیلیتینگ	Na ⁺	آمینو فسفونیک	۲۰
پرومت MTA ^۶ ۵۰۱۲	آنیونی باز قوی	Cl ⁻	نوع اول آمونیوم چهار وجهی	۱/۱۵
MTA8000PPSO4	آنیونی باز قوی	SO ₄ ²⁻	آمونیم چهار وجهی	۱/۶
پرولیت A ^۷ ۵۰۰	آنیونی باز قوی	Cl ⁻	نوع اول آمونیوم چهار وجهی	۱/۱۵

جدول ۳. عناصر موجود در پسماند جامد مورد بررسی بر اساس آنالیز اسپکترومتری XRF.

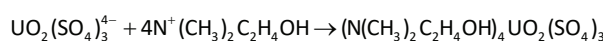
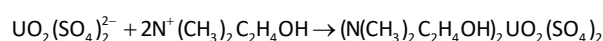
درصد جرمی	عنصر	درصد جرمی	عنصر	درصد جرمی	عنصر
۰/۲۷	Ba	۰/۷۴	Si	۱/۷۵	Nb
۰/۲۶	Ti	۰/۵۳	Zn	۱/۵۶	Ca
۰/۲۱	Rb	۰/۵۱	S	۱/۵۶	Cr
۰/۱۳	Ga	۰/۳۹	Zr	۱/۴۴	W
۰/۱۲	Hg	۰/۳۶	Bi	۱/۲	Hf
۶۰۰ PPM	Cl	۳۰۰	Ta	۰/۷۵	Mn
				۲/۵۸	Al
				۲/۹۴	K
				۹/۰۸	Cu
				۱۷/۵۷	U
				۲۸/۶۴	Fe

حاوی حدود ۲۰ درصد جرمی اورانیوم می‌باشد. حجم پسماند جامد ایجاد شده، با توجه به مشکلات عملیاتی و تکنیکی سال‌های اولیه شروع بکار این راکتور، زیاد می‌باشد.

از آنجاکه خوراک جامد تترافلورید اورانیوم این راکتور، ۱۰۰ درصد خالص نیست، بنابراین واضح است که تمامی ناخالصی‌های موجود در خوراک ورودی نیز در این پسماند حضور دارند. پسماند موجود به صورت جامد پودری سبز رنگ می‌باشد. برای شناسایی عناصر موجود در پسماند، نمونه جامد کاملاً آسیاب و همگن شده و سپس با استفاده از روش آنالیز XRF^{۲۶} که توانایی شناسایی عناصر سدیم تا اورانیوم را دارد، عناصر با غلظت بیشتر از ۳۰۰ ppm موجود در پسماند؛ شناسایی شدند (جدول ۳). مشخص شد که عناصر عمده موجود در نمونه، اورانیوم، آهن، نیکل و مس می‌باشند که مهمترین منشأ برای حضور آهن و نیکل و مس، مربوط به فرسایش دیواره راکتور مولی است.

پسماند جامد مورد بررسی در این تحقیق، نمونه صنعتی بوده و عناصر موجود در پسماند بسته به شرایط مختلف انحلال، به فرم‌های مختلفی با سایر کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود، واکنش داده و ترکیبات و کمپلکس‌های مختلفی

کمپلکس‌های آنیونی سولفات اورانیل مطابق مکانیسم پیشنهادی زیر توسط رزین IRA-910 جذب می‌شوند [۱۶].



جدول ۲ لیست برخی رزین‌های تبادل یونی که برای جذب اورانیوم کاربرد دارند، همراه با ظرفیت جذبشان را نشان می‌دهد [۶].

بخش تجربی

آنالیز پسماند

روش‌های مختلفی برای تولید هگزا فلورید اورانیوم که یکی از محصولات بسیار مهم و کلیدی چرخه سوخت هسته‌ای می‌باشد، موجود است. یکی از پرکاربردترین فرآیندهای صنعتی برای تولید آن؛ فلوریناسیون تترافلورید اورانیوم مطابق واکنش $UF_4(s) + F_2(g) \rightarrow UF_6(g)$ می‌باشد. در ایران برای انجام این واکنش از یک راکتور بستر سیال فلوریناسیون، از جنس مونل استفاده می‌شود. آلیاژ مونل دارای ۶۴٪ نیکل، ۲۶٪ مس و ۱۰٪ آهن و منگنز و آلومینیوم است. در این راکتور مقدار قابل توجهی پسماند جامد تولید می‌شود که

26. X-ray fluorescence spectrometer

جدول ۴. عناصر موجود در محلول ایجاد شده از پسماند مورد مطالعه

کاتیون	مقدار آنالیز شده (lit/mg)
U	۵۳۶
Fe	۴۱۸
Ni	۳۴۹
Cu	۱۷۳
Na	۹۸
Th	۳۹
Ca	۲۷
سایر عناصر	کمتر از ۲۰

جدول ۵. مشخصات فیزیکی و شیمیایی رزین آمبرلایت IRA-910

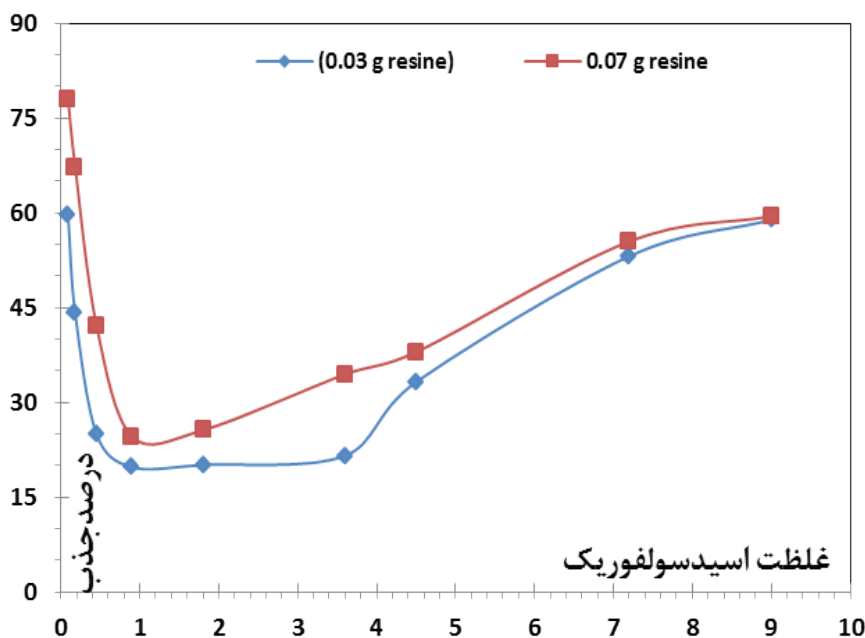
حالت فیزیکی	دانه های کروی به رنگ زرد مات خیلی کمرنگ مایل به سفید
ماتریکس	پلی استایرن مشبک با اتصال عرضی
اندازه ذرات	۰/۵ تا ۰/۸ میلی متر
نوع	آنیونی قوی
گروه عاملی	دی متیل اتانول آمونیوم $-N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$
فرم یونی	کلرید
دانسیته	۱/۰۵ تا ۱/۱۵ گرم در سانتیمتر مکعب
ظرفیت مبادله کل	بیش از ۱ اکی والان بر لیتر یعنی $\geq 1^{eq}/L$ (Cl from)
ظرفیت نگهداری رطوبت	۵۴ تا ۶۱ درصد
نحوه فعال سازی سایت ها	قرار گرفتن به مدت ۲ تا ۴ ساعت در محلول کلرید سدیم و سپس چندین مرتبه شستشو با آب مقطر و نهایتاً خشک شدن در کوره
نحوه احیای رزین	استفاده از OH^- ۱۵ درصد یا NaOH ۲ تا ۴ درصد وزنی

انحلال ۵۰۰ میلی گرم پسماند، در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب اسیدسولفوریک ۰/۰۹ مولار در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به مطالب ذکر شده، برای انجام هر آزمایش، مقدار مورد نظر پسماند در اسید حل شده و از محلول تازه برای انجام آزمایش استفاده شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق ابتدا پسماند جامد اورانیوم آسیاب و در اسید سولفوریک حل شده است، تا فاز آبی برای انجام فرآیند جذب با رزین آماده گردد. اسیدسولفوریک با خلوص ۹۸ درصد، جرم مولکولی ۹۸/۰۷ گرم بر مول و دانسیته ۱/۸۴ گرم در سانتیمتر مکعب برای انحلال پسماند و رزین IRA-910 با ظرفیت مبادله کل بیش از ۱ اکی والان بر لیتر و دانسیته بالک ۷۰۰ g/L، تهیه شده از شرکت MERCK مورد استفاده قرار گرفتند. وجود فلوتور در جذب اورانیوم توسط این رزین، بی اثر است و حضور نیترات، عامل بسیار مزاحمی در جذب اورانیوم توسط آن است. مشخصات کامل رزین مصرفی در جدول ۵ آورده شده است.

ایجاد می کنند. انحلال صددرصدی پسماند در اسید صورت نگرفته و مقداری از پسماند حل نشده و به صورت رسوب در ظرف انحلال ته نشین شده و رسوب می کند. حتی مشخص شد که با گذشت زمان، محلول تهیه شده دچار تغییراتی شده و برخی ترکیبات حل شده نیز رسوب می کنند. پس از انحلال پسماند جامد در اسیدسولفوریک، با آنالیز محلول و همچنین رسوب ایجاد شده، از انحلال تقریباً کامل عنصر اورانیوم اطمینان حاصل گردید و مشاهده شد میزان اورانیوم موجود در رسوب، بسیار اندک (کمتر از ۴ ppm) می باشد. همچنین مشخص شد با افزایش مولاریته اسید، انحلال پذیری سایر مواد موجود در پسماند جامد، افزایش یافته و در نتیجه سهم فضای انحلال برای اورانیوم کاهش می یابد. پس، استفاده از اسید با مولاریته خیلی زیاد، به علت افزایش حضور ناخالصی، در بازیابی اورانیوم مفید نمی باشد. همچنین مشاهده شد مقدار آهن، مس و نیکل در رسوب، بسیار بیشتر از سایر عناصر بوده و این بیانگر این مطلب است که درصد بالایی از رسوب حل نشده در اسید، مربوط به این ۳ عنصر است. نتایج یک نمونه



شکل ۱. نمودار تغییر درصد جذب اورانیوم بر حسب غلظت اسید سولفوریک در محدوده ۰/۰۹ تا ۹ مولار.

لیتر اورانیوم اولیه در محدوده غلظت اسید سولفوریک ۰/۰۹ تا ۹ مولار انجام گردید [۱۷-۱۹].

نتایج و بحث

تعیین میزان بهینه اسید و زمان تعادل در جذب

به منظور تعیین غلظت مناسب اسید سولفوریک برای انحلال پسماند، میزان جذب اورانیوم در غلظت‌های مختلف اسید بررسی گردید. بدین جهت دو جرم ۰/۰۳ گرم و ۰/۰۷ گرم از رزین آمبرلایت IRA-۹۱۰ با ۱۰ سی‌سی محلول حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیوم بر روی لرناننده^{۲۸} مدل DK-SI.20 با ۲۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط به مدت کافی قرار گرفته و پس از جداسازی رزین از محلول به کمک کاغذ صافی، غلظت اورانیوم توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شده و نهایتاً با توجه به غلظت انتهایی پس از جذب، درصد جذب محاسبه شده است. نتایج انجام این آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده و مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اسید در محدوده ۰/۰۹ تا ۹ مولار، ابتدا میزان جذب کاهش و سپس درصد جذب افزایش می‌یابد. علت این روند کاهشی و افزایشی، حضور کمپلکس‌های آنیونی مختلف سولفات اورانیل در غلظت‌های متفاوت اسید سولفوریک می‌باشد. تمایل رزین برای جذب کمپلکس‌های مختلف اورانیوم متفاوت بوده و از طرفی با تغییر غلظت اسید سولفوریک، یک محیط رقابتی متفاوت برای اورانیوم در ایجاد کمپلکس‌های جدید و نیز جذب توسط رزین ایجاد می‌گردد. همچنین مشاهده می‌شود که برای هر دو جرم ۰/۰۳ گرم و ۰/۰۷ گرم رزین، روند تغییرات جذب با غلظت اسید مشابه است. با توجه به بررسی اثر مقدار رزین بر

برای استخراج اورانیوم موجود در این پسماند جامد، ابتدا آنرا در اسید سولفوریک حل نموده و پس از انحلال پسماند، میزان جذب اورانیوم توسط رزین آمبرلایت IRA-910 مورد بررسی و آزمایش‌های مختلفی با این رزین انجام گرفت. در آزمایش‌های اولیه از محلول حدود ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر اورانیوم استفاده شده است، نمونه‌های اولیه از انحلال حدود ۰/۲ گرم پسماند در ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب اسید سولفوریک و سپس قرار دادن نمونه‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و دور ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت ۱۸ ساعت، به دست آمده‌اند. برای اندازه‌گیری غلظت اورانیوم، مقداری از محلول مایع حاوی اورانیوم، قبل و بعد از انجام تبادل یونی با رزین توسط دستگاه اسپکترومتر کوپل شده القایی^{۲۷} (ICP) مدل Perkin-Elmer.7300 DV آنالیز و غلظت اورانیوم آن مشخص می‌شود. درصد جذب اورانیوم توسط رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$\text{درصد جذب} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

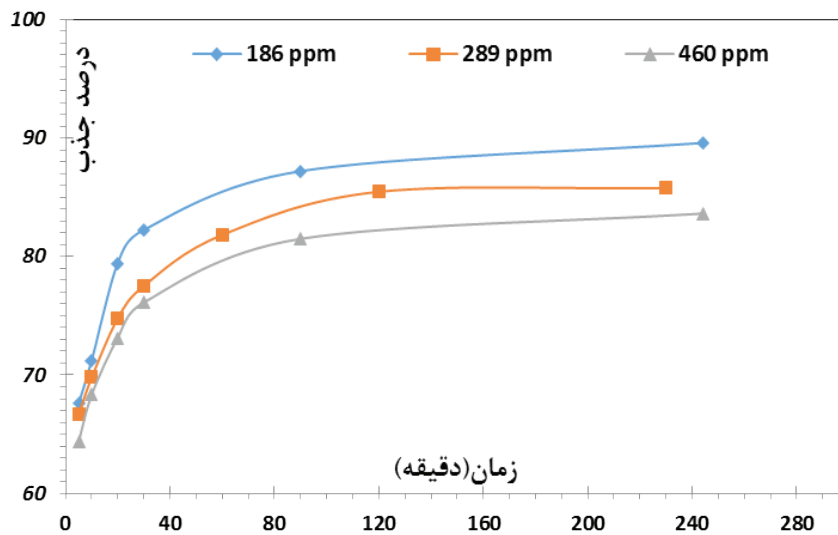
در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اورانیوم (میلی‌گرم بر لیتر) در محلول اولیه قبل تبادل و غلظت تعادلی بعد از تماس با رزین، می‌باشند. ضریب توزیع اورانیوم (K_d) بین فاز بالک مایع و فاز جامد نیز مطابق رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times \frac{V}{m}$$

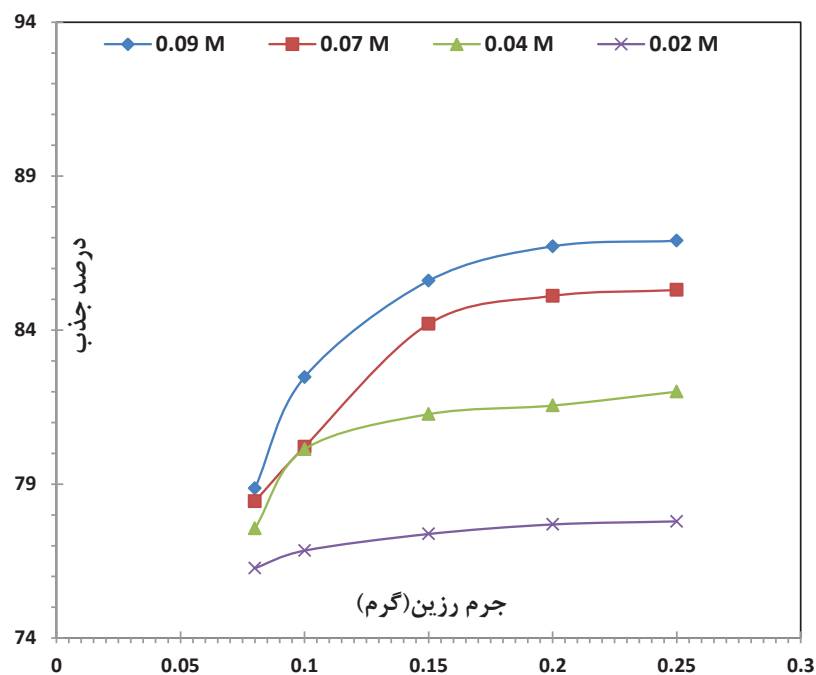
آزمایش‌های اولیه جذب، با مخلوط کردن ۷۰ میلی‌گرم رزین با ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی حدود ۲۰۰ میلی‌گرم بر

28. Shaker

27. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy



شکل ۲. بررسی تغییرات درصد جذب با زمان در محیط اسیدسولفوریک ۰/۰۹ مولار



شکل ۳-الف. تغییرات درصد جذب بر حسب جرم رزین در محیط اسید سولفوریک و غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۰ ppm

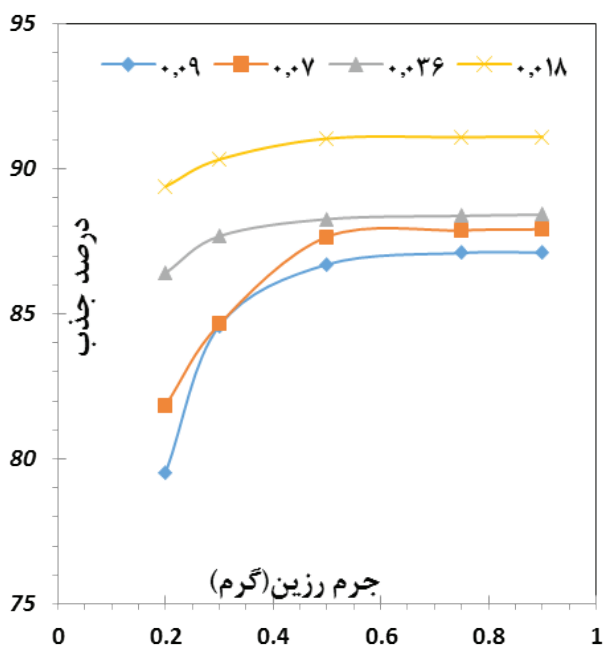
برای تعیین زمان تعادل جذب اورانیوم، میزان جذب اورانیوم توسط رزین IRA-910 به عنوان تابعی از زمان در محدوده ۱۰ تا ۲۵۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل از شکل ۲، برای ۰/۳ گرم رزین آمبرلایت در تماس با ۱۰ سی سی محلول حاوی حدود ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم بر روی همزن با ۲۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط، با افزایش زمان تماس، ابتدا جذب روند صعودی داشته و پس از گذشت زمان ۲ ساعت حداکثر جذب اورانیوم توسط رزین IRA-910 به دست آمده است. با

جذب که در ادامه مطرح شده (شکل ۳-الف) و این که این دو جرم، هر دو کمتر از نصف جرم بهینه هستند، این مشاهده کاملاً منطقی می باشد.

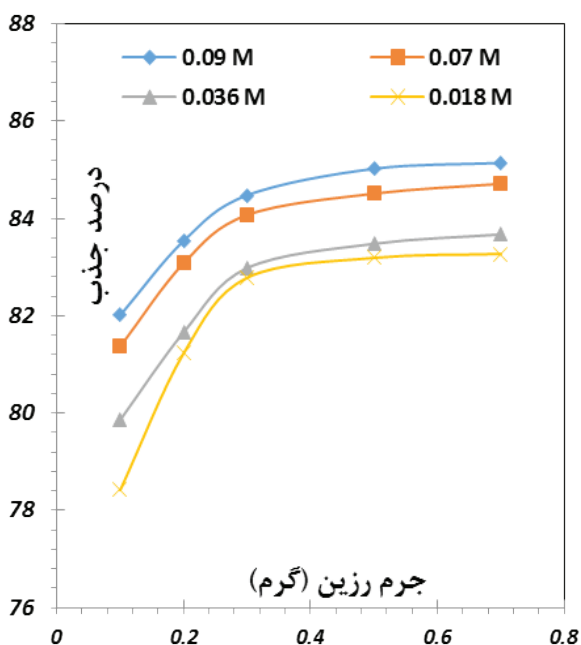
دو غلظت ۰/۰۹ مولار و ۹ مولار، دارای بیشترین درصد جذب می باشند، بنابراین به منظور کاهش هزینه و بیشینه بودن میزان جذب، غلظت ۰/۰۹ مولار، برای انجام سایر آزمایشها انتخاب گردید. البته با توجه به رابطه معکوس درصد جذب با غلظت اسید در محدوده ۰/۰۹ تا ۱ مولار، در ادامه، اثر جذب در غلظت های اسید کمتر از ۰/۰۹ مولار نیز باید بررسی شود.

جدول ۶. شرایط آزمایش‌های بررسی اثر جرم رزین بر میزان جذب در محیط اسیدسولفوریک

شرایط آزمایش‌ها				
غلظت تقریبی اورانیوم محلول (میلی گرم در لیتر)	۴۵۰	۲۷۰	۱۸۰	
غلظت اسیدسولفوریک (مول بر لیتر)	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۲
حجم نمونه‌ها (سانتیمتر مکعب)	۱۰			
رزین مورد استفاده	آمبرلایت IRA-910			
زمان تماس رزین با محلول	۲ ساعت			
دور همزن (شیکر)	۲۵۰ دور بر دقیقه			
دمای همزن (شیکر)	۲۵ درجه سانتیگراد			
جرم رزین	متغیر (پارامتر مورد بررسی)			



شکل ۳-ج. تغییرات درصد جذب بر حسب جرم رزین در محیط اسید سولفوریک و غلظت اولیه اورانیوم ۴۵۰ ppm



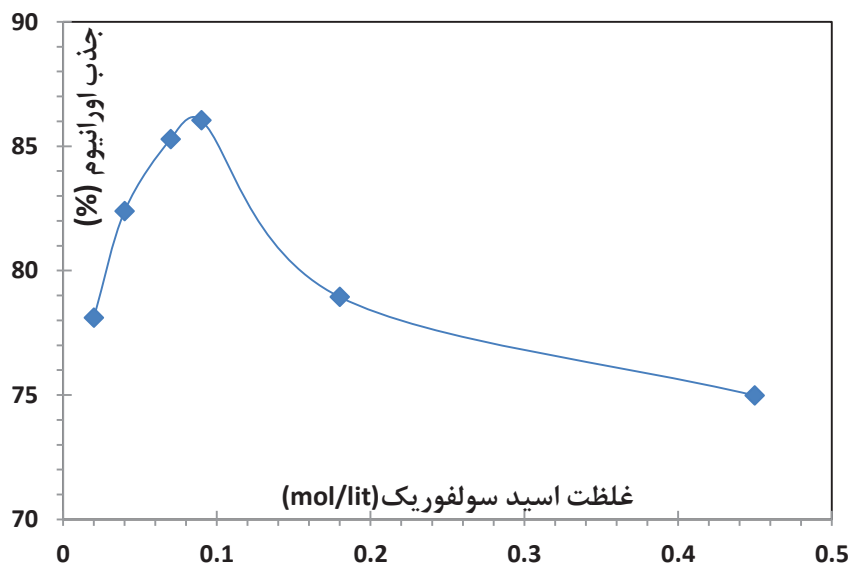
شکل ۳-ب. تغییرات درصد جذب بر حسب جرم رزین در محیط اسیدسولفوریک و غلظت اولیه اورانیوم ۲۷۰ ppm

اولیه مختلف از اورانیوم به ترتیب در شکل (۳-الف)، (۳-ب) و (۳-ج) نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که تغییر مولاریته اسیدسولفوریک در محدوده ۰/۰۲ تا ۰/۰۹ مولار، اثر زیادی بر جرم بهینه رزین ندارد. با توجه به نمودارهای رسم شده میزان جرم بهینه رزین برای محلول‌های با غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۰ و ۲۷۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، به ترتیب ۰/۱۵ و ۰/۳ و ۰/۵ گرم می‌باشد. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش غلظت اولیه اورانیوم، جرم بهینه رزین نیز افزایش می‌یابد زیرا با افزایش مقدار اولیه اورانیوم، تعداد سایت یا مکان بیشتری از رزین برای انجام مبادله یونی مورد نیاز می‌باشد [۲۱].

افزایش زمان تماس بیشتر از دو ساعت، تغییری در درصد جذب مشاهده نشده و می‌توان نتیجه گرفت جذب اورانیوم در این شرایط نسبتاً سریع بوده و با هر سه غلظت اولیه اورانیوم، زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. این زمان با نتایج به‌دست آمده توسط وهاب و همکارانش مطابقت دارد [۲۰].

تأثیر مقدار جاذب

آزمایش‌های تعیین جرم بهینه رزین با ۳ غلظت اولیه مختلف اورانیوم و با ۴ مولاریته مختلف اسید، انجام شده است. شرایط مشترک آزمایش‌ها در جدول ۶ نشان داده شده است. نمودار تغییرات درصد جذب با جرم رزین در غلظت‌های



شکل ۴. تغییرات درصد جذب با غلظت اسید سولفوریک در محدوده اسید ۰/۰۱ تا ۰/۴۶ مولار (اورانیوم اولیه ۱۸۰ ppm)

جدول ۷. شرایط آزمایش‌های بررسی اثر غلظت اسید در میزان جذب از محیط اسیدسولفوریک.

شرایط آزمایش‌ها		
غلظت تقریبی اورانیوم محلول (میلی‌گرم در لیتر)	۴۵۰	۲۷۰
حجم نمونه‌ها (سانتیمتر مکعب)	۱۰	
رزین مورد استفاده	آمبرلایت IRA-۹۱۰	
زمان تماس رزین با محلول	۲ ساعت	
دور همزن (شیکر)	۲۵۰ دور بر دقیقه	
دمای همزن (شیکر)	۲۵ درجه سانتیگراد	
غلظت اسید	متغیر (پارامتر مورد بررسی)	

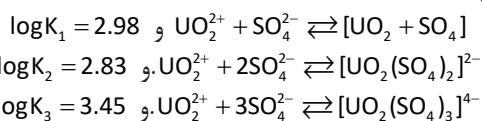
اثر غلظت اسید بر جذب اورانیم

پس از تعیین جرم بهینه رزین، لازم است غلظت بهینه اسیدسولفوریک برای غلظت اولیه‌های اورانیوم مختلف نیز تعیین شود. به عبارتی دیگر، با توجه به این که غلظت اسید خیلی کم نیست، بیان اثر غلظت اسید بر جذب بسیار گویاتر از معادل آن یعنی اثر pH بر جذب می‌باشد، چرا که در غلظت‌های مورد بررسی، pH منفی بوده و عملاً کاربردی نمی‌باشد.

برای اطمینان از بیشینه بودن جذب در غلظت‌های کم اسیدسولفوریک، ابتدا مطابق نمودار شکل ۴ میزان جذب از محلول اسیدسولفوریک حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مولاریته ۰/۰۲ تا ۰/۴۶ مولار اسید بررسی شد.

سپس برای یافتن رابطه درصد جذب و غلظت اسید در مولاریته‌های ۰/۰۹ مولار و کمتر اسیدسولفوریک، برای سه غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۰ و ۲۷۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، با چندین جرم رزین، یک‌سری آزمایش با شرایط مشترک جدول ۷ انجام گرفت.

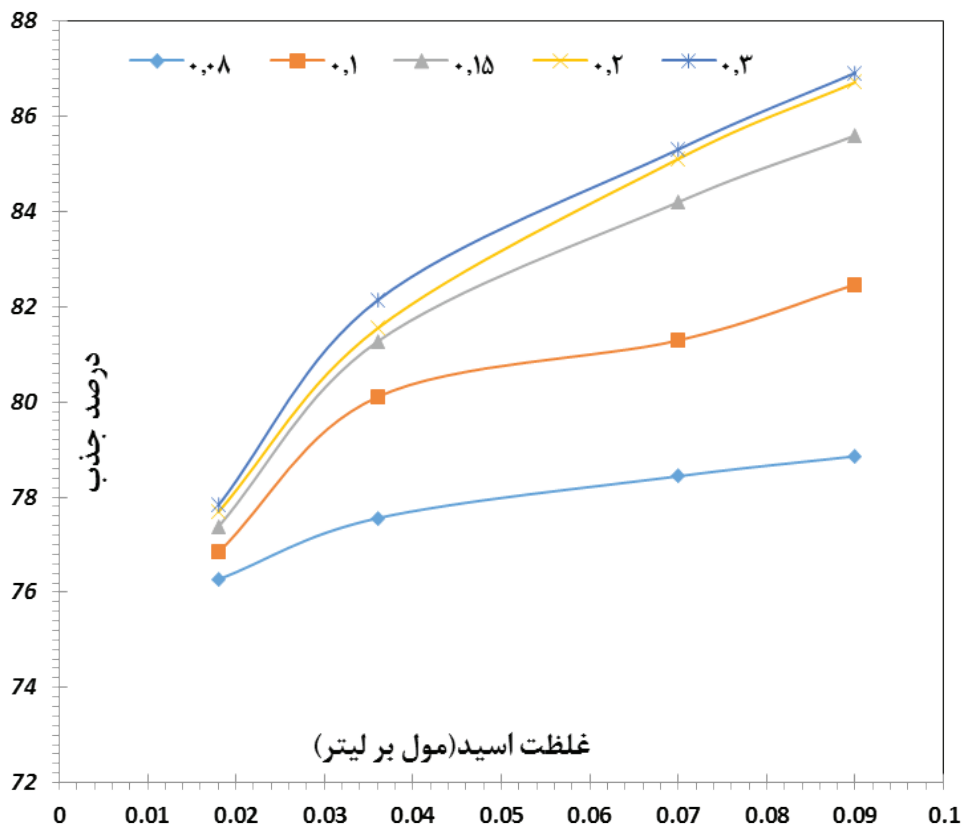
از نمودارهای بالا، رابطه مستقیم جذب و غلظت اسید برای دو غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۰ و ۲۷۰ میلی‌گرم بر لیتر و نیز رابطه معکوس درصد جذب و غلظت اسید برای غلظت اولیه اورانیوم ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کاملاً مشخص است. علت این مشاهده را با رقابت یون‌های اورانیوم و سولفات در جذب توسط رزین، می‌توان توجیه نمود. روابط تعادلی بین یون‌های UO_2^{2+} و SO_4^{2-} و کمپلکس‌های آن‌ها مطابق روابط زیر می‌باشد.



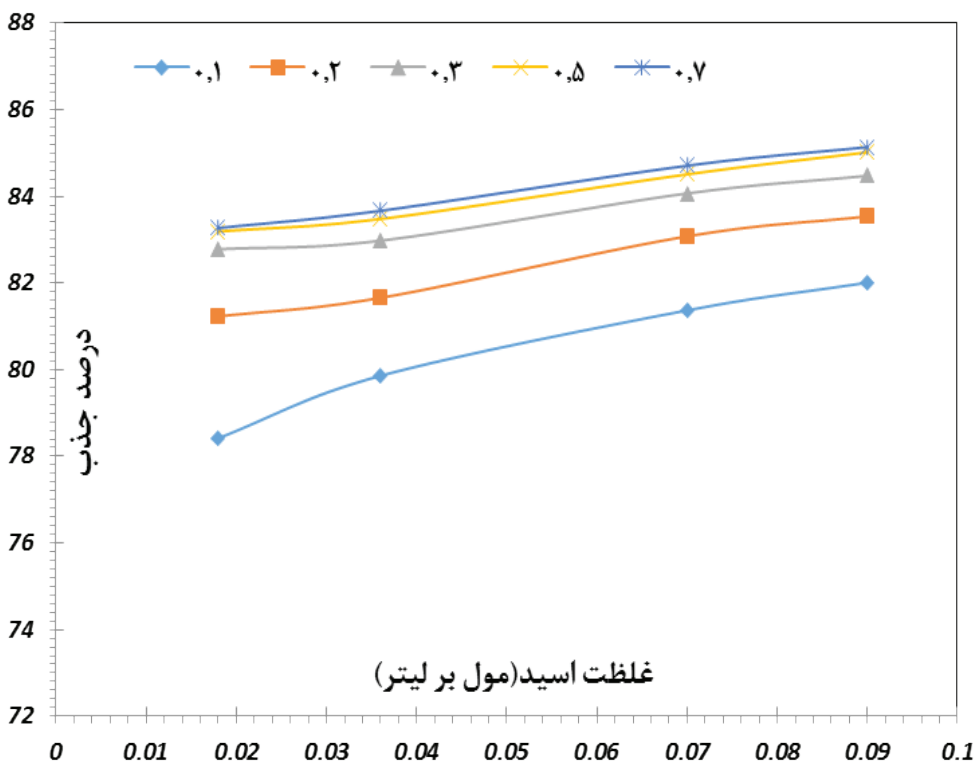
که مقادیر K_n ثوابت پایداری مولی 29 کمپلکس‌ها هستند. البته اورانیوم در محلول‌های سولفاتی بیشتر به فرم خنثی 30 حضور دارد. فرم کمپلکس‌های آنیونی اورانیوم تنها در

29. Molar Bjerrum stability constants

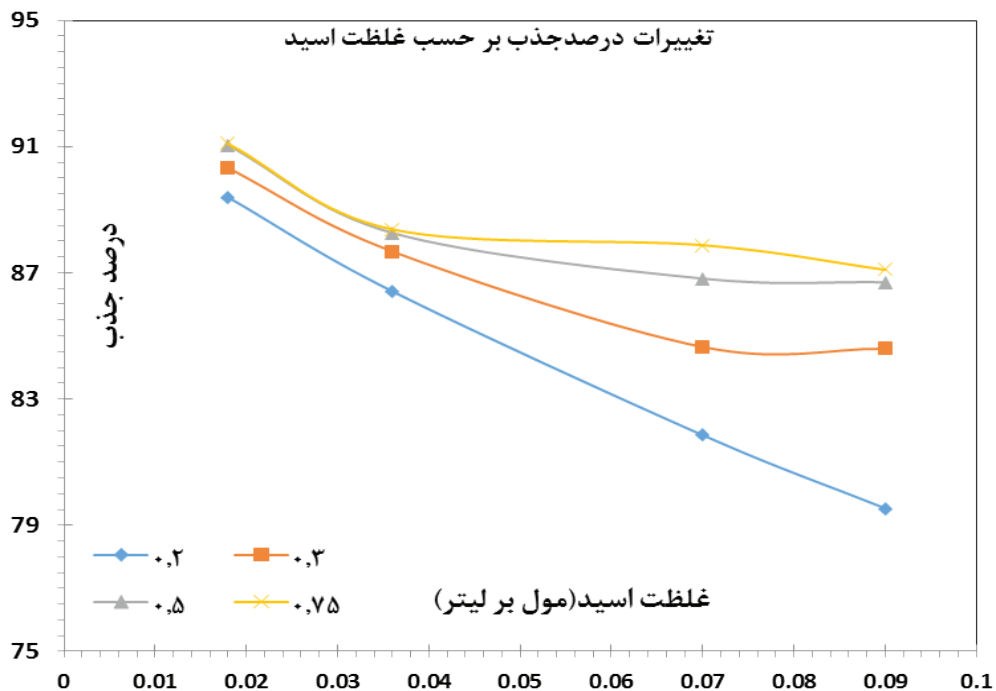
30. undissociated (neutral) uranium sulfate



شکل ۵-الف. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اسیدسولفوریک در غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۰ ppm با جرم‌های رزین ۰/۰۸ تا ۰/۳ گرم.



شکل ۵-ب. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اسیدسولفوریک و غلظت اولیه اورانیوم ۲۷۰ ppm با جرم رزین‌های مصرفی ۰/۱ تا ۰/۷ گرم.



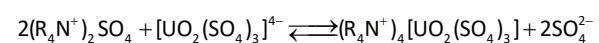
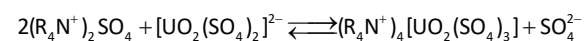
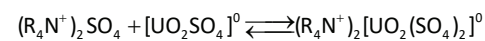
شکل ۵-ج. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اسیدسولفوریک و غلظت اولیه اورانیوم ppm ۴۵۰ با میزان رزین‌های مصرفی ۰/۲ تا ۰/۷۵ گرم.

ساعت انجام شده است. نتایج این آزمایش‌ها در شکل ۶ ارائه گردیده است.

مشاهده می‌شود که اثر غلظت اولیه اورانیوم بر درصد جذب، بستگی زیادی به مولاریته محلول اسید سولفوریک دارد. در محیط اسیدی ۰/۰۲ و ۰/۰۴ مولار (مولاریته‌های کم اسید سولفوریک) با افزایش غلظت اولیه اورانیوم درصد جذب نیز افزایش می‌یابد (رابطه مستقیم غلظت اولیه اورانیوم با درصد جذب اورانیوم) اما در محیط اسیدی ۰/۰۷ و ۰/۰۹ مولار با افزایش غلظت اولیه اورانیوم درصد جذب کاهش می‌یابد. رابطه معکوس غلظت اولیه اورانیوم با درصد جذب اورانیوم از طرفی به علت رقابت جذب یون‌های اورانیوم و سولفات، توسط رزین بوده و از طرفی هم با افزایش غلظت اولیه اورانیوم در یک جرم ثابت رزین، در تعداد سایت‌ها یا محل‌های مبادله ثابت و مشخص رزین، تجمع اورانیوم افزایش یافته و در نتیجه رزین قادر به جذب همه اورانیوم‌های موجود نخواهد بود. در مولاریته‌های کم اسیدسولفوریک، همواره یون اورانیوم بدون حضور رقیبی برای جذب، جذب شده و در نتیجه با زیادتر شدن یون اورانیوم حاضر در محیط (افزایش غلظت اولیه اورانیوم) میزان بیشتری از آن جذب می‌گردد اما با زیاد شدن مولاریته اسید سولفوریک و نتیجه آن، حضور بیشتر یون سولفات، سولفات در جذب شدن توسط رزین با اورانیوم وارد رقابت می‌شود. در غلظت اولیه کم اورانیوم، اورانیوم در رقابت موفق‌تر است اما با افزایش غلظت اولیه اورانیوم، سولفات بیشتر جذب می‌گردد. جذب اورانیوم از

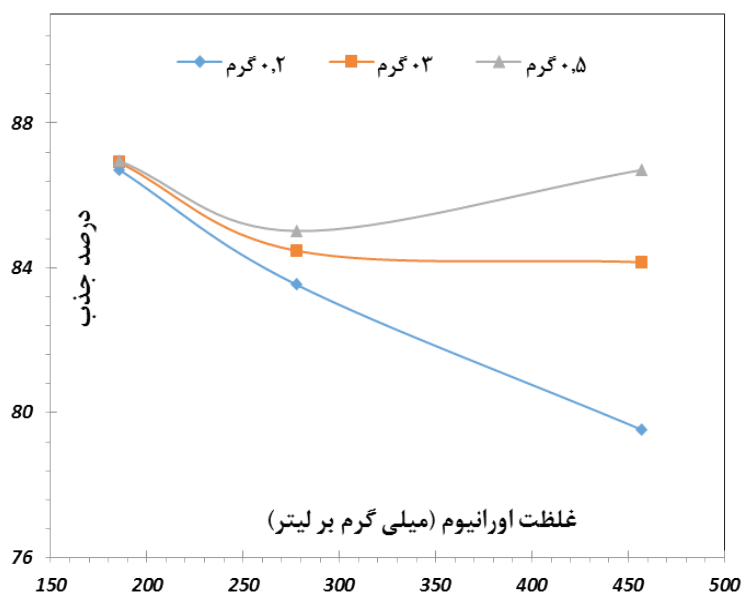
غلظت‌های خیلی پایین موجود است و در واقع، این مطلب، علت تغییر روند رابطه مستقیم جذب اورانیوم با غلظت اسید (در محیط اسید رقیق تا ۰/۰۹ مولار) به رابطه معکوس جذب با غلظت اسید (در غلظت اسید سولفوریک ۰/۰۹ تا ۱ مولار) در محلول‌های حاوی اورانیوم ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۲۲-۲۳].

مطابق شکل ۱، در محلول‌های حاوی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیوم، در غلظت‌های بیشتر از ۱ مولار نیز رابطه مستقیمی بین غلظت اسیدسولفوریک و درصد جذب برقرار است که احتمالاً به علت زیادتر شدن جذب سولفات اورانیل بدون بار و نیز پیروزی رزین در رقابت با اسید می‌باشد (توضیح کامل‌تر در زیر شکل ۶ ارائه شده است). مکانیسم مبادله یونی اورانیوم در محلول سولفاتی را می‌توان بر اساس روابط زیر بیان نمود [۲۵]:

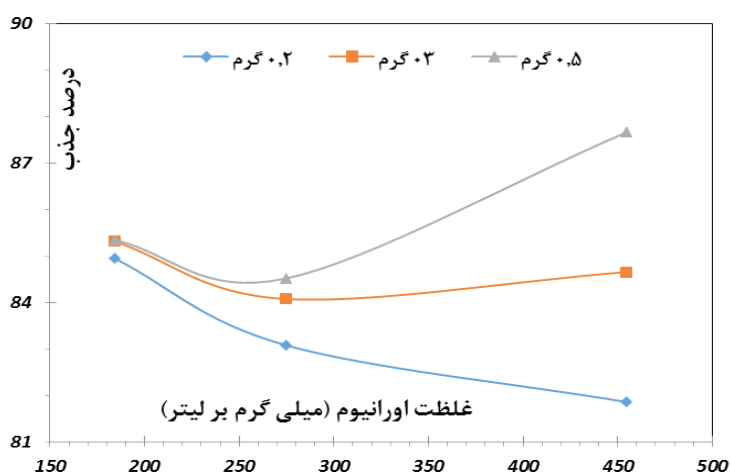


اثر غلظت اولیه اورانیوم

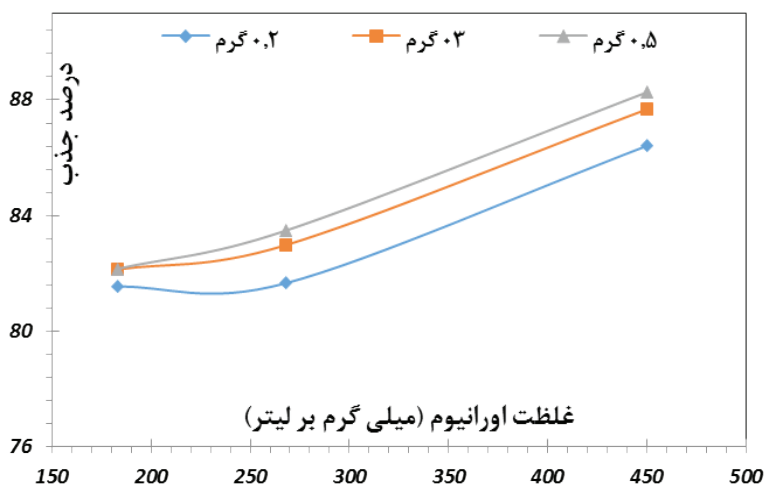
برای بررسی اثر غلظت اولیه اورانیوم بر جذب آن، ۱۲ سری آزمایش (۳ جرم ۰/۲ و ۰/۳ و ۱/۵ گرم از رزین در ۴ غلظت اولیه ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۷ و ۰/۰۹ مولار اسیدسولفوریک)، در دمای محیط و با شدت اختلاط ۲۵۰ دور در دقیقه و مدت تماس ۲



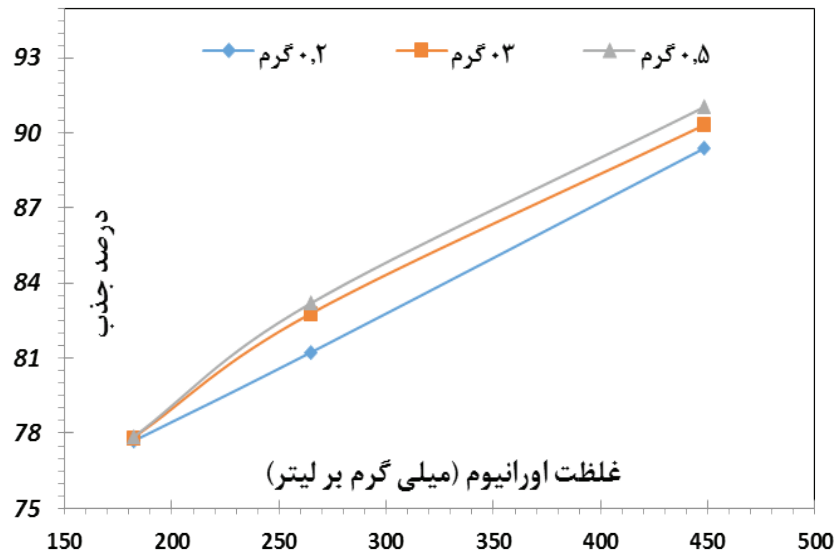
شکل ۶-الف. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم در محیط اسیدسولفوریک ۰/۰۹ مولار



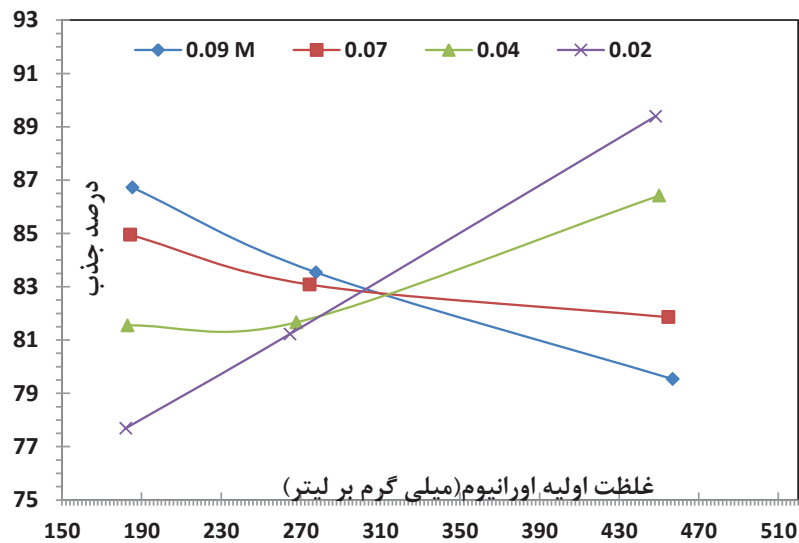
شکل ۶-ب. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم در محیط اسید سولفوریک ۰/۰۷ مولار



شکل ۶-ج. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم در محیط اسیدسولفوریک ۰/۰۴ مولار



شکل ۵-د. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم در محیط اسید سولفوریک ۰/۰۲ مولار

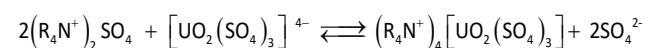
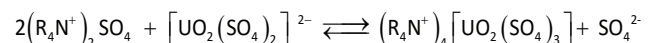
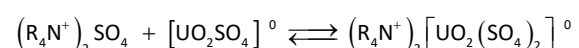


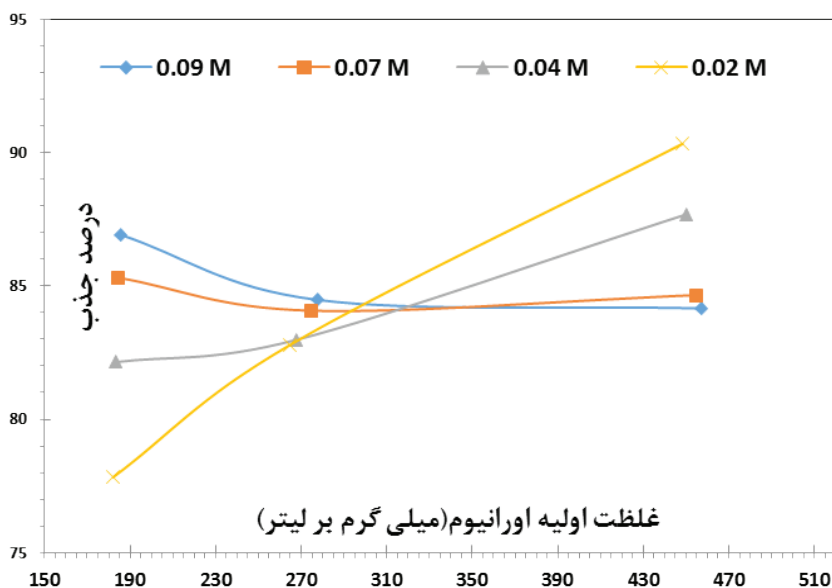
شکل ۷-الف. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم با ۰/۰۲ گرم رزین در محیط اسید سولفوریک

اثر دما بر جذب

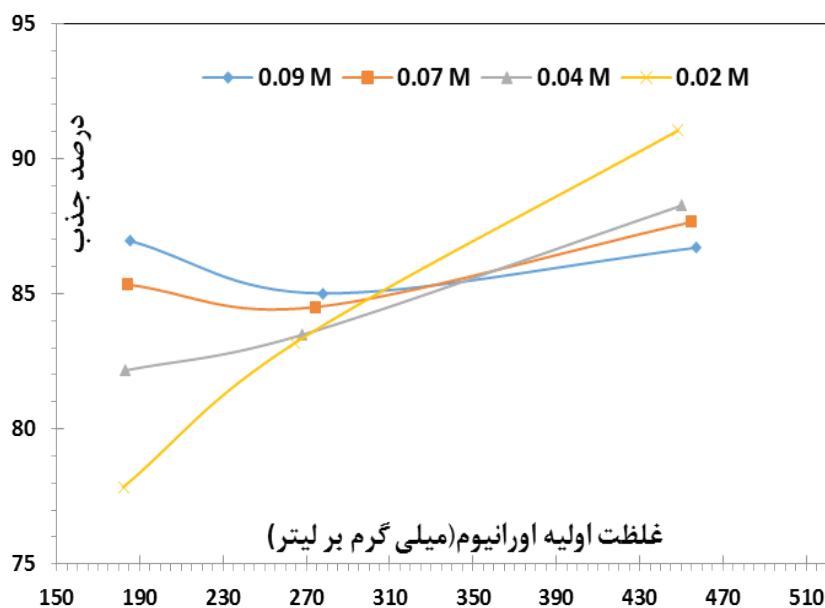
مقدار ماده جذب شونده که می‌تواند توسط ماده جاذب جذب سطحی گردد، تابعی از مشخصات ماده جاذب شونده و غلظت آن در محلول و همچنین تابعی از دما می‌باشد و بنابراین دما یکی از عوامل موثر بر جذب، می‌باشد. برای بررسی اثر دما، ۰/۱ گرم رزین با ۱۰ سانتیمتر مکعب محلول حاوی مقدار تقریبی ۳۷۰ ppm اورانیوم اولیه به مدت ۲ ساعت درون همزن با دور ۲۵۰ دور بر دقیقه مخلوط گردید. در نمودار ۸ و ۹ اثر دما بر جذب نشان داده شده است.

محلول سولفات‌های توسط رزین مبادله یونی آنیونی قوی را بر اساس واکنش‌های تشکیل کمپلکس زیر می‌توان تفسیر نمود. اثر رقابتی تغییر غلظت اولیه اورانیوم بر جذب در ۴ غلظت اسید در نمودارهای شکل ۷ به خوبی نشان داده شده است [۲۲-۲۵].





شکل ۷-ب. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم با ۰/۰۳ گرم رزین در محیط اسیدسولفوریک



شکل ۷-ج. نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت اولیه اورانیوم با ۰/۰۵ گرم رزین در محیط اسید سولفوریک

واحد ΔH° ، J/mol.k ، تغییر انتالپی استاندارد با واحد J/mol ، ΔG° تغییر انرژی گیبس استاندارد با واحد KJ/mol ، T دمای مطلق با واحد K و R ثابت گازها ($8/314 \text{ J/mol.k}$) است. ΔH° و ΔS° از شیب $(-\frac{\Delta H^\circ}{R})$ و عرض از مبدا $(\frac{\Delta S^\circ}{R})$ منحنی $\ln \frac{q_e}{C_e}$ بر حسب $T/1$ قابل محاسبه است و ΔG° نیز از رابطه $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ به دست می آید.

پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم از محلول حاوی ۳۷۰ ppm اورانیوم توسط رزین IRA-۹۱۰ در جدول ۷ ارائه شده است. در شرایط مورد بررسی تغییر انتروپی استاندارد $6/618 \text{ J/mol}$ و تغییر انتالپی استاندارد $0/697 \text{ J/mol.k}$

از شکل های ۸ و ۹، مشخص است که با افزایش دمای جذب، مقدار K_d و درصد اورانیوم جذب شده، افزایش می یابد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی از معادله گیبس و وانت هاف^{۳۱} به دست می آیند.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

q غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد (ماده جاذب) بعد از تماس (mg/g) ، C_e غلظت تعادلی جسم جذب شده (mg/ml) است. q_e/C_e دارای واحد ml/g است، q_e شدت جذب تعادلی و C_e غلظت تعادلی می باشد. ΔS° تغییر انتروپی استاندارد با

31. Van't Hoff and Gibbs – Helmholtz

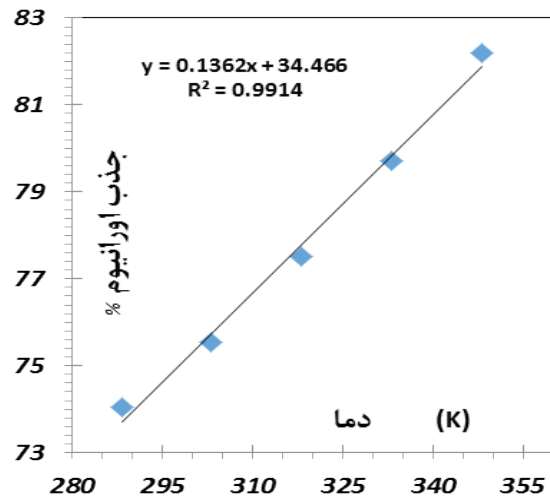
جدول ۸. پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم از محلول حاوی ۳۷۰ ppm اورانیوم توسط رزین IRA-۹۱۰.

غلظت اولیه اورانیوم	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol.k)	ΔG° (KJ/mol)			
			۱۵ C	۳۰ C	۴۵ C	۶۰ C
۳۷۰ ppm	۶/۶۱۸	۰/۰۶۹۷	-۱۳/۴۷	-۱۴/۵۱	-۱۵/۵۶	-۱۷/۶۵

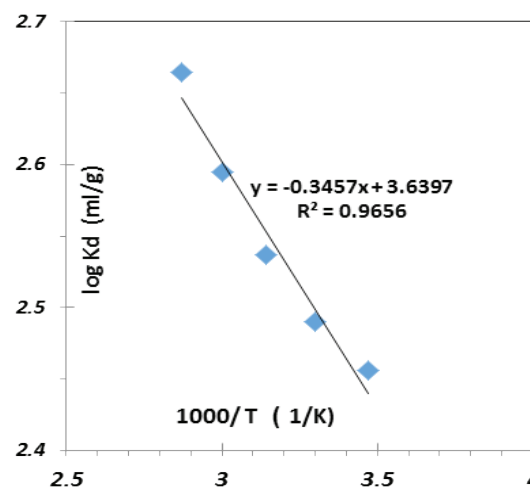
ایزوترم جذب

سرعت جذب سطحی متناسب با نیروهای موثر در این فرآیند می‌باشند که این نیروها از اختلاف بین مقدار ماده جذب‌شده در یک غلظت مشخص با مقداری از ماده جذب‌شونده که می‌تواند در آن غلظت جذب شود، حاصل می‌شود. در نقطه تعادل این اختلاف برابر صفر بوده و به همین لحاظ هیچ نیرویی در جذب سطحی دخیل نخواهد بود. معادلات ایزوترم جذب برای توصیف و بررسی داده‌های تجربی جذب به کار می‌روند. معمولاً فرضیات ترمودینامیکی و پارامترهای این معادلات مدل به یافتن مکانیسم جذب و خواص سطحی کمک می‌کند. تا کنون مدل‌های گوناگونی به منظور بررسی فرایند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته است در بین تمامی مدل‌های ایزوترمی ارائه شده، سه مدل فروندلیچ^{۳۳}، لانگمویر^{۳۴} و BET به‌طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای به‌دست آوردن ایزوترم‌های جذب سطحی برای یک ماده جذب‌شونده، می‌توان مقدار مشخصی از ماده جذب‌شونده را در یک حجم ثابت از محلول نگه داشته و آنچه که تغییر می‌کند مقادیر رزین باشد. رزین و محلول به مدت زمان لازم برای رسیدن به تعادل، در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند. در پایان آزمایش مقدار ماده جذب‌شونده که در داخل فاز محلول باقیمانده است اندازه‌گیری می‌شود و مقدار ماده جذب‌شونده که به ازای واحد جرم ماده جذب‌شده شده (q) محاسبه می‌گردد. مدل ایزوترمی فروندلیچ یک مدل تجربی^{۳۵} است، درحالی‌که مدل لانگمویر و مدل BET دارای اساس تئوری^{۳۶} هستند. ایزوترم لانگمویر بر مبنای مدل جذب تک لایه‌ای^{۳۷} و ایزوترم BET بر مبنای مدل جذب چند لایه‌ای^{۳۸} می‌باشند. ایزوترم جذب لانگمویر در سال ۱۹۱۶ ابتدا فقط برای گاز جذب شده بر روی سطح جذب جامد ارائه گردید اما اکنون با کمی گسترش از این رابطه برای جذب مایع - جامد نیز استفاده می‌شود. این رابطه یک رابطه برگشت‌پذیر^{۳۹} و منطقی^{۴۰} بوده که دارای ۳ فرض

- 33. Freundlich
- 34. Langmuir
- 35. Empirical
- 36. Theoretical
- 37. Monolayer adsorption
- 38. Multiple adsorption
- 39. Reversible
- 40. Rational



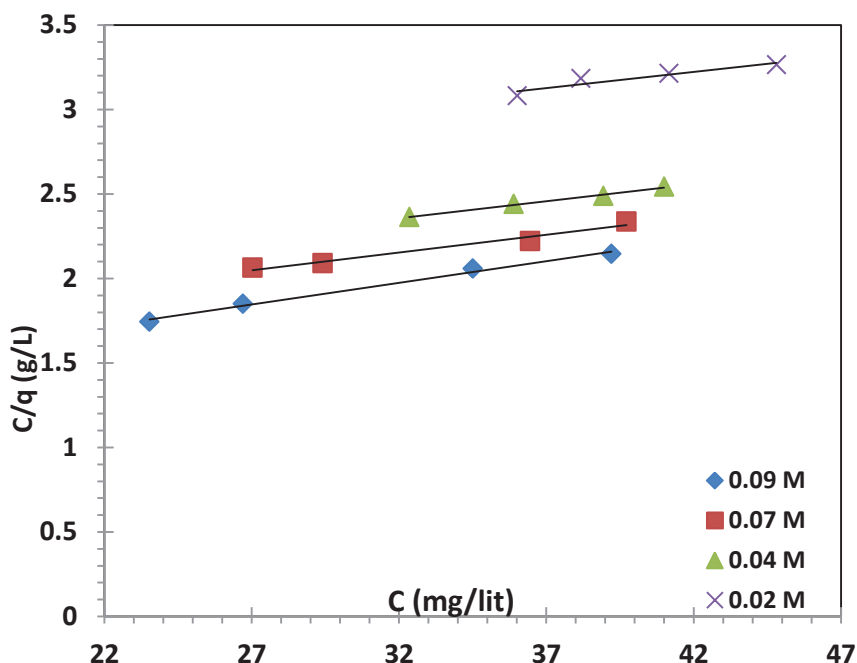
شکل ۸. نمودار تغییرات درصد جذب با دما



شکل ۹. نمودار تغییرات Kd با معکوس دما

می‌باشد. مثبت بودن تغییر آنتالپی استاندارد بیانگر گرماگیر بودن واکنش است. گرماگیر بودن جذب و همچنین کاهش تغییر انرژی گیبس با افزایش دما، بیانگر این مطلب است که انجام این واکنش در دمای بالاتر مطلوب‌تر است. البته با توجه به هزینه بر بودن افزایش دما و کم اثر بودن آن، بهتر است برای انجام این واکنش از دمای محیط استفاده شود و هیچ افزایش دمایی اعمال نگردد.

- 32. endothermic



شکل ۱۰. نمودار ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب اورانیوم بر روی رزین آمبرلایت IRA-910

ماده جذب شونده در فاز محلول بعد از جذب سطحی (mg/lit) و n پارامتر شدت فروندلیچ^{۴۱} می باشد. برای به دست آوردن ثابت های ایزوترم فروندلیچ نمودار log q نسبت به log C مطابق شکل زیر رسم می شود:

مقادیر n بزرگتر از یک بیانگر جذب مناسب اورانیوم بر روی رزین آمبرلایت IRA-910 می باشد. مطابق جدول ۸ ضرایب همبستگی R² برای غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت اسیدسولفوریک ۰/۰۹ و ۰/۰۲ مولار، بیانگر بهترین تناسب داده های تجربی در نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ می باشد.

سینتیک جذب

برای بررسی اثر غلظت اولیه اورانیوم بر سینتیک جذب، ۱۰ سانتیمتر مکعب محلول اسید سولفوریک ۰/۰۹ مولار حاوی اورانیوم (با ۳ غلظت تقریبی ۱۹۰ و ۲۸۰ و ۴۶۰ میلی گرم بر لیتر)، با ۰/۳ گرم رزین مخلوط شده و درون همزن با دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و دور ۳۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفته است. سپس در زمان های مورد نظر، محلول از شیکر خارج شده و پس از جداسازی رزین از محلول به کمک کاغذ صافی، میزان اورانیوم توسط دستگاه ICP اندازه گیری شده است. نهایتاً با توجه به غلظت نهایی پس از جذب، درصد جذب اندازه گیری شده است.

مشاهده می شود که سینتیک در هر ۳ غلظت اورانیوم، روند تقریباً یکسانی داشته و نیز در زمان های یکسان، هرچه غلظت

41. freundlich intensity parameter

می باشد: (۱) تعداد ثابتی از جایگاه های در دسترس در سطح ماده جاذب وجود دارد، به نحوی که تمامی آن ها دارای سطح انرژی یکسانی هستند. (۲) جذب سطحی برگشت پذیر است. (۳) تعادل زمانی حاصل شده است که میزان جذب سطحی مولکول های ماده جذب شونده به داخل ماده جاذب برابر با میزان دفع آن ها از ماده جاذب باشد. ایزوترم جذب لانگمویر با معادله زیر تعریف می شود که در آن C_e و q_e به ترتیب غلظت تعادلی جذب شونده در زمان تعادل و مقدار جذب شونده در زمان تعادل می باشند [۲۶-۲۷].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b_L} + \frac{1}{Q} C_e$$

رابطه غیرخطی جذب لانگمویر

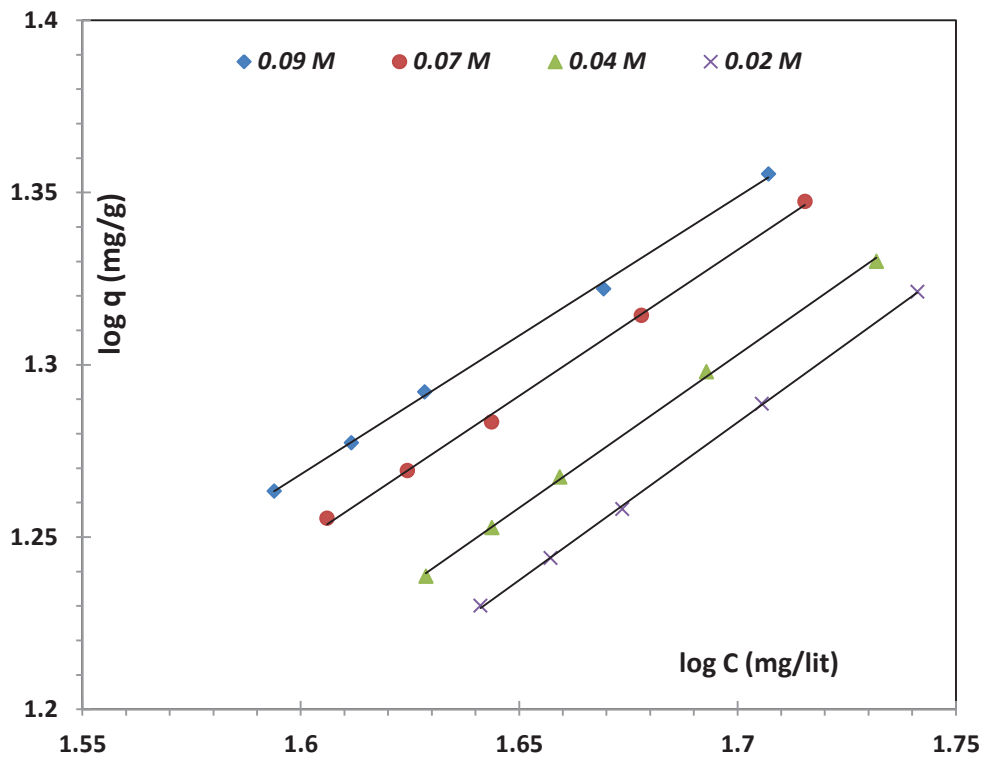
$$q_e = (K_L C_e) / (1 + b_L C_e) \quad \text{یا} \quad q_e = (Q \cdot b_L C_e) / (1 + b_L C_e)$$

برای به دست آوردن ثابت های ایزوترم لانگمویر نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب C_e برای غلظت اولیه اورانیوم ۰/۲ گرم بر لیتر در دمای محیط در چهار غلظت اسیدسولفوریک مطابق شکل زیر رسم می شود. از شکل ۱۰ مشخص است که داده های تجربی در نمودار (مانند معادله تئوری) به صورت یک خط مستقیم قرار گرفته اند و این بیانگر مناسب بودن این مدل برای داده های تجربی مورد بررسی می باشد.

$$q = k_F C^n$$

$$\ln q_e = \ln k_F + n \ln C_e$$

در این رابطه q جرم جذب شده از ماده جذب شونده به واحد جرم ماده جاذب، k فاکتور ظرفیت فروندلیچ، C غلظت



شکل ۱۱. نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب اورانیوم بر روی رزین آمبرلایت IRA-910 نتایج محاسبه ضرایب ایزوترم فروندلیچ برای سه غلظت اولیه اورانیوم در جدول ۹ ارائه شده است.

جدول ۹. ضرایب معادل فروندلیچ

غلظت اولیه اورانیوم (ppm)												ضرایب فروندلیچ
۴۵۵			۲۷۵			۱۸۵						
غلظت اسیدسولفوریک (mol/lit)												
۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۲	
۱e-۴	۳e-۵	۱e-۱۳	۹e-۱۱	۲e-۱۴	۹e-۱۵	۷e-۱۴	۲e-۱۱	۱/۰۶	۹/۶ e-۳	۷e-۵	۲e-۸	K _f
۲/۶۳	۳/۰۲	۷/۹	۶/۷۹	۸/۸	۹/۰۳	۸/۴	۶/۸	۱/۵	۲/۰	۳/۳	۵/۵	n
۰/۹۱	۰/۸۹	۰/۹۰	۰/۹۴	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	R ²

از جداسازی رزین از محلول، به کمک کاغذ صافی، میزان اورانیوم آن توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شده و نهایتاً با توجه به غلظت نهایی پس از جذب، درصد جذب اندازه‌گیری شده است. نتایج این آزمایش در جدول ۱۰ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که سینتیک در هر ۲ غلظت اسید، روند تقریباً یکسانی داشته و در زمان‌های یکسان، در غلظت اسید کمتر، درصد جذب بیشتر است و این نتیجه، دقیقاً مشابه نتیجه ایست که از بررسی اثر غلظت اسید بر درصد جذب در غلظت اورانیوم ۴۶۰ میلی گرم بر لیتر نیز، در زمان‌های تعادلی، بدست آمده بود. برای بررسی مکانیسم سینتیکی کنترل‌کننده فرآیند

اورانیوم بیشتر باشد، درصد جذب کمتر است (در زمان‌های یکسان، درصد جذب با غلظت اورانیوم رابطه عکس دارد) و این نتیجه، دقیقاً مشابه نتیجه ایست که از بررسی اثر غلظت اورانیوم بر درصد جذب در اسید سولفوریک ۰/۰۹ مولار، در زمان‌های تعادلی، بدست آمده بود. برای بررسی اثر غلظت اسیدسولفوریک بر سینتیک جذب، ۱۰ سانتیمتر مکعب محلول اسیدسولفوریک (۰/۰۹ مولار و ۰/۰۲ مولار) حاوی اورانیوم ۴۶۰ میلی گرم بر لیتر، با ۰/۳ گرم رزین مخلوط شده و درون شیکر با دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۳۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفته است. سپس در زمان‌های مورد نظر، محلول را از شیکر خارج کرده و پس

جدول ۱۰. نتایج بررسی سینتیک در محیط اسید سولفوریک حاوی ۴۶۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم

زمان	درصد جذب در ۰/۰۹ مولار اسیدسولفوریک	درصد جذب در ۰/۰۲ مولار اسیدسولفوریک
۵	۶۴	۷۶
۱۰	۶۸	۷۸
۲۰	۷۳	۸۲
۳۰	۷۶	۸۴
۹۰	۸۱	۸۶
۲۴۰	۸۴	۸۷

جذب، مدل‌های سینتیک جذب شبه درجه یک (معادله سرعت لاگرانژ^{۴۲}) و سینتیک جذب شبه درجه دو^{۴۳} با داده‌های تجربی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. فرم کلی مدل سینتیک جذب شبه درجه یک معادله لاگرانژ به صورت زیر است:

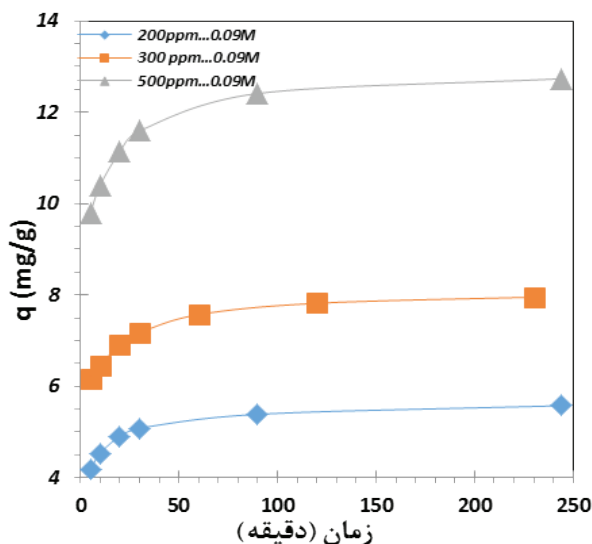
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{1ads} t$$

که در این رابطه q_e و q_t مقدار یون اورانیوم جذب شده در واحد جرم رزین (گرم) در لحظه تعادل و در زمان t است. K_{ads} ثابت سرعت جذب با واحد $1/\text{min}$ می‌باشد. با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب زمان، ثابت سرعت جذب معادله لاگرانژ در فرآیند جذب اورانیوم توسط رزین IRA-۹۱۰ قابل محاسبه بوده و مقادیر آن در جدول ۱۱ ارائه شده است. معادله سینتیک جذب شبه درجه دوه صورت زیر است:

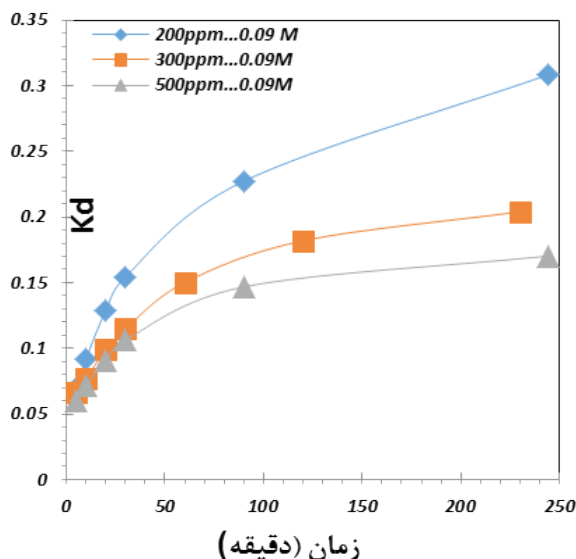
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{یا} \quad \frac{d q_t}{dt} = K_{2ads} (q_e - q_t)^2$$

که q_e و q_t مقدار یون اورانیوم جذب شده در واحد جرم رزین (گرم) در زمان t و در لحظه تعادل بوده و k ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم با واحد $\frac{g}{\text{mg} \cdot \text{min}}$ است [۲۸-۲۹]. در شکل زیر نمودار $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t رسم شده است.

در سینتیک جذب با مدل نفوذ درون ذره‌ای^{۴۴}، با رابطه $q_t = K_{id} t^{0.5}$ ، ثابت سرعت (K_{id}) به وسیله رابطه وبر و موریس^{۴۵} به دست می‌آید، که q_t مقدار یون جذب شده (mg/g) در زمان t می‌باشد. در شکل ۱۵ بر حسب $t^{0.5}$ برای ۳ غلظت اولیه اورانیوم و برای غلظت اولیه اورانیوم ۵۰۰ ppm در محیط اسید سولفوریک ۰/۰۹ و ۰/۰۲ مولار در دمای محیط رسم شده است.



شکل ۱۲-الف. بررسی تغییرات q با زمان در محیط اسیدسولفوریک ۰/۰۹ مولار حاوی ۳ غلظت اولیه اورانیوم



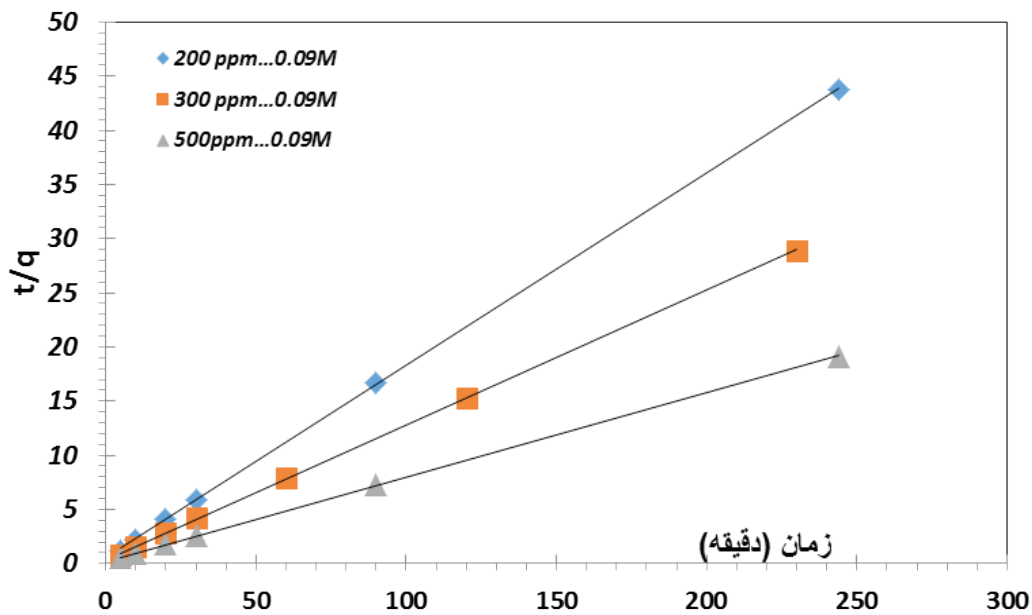
شکل ۱۲-ب. بررسی تغییرات kd با زمان در محیط اسیدسولفوریک ۰/۰۹ مولار حاوی ۳ غلظت اولیه اورانیوم

42. Lagergren

43. pseudo second order

44. Intraparticle diffusion model

45. Weber and Morris



شکل ۱۴. معادله شبه درجه دوم برای ۳ غلظت اولیه اورانیوم در محیط اسیدسولفوریک ۰/۰۹ مولار

جدول ۱۱. پارامترهای سینتیکی جذب اورانیوم از پسماند بر روی رزین IRA-۹۱۰

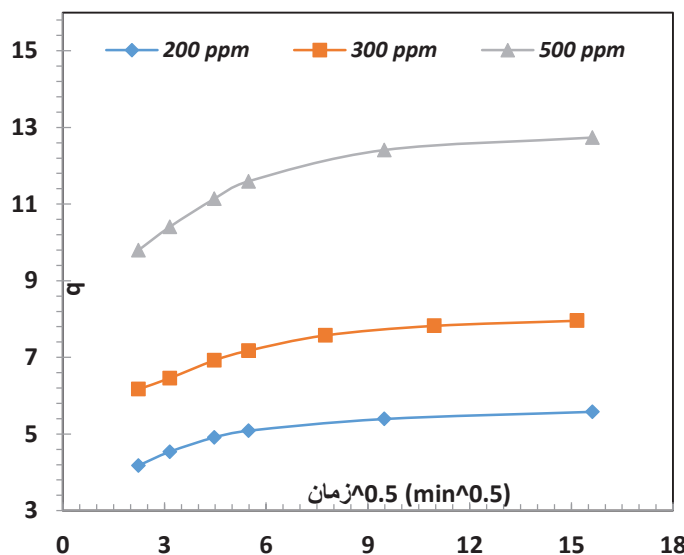
معادله سینتیک	غلظت اولیه اورانیوم (میلی گرم بر لیتر)		
	۱۸۵	۲۷۸	۴۵۷
q_e داده های تجربی (mg/g)	۵/۵۸	۸	۱۲/۸
K_{1ads} (min-1)	۰/۲۹۳	۰/۳۱۷	۰/۳۱۶
q_e محاسبه شده (mg/g)	۵/۱۹۴	۷/۴۱۱	۱۱/۸۴
R^2	۰/۶۷۴	۰/۵۴۴	۰/۵۸۵
K_{2ads} (g/mg.min)	۰/۰۸۵	۰/۰۴۹	۰/۰۳۴
q_e محاسبه شده (mg/g)	۵/۵۲	۸	۱۲/۸
R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹

حدود ۲۰ درصد جرمی اورانیوم است و یک نمونه صنعتی بوده و عمده عناصر موجود در آن به جز اورانیوم، آهن و نیکل و مس (مواد اولیه آلیاژ مونل که رآکتور از آن ساخته شده است) می باشد.

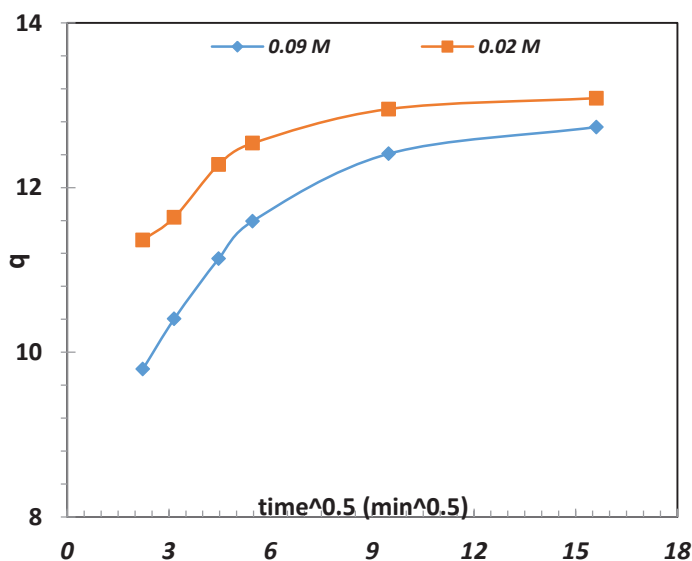
با بررسی جذب اورانیوم توسط رزین آمبرلایت IRA-910 از محیط اسیدسولفوریک به عنوان تابعی از غلظت اسید، جرم رزین، زمان تماس و غلظت اولیه اورانیوم مشخص شد که میزان جذب اورانیوم به غلظت اسید سولفوریک بسیار مرتبط بوده و بیشینه جذب در اسیدیته ۰/۰۹ مولار به دست آمده است. زمان تعادلی این فرآیند ۲ ساعت بوده و در این زمان با غلظت های اولیه اورانیوم ۱۸۰، ۲۷۰ و ۴۵۰ میلی گرم بر لیتر، به ترتیب با استفاده از ۰/۱۵ و ۰/۳ و ۰/۵ گرم رزین، می توان

۴. نتیجه گیری

یکی از مهم ترین اهداف توسعه چرخه سوخت هسته ای، کاستن میزان مصرف اورانیوم و بهره گیری کامل تر از آن می باشد؛ به طوری که منابع اورانیوم موجود بتوانند در اختیار نسل های بعد نیز قرار گیرند. یکی از پسماندهای مهم ایجاد شده در چرخه سوخت هسته ای، پودر جامد سبز رنگ به وجود آمده در رآکتور فلوریناسیون تترا فلورید اورانیوم در کارخانه فرآوری اورانیوم می باشد که به علت کارکرد نامناسب این رآکتور بستر سیال در سال های ابتدایی شروع کار، حجم قابل توجهی از این پسماند انباشته شده است. در این تحقیق، جذب اورانیوم موجود در این نوع از پسماند توسط رزین آمبرلایت IRA-910 بررسی شده است. این پسماند حاوی



شکل ۱۵-الف. مدل نفوذ درون ذره‌ای وبر و موریس برای ۳ غلظت اولیه اورانیوم در محیط اسید سولفوریک ۰/۰۹ مولار با ۰/۳ گرم رزین در دمای محیط



شکل ۱۵-ب. مدل نفوذ درون ذره‌ای وبر و موریس برای غلظت اولیه اورانیوم ۵۰۰ ppm در محیط اسید سولفوریک ۰/۰۹ و ۰/۰۲ مولار در دمای محیط

کاهش تغییر انرژی گیبس با افزایش دما، بیانگر گرماگیر بودن و مناسب بودن انجام آن در دمای بالاتر می‌باشد. ضرایب ایزوترم فروندلیچ برای سه غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۵، ۲۷۵ و ۴۵۵ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شد. ضرایب همبستگی R^2 برای غلظت اولیه اورانیوم ۱۸۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت اسیدسولفوریک ۰/۰۹ و ۰/۰۲ مولار، تناسب بسیار خوب داده‌های تجربی در نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ را نشان داد. در بررسی سینتیک، مشخص شد که این فرآیند با مدل سینتیک جذب شبه درجه دو تطابق بسیار خوبی دارد.

۸۶ درصد اورانیوم پسماند را جذب نمود. به‌علت رقابت اورانیوم و سولفات در جذب، در غلظت‌های کمتر اسید (۰/۰۲ و ۰/۰۴ مولار اسید سولفوریک)، میزان جذب اورانیوم با غلظت اولیه آن دارای نسبت مستقیم بوده و در غلظت‌های بیشتر (۰/۰۷ و ۰/۰۹ مولار اسید سولفوریک) این رابطه به صورت نسبت معکوس می‌باشد. همچنین نسبت مستقیمی بین دما و میزان جذب اورانیوم مشاهده شده و با ۶۰ درجه افزایش دما، ۸ درصد جذب اورانیوم افزایش یافته است. برای جذب اورانیوم از پسماند حاوی ۳۷۰ ppm اورانیوم اولیه با ۰/۱ گرم رزین، تغییر انتروپی استاندارد 0.0697 J/mol.k و تغییر آنتالپی استاندارد 618 J/mol و تغییر انرژی گیبس در دماهای مختلف محاسبه گردیده است. مثبت بودن آن‌ها همچنین

Conclusions

One of the most important purposes of developing of nuclear fuel cycle is to reduce uranium consumption. So that existing uranium resources can be given to future generations. One of the important wastes generated in the nuclear fuel cycle is the green solid powder generated in the tetrafluoride uranium fluorination reactor at the uranium conversion facility. Due to the improper operation of this fluid bed reactor in the early years of operation, a significant amount of this waste has been accumulated. In this study, uranium absorption of this type of waste was investigated by IRA-910 amberlite resin. This waste is an industrial sample and contains about 20% of uranium. The main elements in it are uranium, iron, nickel and copper (the raw material of the Monel alloy which the reactor is made from it).

By examining uranium adsorption by IRA-910 resin from sulfuric acid medium as a function of acid concentration, resin mass, contact time and initial uranium concentration, it was found that uranium uptake was very related to sulfuric acid concentration and the maximum adsorption was obtained in 0.9 M H_2SO_4 . The equilibrium time of this process was 2 hours and at this time with the initial concentrations of uranium 180, 270 and 450 mg / l, and by using 0.15, 0.3 and 0.5 g resin, respectively, uranium uptake was 86 %. Due to the competition between

uranium and sulfate in adsorption, at low acid concentrations (0.02 and 0.04 molar sulfuric acid), uranium uptake with its initial concentration has a direct ratio and at higher concentrations (0.07 and 0.99 molar sulfuric acid) This relationship is inverse. There is also a direct relationship between uranium uptake and temperature, with a 60-degree increase in temperature uranium uptake increase 8 %. To absorb uranium from waste containing 370 ppm uranium with 0.1 g of resin, the standard entropy change was 0/0697 J/ (mol.k) and the standard enthalpy change was 6/618 J/mol and the change of Gibbs energy at different temperatures were calculated. . positives standard entropy change and standard enthalpy change also decrease in the Gibbs energy change as the temperature incises, indicating that this process is endothermic and suitable for doing at higher temperatures. freundlich isotherm coefficients were calculated for the three initial concentrations of uranium 185, 275 and 455 mg / l. The R^2 correlation coefficients for the initial uranium concentration of 185 mg / l and 0.09 M and 0.02 M sulfuric acid showed a very good fit of the experimental data in the Frondelich absorption isotherm diagram. In the kinetic study, it was found that this adsorption process is in very good agreement with the pseudo second order -adsorption model.

References

- [1] Manchanda V.K., Pathak P.N. Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview. *Separation and Purification Technology* 2004; 35(2):85-103.
- [2] Crowley K. D. Nuclear Waste Disposal: The Technical Challenges. *Physics Today* 1997; 50: 32-39.
- [3] Kabay N., Demircioğlu M., Yaylı S., Gunay E., Yuksel M., Sağlam M., Streat M. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins. *Industrial Engineering Chemistry Research* 1998; 37: 1983-1990.
- [4] Qadeer R, Hanif J, Saleem M and Afzal M. Effect of alkali metals, alkaline earth metal and lanthanides on the adsorption of uranium on activated charcoal from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1991; 165 (4): 243-253.
- [5] Guettaf H, Becis A, Ferhat K, Hanou K, Bouchiha D, Yakoubi K and Ferrad F. Concentration-purification of uranium from an acid leaching solution. *Phys Procedia* 2009; 2(3):765-771.
- [6] Gama J S, Barry J, and Crouse P L. Batch adsorption study of uranium on various ion exchange resins as an alternative method to solvent extraction. *Conference of the South African Advanced Materials* 2018; 430.
- [7] Kilislioglu A, Bilgin B. Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes* 2003; 58: 155-160.
- [8] Dietz M.L., Horwitz E.P, Sajdak L.R, Chiarizia R. An improved extraction chromatographic resin for the separation of uranium from acidic nitrate media. *Talanta* 2001; 54: 1173-1184.
- [9] Praveen R.S, Metilda P, Daniel S, Prasada Rao T. Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin beads. *Talanta* 2005; 67(5): 960-967.
- [10] Nogami M, Ishihara T, Maruyama K, Ikeda Y. Effect of chemical structure of monoamide resins on adsorptivity to uranium(VI) in nitric acid media. *Progress in Nuclear Energy* 2008; 50 (2-6): 462-465.
- [11] Manjusha K, Reeta V.R. Amberlite XAD-2 impregnated organophosphoric acid extraction for separation of uranium(VI) from rare earth. *Journal of Desalination* 2008; 232 (1-3): 191-197.
- [۱۲] پژوهشگران پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، زیر نظر دکتر محمد قنادی مراغه. چرخه سوخت هسته‌ای. انتشارات زلال کوثر، با همکاری روابط عمومی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۱۳۸۸.
- [13] Nagar M.S. Evaluating Commercial Macroporous Resin (D201) for Uranium Uptake in Static and Dynamic Fixed Bed Ion Exchange Column. *International Journal of New Chemistry* 2020; 7 (2): 150-168.
- [14] Sheta M E , Abdel-Samad A A, Mousa M A and Aly H F. Application of liquid-liquid extraction for waste Effluents treatment. *Arab journal of nuclear and applications* 2010; 43(2): 65-74.
- [15] Abdel Aal M.M, AbdelSamad A.A. Comparative Chemical Studies Between Fixed Bed and Batch Dynamic Ion Exchange Techniques for Extraction of Uranium. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications* 2019; 52 (2): 187-200.
- [16] Rahmati A, Ghaemi A ,Samadfam M. Kinetic and thermodynamic studies of uranium(VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin. *Annals of Nuclear Energy* 2012; 39: 42-48.
- [17] Tianzhen Ye, Zhirong Liu, Zhiwang Cai. Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution by novel dibutyl imide chelating resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2019; 323: 223-232.
- [18] Masoud A.M; Saeed M; . Taha M.H; El-Maadawy M. M. Uranium Adsorption from Bahariya Oasis leach liquor via TOPO Impregnated Bentonite Material; Isothermal, kinetic and Thermodynamic Studies. *Egyptian Journal of Chemistry* 2020; 63(2): 721-741.
- [19] Ahmad A.A. Kinetics of uranium adsorption from sulfate medium by a commercial anion exchanger modified with quinoline and silicate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2020; 324: 1387-1403.
- [20] Wahab S.A ; Rezikb A, Abu Khoziem H.A,Khalid E, Abdellah W. Kinetics of uranium carbonate leaching process from carbonaceous shale, southwestern Sinai, Egypt. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* 2019; 4-19.
- [21] Olmez Aytas S, Akyil S, Eral M. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2004; 260: 119.125.
- [22] Yaochi L, Wei X , Weijian X , Hanmao L Xiaowen Z. Comparison between two commercial uranium resins and a uranyl sulphate imprinted resin based on self-assembling MIT. *Frontiers of Chemical Engineering in China* 2007; 1(4):327-331.
- [23] Chanda M and Rempel G.L. Uranium sorption behavior of a macroporous, quaternized poly(4-vinylpyridine) resin in sulfuric acid medium. *Reactive Polymers* 1992; 18 :141-154.
- [24] Nough Kouraim M, Sheta M.E.S and Abd Elaal M.M . Investigation of uranium sorption from acidic sulfate solution using organosilicate compound and Amberlite IRA 402. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2005; 78 (5):7223-726.
- [25] Kolomiets D.N, Troshkina I. D, Sheremet'ev M. F, and Konopleva L. V. Sorption of Uranium from Sulfuric Acid Leaching Solutions by Strongly Basic Anion Exchangers. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2005; 78(5):. 722- 726.
- [26] Khayyun1 T.Sh, Mseer.A.H. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science* 2019; 9:170-178.
- [27] Kowsari M.R., Sepehrian H, Fasihi J, Arabieh M, Mahani M. Adsorptive Behavior of an Amberlite Anion Exchanger Resin for Uranium (VI) Sorption in the Presence of Sulfate Anions. *International Journal of Engineering* 2016;29 (2): 170-175.
- [28] Massoud A , Masoud A.M., Youssef W. M. Sorption characteristics of uranium from sulfate leach liquor by commercial strong base anion exchange resins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2019; 322: 1065-1077.
- [29] Shaimaa M.A.E. Sorption of uranium after carbonate leaching by low cost activated carbon-aluminum ferrisilicate composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2020; 1029-10397.