

مقایسه قابلیت جذب نانو زئولیت‌های طبیعی فیروزکوه و تبریز در حذف یون‌های توریم و اورانیم از محلول آبی

عبدالرضا نیلچی، زهرا شیرینی یکتا*

پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

ریحانه فائق

گروه مهندسی هسته‌ای، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: جداسازی یون‌های توریم و اورانیم موجود در پسمان‌های رادیواکتیو از فرایندهای مهم و پیچیده در مدیریت و انبارکردن دورریزهای رادیواکتیو صنایع هسته‌ای به حساب می‌آید. یکی از روش‌های حذف عنصرهای رادیواکتیو از پسمان‌های هسته‌ای استفاده از جاذب‌های طبیعی است. با این رویکرد در این پژوهش زئولیت‌های طبیعی مربوط به منطقه‌های فیروزکوه و تبریز با استفاده از دستگاه‌های $FT-IR$ ، XRD ، BET و XRF شناسایی شدند. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که نمونه‌های طبیعی دارای ساختار کلینوپتیلولیت و فروکارفولیت و میانگین اندازه ذره‌ها ۳۰ و ۳۸۱۷ نانومتر و مساحت سطح ۲۸۵۱ و ۴۷۸ متر مربع بر گرم به ترتیب برای زئولیت‌های فیروزکوه و تبریز است. تأثیر متغیرهای pH ، زمان تماس فاز محلول و مبادله‌کننده، غلظت اولیه یون‌ها و مقدار جرم جاذب بر میزان جذب بررسی و شرایط بهینه برای عملکرد دلخواه مبادله‌کننده‌ها برای جداسازی یون‌های مورد مطالعه تعیین شد. بیش‌ترین جذب یون‌های توریم بر روی هر دو جاذب در شرایط آزمایشی بهینه در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=4$ ، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و وزن ۰٫۱ گرم، ۹۶٫۹۳٪ و ۹۶٫۵۷٪ و برای یون اورانیم نیز بیش‌ترین جذب در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، $pH=4$ برای زئولیت فیروزکوه و $pH=5$ برای زئولیت تبریز، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و وزن ۰٫۱ گرم، ۹۳٫۰۱٪ و ۵۲٫۶۸٪ به ترتیب توسط زئولیت فیروزکوه و تبریز به دست آمد که با افزایش جرم زئولیت تبریز تا ۰٫۳ گرم بیش‌ترین مقدار جذب اورانیم به ۸۳٫۶۵٪ رسید.

واژه‌های کلیدی: زئولیت؛ اورانیم، توریم؛ جاذب طبیعی؛ مدیریت پسمان.

KEYWORDS: Zeolite; Uranium; Thorium; Natural adsorbent; Waste management.

مقدمه

اورانیم سنگین‌ترین فلز موجود در طبیعت با وزن ویژه ۱۸٫۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب است. ایزوتوپ ^{235}U با فراوانی ۰٫۷ درصد در نیروگاه‌های هسته‌ای به عنوان سوخت و در سلاح‌های هسته‌ای به عنوان ماده منفجره استفاده می‌شود. فراوان‌ترین

اورانیم سنگین‌ترین فلز موجود در طبیعت با وزن ویژه ۱۸٫۹ گرم بر سانتی‌مترمکعب است. ایزوتوپ ^{235}U با فراوانی ۰٫۷ درصد در نیروگاه‌های هسته‌ای به عنوان سوخت و در سلاح‌های هسته‌ای به عنوان ماده منفجره استفاده می‌شود. فراوان‌ترین

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: zshiri@aeoi.org.ir

در شبکه ایجاد می‌شود که توسط کاتیون‌های یک ظرفیتی یا دو ظرفیتی موجود در شبکه خنثی می‌شوند. این کاتیون‌ها متحرک بوده و خاصیت تبادل کاتیونی را برای زئولیت فراهم می‌آورند. مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها استفاده در کشاورزی و آلودگی زدایی به‌وسیله جداسازی، جذب، رهاسازی و تبادل یونی است.

در سال ۲۰۰۷ میلادی، سیف‌الله محمد و همکار به سنتز نانوبلور زئولیت Y برای حذف فلزهای سنگین مانند سرب (Pb) و کروم (Cr) پرداختند. در طول جذب، پراسنجه‌هایی مانند غلظت محلول، زمان جذب و اثر درجه حرارت مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش به ترتیب: بار، غلظت اولیه و دما (با توجه به در دسترس بودن سطح بیش‌تر و حجم منافذ جاذب) نشان داده شده که ظرفیت جذب Pb^{2+} بالاتر از Cr^{3+} است و نانوبلور عملکرد خوبی را در حذف سرب و کروم تا راندمان ۸۸٫۹۷٪ نشان می‌دهد [۸].

در سال ۲۰۰۶ میلادی، کاظمیان^(۱) و همکاران حذف یون‌های کادمیم (II) و منگنز (II) از آب‌های آلوده با استفاده از زئولیت‌های طبیعی منطقه سمنان و میانه و همچنین زئولیت‌های سنتزی A و P به روش ناپیوسته بررسی نمودند. نتیجه‌ها نشان داد که توانایی زئولیت‌های A و P برای جذب هر دو یون نسبت به زئولیت‌های منطقه سمنان و میانه بیش‌تر می‌باشد [۹].

در سال ۲۰۰۸ میلادی، قاسمی^(۲) و همکاران با سنتز زئولیت‌های A و P از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به بررسی جذب یون اورانیم پرداختند. برای بهبود میزان جذب یون مورد نظر پارامترهای زمان تماس، دما و غلظت یون فلزی را مورد بررسی قرار دادند [۱۰].

در سال ۲۰۰۸ میلادی، سابریا^(۳) و همکاران برای حذف یون اورانیم از نانوبلور سنتزی نوع آکاگونیت استفاده کردند. پراسنجه‌های pH، زمان تماس، دما و غلظت جذب‌شونده روی کارایی جاذب بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که بیش‌ترین مقدار جذب اورانیم (>۹۹٪) در pH=۴، غلظت اولیه ۵۰ mg/L و مقدار جاذب ۰٫۰۱ گرم به دست می‌آید [۱۱].

در سال ۲۰۰۹ میلادی، شواو^(۴) و همکاران به بررسی حذف یون‌های یوروپیم از محلول‌های آبی توسط زئولیت ZSM-5 پرداختند. آزمایش جذب یون‌های یوروپیم توسط زئولیت ZSM-5 نشان داد که به شدت وابسته به pH است. آن‌ها با استفاده از این جاذب توانستند یون‌های یوروپیم (III) را از محلول‌های آبی با این جاذب پیش‌تغلیظ و جداسازی نمایند [۱۲].

کشاورزی و هوادیدگی کانی‌های دارای اورانیم می‌توانند خاک‌ها را با مقدارهای گوناگون اورانیم آلوده کنند [۱]. توریم از عنصرهای شیمیایی جدول تناوبی است با عدد اتمی ۹۰ که نشانه آن Th است. اگر توریم به ^{232}U تبدیل شود می‌تواند به‌عنوان سوخت هسته‌ای جایگزین شود. نگهداری و جابه‌جایی توریم دو خطر عمده دارد: (۱) خطر اول مربوط به تابش پرتو α می‌باشد. در صورتی که توریم در اثر بلعیدن وارد بدن شود تابش پرتو α خطرناک است و می‌تواند منجر به صدمه‌ی همیشگی مغز استخوان و یا مرگ شود. (۲) خطر دیگر مربوط به تابش پرتو γ است که در زمان کار با توریم تابیده می‌شود [۲].

بنابراین کاهش و حذف یون‌های توریم و اورانیم موجود در آب‌های آلوده در مدیریت پسمانداری هسته‌ای به لحاظ خطرهای فراوان شناخته شده آن برای بشر اهمیت می‌یابد. برای حذف و جداسازی انتخابی این یون‌ها از محلول‌های رقیق آبی و نمونه‌های پس‌آب، روش‌های گوناگونی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های رسوب‌گیری، تبادل یون و استخراج حلالی اشاره کرد. بسیاری از این روش‌ها غیر اقتصادی، با صرف هزینه‌های زیاد، بازدهی پایین برای حذف یون‌ها و همراه با تولید آلودگی‌های ثانویه بوده و برای غلظت‌های پایین غیرمفید هستند [۳]. اما در دهه‌های اخیر از جاذب‌های گوناگونی برای تصفیه‌ی پسمان‌های مایع استفاده می‌شود و برای حذف تا بیش‌ترین مقدار ممکن و به صرفه بودن روش، تحقیق و پژوهش در زمینه‌ی استفاده از جاذب‌های طبیعی و بررسی ویژگی‌های آن‌ها ضروری به‌نظر می‌رسد که تلاش‌هایی برای تولید و به کار بردن مواد ارزان قیمت برای حذف آلودگی ناشی از فلزهای سنگین، در آب‌ها و پساب‌های صنعتی صورت گرفته است. تعدادی از جاذب‌های ارزان شامل کربن، زغال نارس، خاک رس، کیتوسان، پسمان‌های کشاورزی و خاکستر بادی می‌باشد [۴]. اما امروزه از جمله مواد معدنی با کاربرد گسترده در حذف آلودگی‌ها زئولیت‌ها هستند که با توجه به ویژگی‌های یگانه آن‌ها مانند مساحت سطح و ظرفیت تبادل یون بالا، قیمت پایین و مقاومت مکانیکی مناسب به‌طور گسترده در بهبود کیفیت آب و هوا مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵-۷]. واحدهای ساختمانی اولیه زئولیت‌ها را چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 تشکیل می‌دهند. به ازای هر چهار وجهی AlO_4 موجود در شبکه زئولیت، یک بار منفی

(۱) Kazemian

(۲) Ghasemi

(۳) Sabriye

(۴) D.D. shao

در سال ۲۰۱۶ میلادی، ایران‌نژاد^(۳) و اهالی/آبادیه جذب فلز سنگین کادمیم توسط کامپوزیت زئولیت و خاکستر بادی آهنی از محلول آبی کادمیم مورد بررسی قرار دادند. زئولیت از منطقه سمنان و خاکستر بادی آهنی از کارخانه فولاد مبارکه تهیه شده بود. بهترین شرایط جذب کادمیم در غلظت ۸۰۰ ppm، pH=۵/۵ و زمان ۴۰ دقیقه به دست آمد. در این شرایط ۷۳/۴ mg/g از کادمیم موجود در محلول حذف شد [۱۷].

یکی از نگرانی‌های عمده صنعتی، سمیت فلزهای سنگین مانند بور در پساب صنایع پتروشیمی می‌باشد. بنابراین در پژوهش دیگری، علی شکراله زاده طهرانی و همکاران مقایسه‌ای بین کلینوپتیلولیت طبیعی و اصلاح‌شده با سولفوریک اسید به عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف بور از محیط آبی انجام دادند. نتیجه نشان داد که کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده تمایل بیشتری به جذب بور در مقایسه با کلینوپتیلولیت اصلاح‌نشده دارد. همچنین پراسنجه‌هایی چون غلظت اولیه بور، اندازه ذره‌های جاذب، مقدار جاذب و pH محیط مایع با روش تماس مستقیم جاذب و محلول دارای آلاینده بور بر میزان جذب مؤثر است. مقدار بهینه جذب بور توسط کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده در pH برابر ۸، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و میزان جاذب ۴۸۰ گرم بر لیتر مقدار بهینه جذب کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده برای به دست آوردن بیش‌ترین راندمان جذب مناسب تشخیص داده شد. درصد حذف بور توسط کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده در شرایط بهینه ۹۲/۳۵٪ می‌باشد. همچنین نتیجه‌های به دست آمده از ایزوترم فرنرلیچ و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند [۱۸].

پس از انقلاب صنعتی، غلظت گازهای گلخانه‌ای در جو به سرعت افزایش یافت. گرم شدن کره زمین با انتشار گازهای گلخانه‌ای ایجاد و انتشار کربن دی‌اکسید از مهم‌ترین دلایل آن محسوب می‌شود. در حال حاضر روش‌های گوناگونی برای حذف کربن دی‌اکسید از جریان‌های گازی وجود دارد. یکی از روش‌های پیشنهاد شده، استفاده از زئولیت به عنوان جاذب است که با روش غربال مولکولی، گاز کربن دی‌اکسید را جدا می‌کند. زهر/ بیگم مختاری حسینی در مطالعه جداگانه‌ای، امکان حذف کربن دی‌اکسید موجود در گاز دودکش کارخانه سیمان سبزوار توسط زئولیت کلینوپتیلولیت سبزوار را مورد بررسی قرار داد. بدین منظور ستونی در مقیاس آزمایشگاهی طراحی و ساخته شد و تأثیر سه عامل اندازه زئولیت،

در سال ۲۰۱۱ میلادی، یونس خزایی و همکاران به مطالعه حذف یون‌های توریم از محلول‌های آبی توسط کلینوپتیلولیت سدیمی پرداختند. اثر pH تحت تأثیر ظرفیت جذبی توریم بود که بیش‌ترین ظرفیت جذب در pH=۴ به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت اولیه، کاهش در راندمان حذف دیده می‌شود. مطالعه‌های سینتیک و هم‌دمای جذب بررسی شدند، مدل شبه مرتبه دوم بهترین مدل برای توصیف سینتیک جذب بود و ایزوترم جذب لانگمویر ارتباط بهتری با داده‌های تجربی داشت [۱۳].

رادها تومار^(۱) و همکار در سال ۲۰۱۱ میلادی، رفتار جذبی نانوبور زئولیت موردنیت را برای حذف یون‌های یوروپیم و توریم از پسمان‌های آبی مورد مطالعه قرار دادند، ۴ نوع زئولیت موردنیت سنتز شدند. نتیجه‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس نشان داد که اندازه بلوری شدن با افزایش در کلیابیت متوسط سنتز افزایش می‌یابد. آن‌ها با بررسی اثر پراسنجه‌های گوناگون، مانند pH، زمان و مقدار جاذب دیدند که در pH=۵ و در زمان کمتر از ۴ ساعت، هر ۴ نوع زئولیت موردنیت با راندمان ۹۰٪ قادر به جذب یون‌های توریم و یوروپیم از پسمان‌های آبی می‌باشند [۱۴].

در سال ۲۰۱۳ میلادی پانکاج شارما^(۲) و همکاران به مطالعه و بررسی سنتز زئولیت Na-HEU برای حذف یون‌های توریم و یوروپیم از پسمان‌های آبی پرداختند. بیش‌ترین ظرفیت جذبی زئولیت NA-HEU برای توریم (IV) و یوروپیم (III) با pH اولیه ۵ و زمان تعادل ۴ ساعت و مقدار جاذب ۱۰۰ میلی گرم یافت می‌شود. جذب کارآمد، باراندمان حدود ۸۳٪ برای یون‌های توریم (IV) و ۹۲٪ برای یون‌های یوروپیم (III) صورت گرفت. زئولیت Na-HEU دارای پتانسیل خوبی برای جذب یون‌های یوروپیم (III) در مقایسه با توریم (IV) بود [۱۵].

در سال ۲۰۱۳ میلادی نشاط^(۳) و همکاران به بررسی کارایی کلینوپتیلولیت میانه در حذف یون کادمیم از محلول آبی پرداختند. نتیجه‌های به دست آمده از یک سامانه پیوسته نشان داد که کارایی حذف یون کادمیم با افزایش pH از ۶ به ۸ و زمان تماس از ۳۰ به ۹۰ دقیقه افزایش یافته است. کم‌ترین میزان حذف کادمیم در غلظت ۲۰ mg/L آن ۴۳/۸۴ درصد و بیش‌ترین میزان حذف در غلظت ۱۰ mg/L آن برابر ۷۴/۴۴ درصد بوده است [۱۶].

(۱) Radha Tomar

(۲) Pankaj Sharma

(۳) Neshat

(۴) Irranajad

شده است. تعیین غلظت عناصر با روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) Varian مدل Liberty ۱۵۰AX و تنظیم pH با pH متر ۸۲۷ Metrohm انجام شده است.

روش انجام آزمایش

به منظور بررسی ویژگی‌های جذبی ژئولیت‌ها، نخست ژئولیت مورد نظر یک ساعت پیش از انجام آزمایش‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در درون آون قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود. سپس ۰/۱ گرم از آن را به همراه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول دارای ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های توریم و اورانیم که pH آن با سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید (هر دو ۰/۱ مولار) تنظیم شده است در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در شیکر قرار داده شد. پس از گذشت زمان تعادل غلظت یون مورد نظر در محلول با استفاده از روش ICP اندازه‌گیری شد. برای به‌دست آوردن شرایط بهینه برای جذب بالای یون‌ها بر روی جاذب پراسنجه‌های گوناگون بررسی و درصد جذب از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

$$U_p = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی گونه یونی جذب‌شونده (میلی‌گرم بر لیتر) است. پراسنجه‌های مورد بررسی در کار حاضر عبارت بودند از تأثیر pH، زمان، مقدار جاذب و مقدار جذب‌شونده که به روش یک در زمان بررسی شدند.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار ژئولیت‌های فیروزکوه و تبریز

در طیف‌های IR، هر طیف را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد. یک دسته از پیک‌ها مربوط به ارتعاش‌های داخلی واحدهای اولیه چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 می‌باشند و دسته‌ای دیگر مربوط به اتصال‌های مابین چهاروجهی یا به اصطلاح شبکه ثانویه ژئولیت می‌باشد. در طیف فرسرخ این مبادله‌کننده‌ها که در شکل ۱ نشان داده شده است پیک پهن جذبی در ناحیه $1300-950\text{ cm}^{-1}$ و دومین باند قوی در $500-400\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی T-O (اتصال‌های بین تتراهدرال یا چهاروجهی-اکسیژن) می‌باشند. دومین گروه فرکانس‌ها که به اتصال‌های بین چهاروجهی و شکل‌گیری واحدهای ثانویه مربوط می‌باشد

نسبت ارتفاع به قطر ستون پر شده با ژئولیت (L/D) و فشار گاز ورودی به ستون، بر فرایند جذب با استفاده از روش آماری تاگوچی در سه سطح مورد بررسی قرارگرفت. تجزیه و تحلیل نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که در بازه‌ی متغییرهای مورد بررسی، مهم‌ترین عامل مؤثر بر فرایند جذب، اندازه ذره‌های ژئولیت است. در شرایط بهینه به دست آمده، اندازه ذره‌های ۲ تا ۲/۳۶ میلی‌متر، نسبت ارتفاع به قطرستون ۱۰/۸ و فشار ۹۰ تا ۹۵ کیلو پاسکال، پس از ۱۰ دقیقه حدود ۸۰ درصد و پس از یک ساعت بیش از ۶۰ درصد CO_2 موجود در گاز دودکش توسط ستون ژئولیت حذف شد [۱۹].

همچنین با توجه به وجود منابع عظیم ژئولیت در ایران و بهره‌برداری از این منابع در مناطق گوناگون ایران، این منابع می‌توانند به طور گسترده‌ای در حذف آلاینده‌های زیست محیطی مورد استفاده قرار گیرند. معمول‌ترین و فراوان‌ترین ژئولیت‌ها کلینوپتیلولیت، هیولاندیت، موردینت، آنالسیم و فیلپسیت می‌باشند، که در این میان کلینوپتیلولیت فراوان‌ترین ژئولیت طبیعی است [۲۰، ۷]. بنابراین در این پژوهش، ویژگی‌های جذبی ژئولیت‌های طبیعی مناطق فیروزکوه و تبریز نسبت به یون‌های توریم و اورانیم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای عملکرد دلخواه این مبادله‌کننده‌ها به‌دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده از این کار در مقایسه با کارهای مشابه انجام شده با جاذب‌های دیگر ژئولیت برای یون‌های توریم و اورانیم [۱۵-۱۳، ۱۱] به تقریب نشان دهنده نتیجه‌های یکسانی از لحاظ pH بهینه، زمان بهینه جذب، جرم جاذب به کار برده شده و میزان درصد جذب یون‌ها (بالای ۹۵٪) می‌باشد به جز یون اورانیم با استفاده از ژئولیت تبریز در این کار که برای جذب بالا نیاز به جرم جاذب به تقریب ۰/۳ گرم می‌باشد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کلیه واکنشگرهای شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت‌های Aldrich یا Merck تهیه شده‌اند. برای شناسایی گروه‌های عاملی جاذب، تعیین ساختار کریستالی، تعیین مقدار و نوع عناصر، مساحت سطح ویژه و مقدار میانگین قطر حفره‌ها به ترتیب از اسپکتروسکوپی فرسرخ (FT-IR) مدل Philips (XRD) Brucker-Vector ۲۲، پراش پرتو ایکس (XRD) Philips مدل PW۱۱۳۰، اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو X مدل Oxford ED۲۰۰۰، تخلخل سنج (BET) Quantachrome مدل NovaWin۲ استفاده

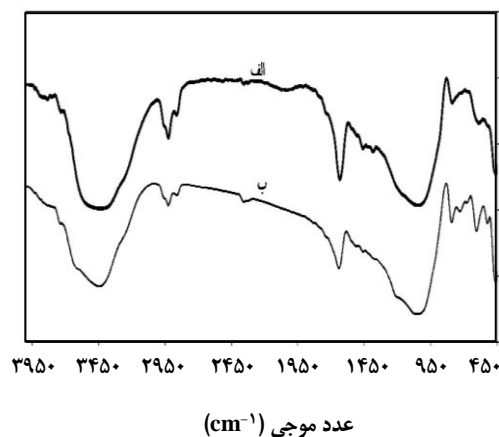
در منطقه $500-600\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. این پیک مربوط به حضور حلقه دوتایی در ساختار شبکه زئولیت می‌باشد که در همه زئولیت‌های با ساختار حلقه دو تایی ۶ عضوی وجود دارد [۲۱]. پیک‌های $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ و $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به مولکول‌های آب درون شبکه‌ای و گروه هیدروکسیل و ارتعاش‌های تغییر شکل مولکول‌های آب آزاد موجود در شبکه می‌باشند [۲۲].

الگوی پراش پرتو ایکس جاذب‌ها نیز در بازه $20=70^\circ$ اندازه‌گیری شد. پیک‌های تیز و بلند در این بازه نشان می‌دهد که زئولیت‌ها دارای ساختمان بلوری می‌باشند (شکل ۲). اندازه ذره‌ها از رابطه Scherrer [۲۳]، $\text{nm} = K \cdot \lambda / W \cos \theta$ ، برابر با ۳۰ و ۳۸٫۷ نانومتر به ترتیب برای فیروزکوه و تبریز محاسبه شده است. در این معادله $K=0.9$ ، λ طول موج دستگاه پراش پرتو ایکس، W پهنای پیک در نصف ارتفاع آن و 2θ مربوط به پیک با بالاترین شدت (۲۲/۴۱ و ۱۵/۵۸ به ترتیب برای فیروزکوه و تبریز) می‌باشد. درضمن از نتیجه‌های اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو x در جدول ۱ مشخص شد که این زئولیت‌ها به ترتیب از نوع کلینوپتیلولیت و فروکارفولیت می‌باشند. سطح تماس ماده‌های جاذب‌ها نیز با استفاده از BET تعیین شد که مقدار مساحت سطح ویژه اندازه‌گیری شده از این روش برای زئولیت‌های فیروزکوه و تبریز به ترتیب برابر با ۲۸۵۱ و ۴۷۸ متر مربع بر گرم گزارش شد.

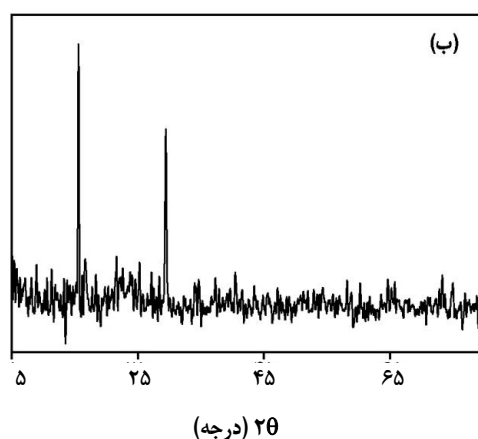
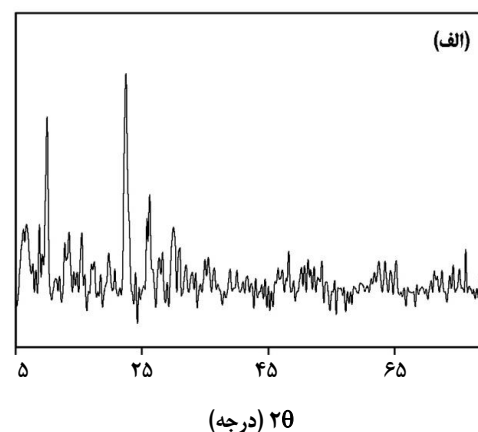
بررسی ویژگی‌های جذبی زئولیت‌ها

تاثیر pH بر میزان جذب یون‌های توریم و اورانیم

برای انتخاب pH مناسب محلول، ۰/۱ گرم از جاذب به همراه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول دارای ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های توریم و اورانیم به صورت جداگانه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای مدت ۲ ساعت در pH‌های گوناگون از ۲ تا ۶ در شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از گذشت زمان تعادل غلظت یون‌ها در محلول با استفاده از روش ICP اندازه‌گیری و درصد جذب محاسبه شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داد که با افزایش pH در بازه ۲ تا ۶ میزان جذب یون‌های مورد مطالعه با استفاده از هر دو جاذب افزایش یافته و در $\text{pH}=4$ یون‌های توریم (۹۶٫۴۳٪) و اورانیم (۹۶٫۴۲٪) توسط جاذب فیروزکوه و در pH‌های ۴ و ۵ به ترتیب یون‌های توریم (۹۵٪) و اورانیم (۴۴٪) توسط جاذب تبریز به بیش‌ترین میزان جذب رسیدند. همچنین نتیجه‌ها نشان داد ضمن جذب بالای یون توریم توسط



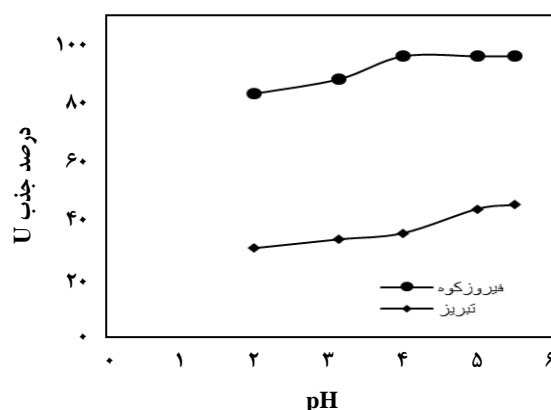
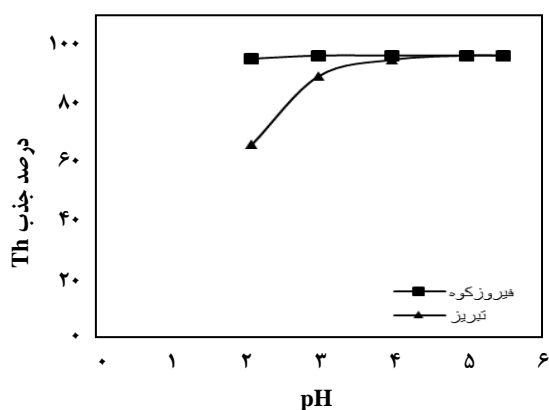
شکل ۱- طیف IR مربوط به زئولیت‌های (الف) فیروزکوه و (ب) تبریز.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت‌های (الف) فیروزکوه و (ب) تبریز.

جدول ۱- اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو X.

زئولیت تبریز		زئولیت فیروزکوه	
ترکیبات تشکیل دهنده	درصد ترکیبها	ترکیبات تشکیل دهنده	درصد ترکیبها
SiO ₂	۷۰٫۵۵	Na ₂ O	۰٫۷۴
Al ₂ O ₃	۱۱٫۱۰	MgO	۱٫۲۰
MgO	۱٫۰۶	Al ₂ O ₃	۱۰٫۳۸
P ₂ O ₅	۰٫۴۵	SiO ₂	۷۹٫۸۵
SO ₃	۲٫۰۲	P ₂ O ₅	۰٫۷۳
K ₂ O	۲٫۶۰	SO ₃	۰٫۲۰
CaO	۶٫۲۸	K ₂ O	۱٫۸۳
TiO ₂	۰٫۶۱	CaO	۲٫۴۰
Fe ₂ O ₃	۴٫۳۳	TiO ₂	۰٫۶۳
Sr	۰٫۱۵	Fe ₂ O ₃	۱٫۸۳
		Sr	۰٫۲۴



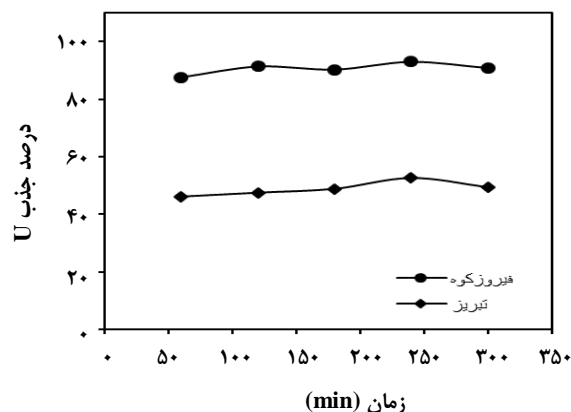
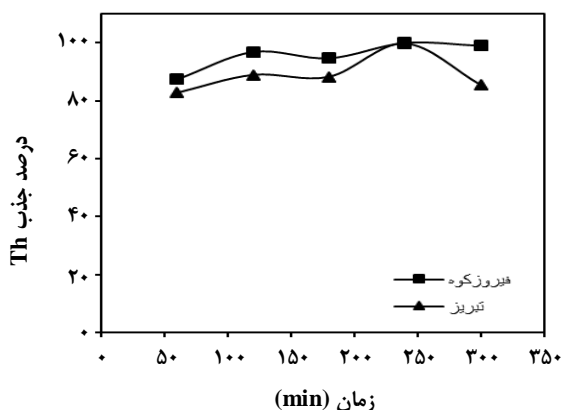
شکل ۳- تغییرهای میزان درصد جذب یونهای توریم و اورانیوم با pH محلول. شرایط آزمایش: سرعت شیکر ۱۵۰ دور در دقیقه، دمای ۲۵ °C، مقدار جاذب ۰٫۱ گرم، زمان هم زدن ۲ ساعت، غلظت اولیه فلز ۲۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۲۵ میلی لیتر.

با کاهش غلظت یون H⁺ در محیط، میزان جذب این یونها بر روی جاذب به تدریج افزایش یافته و به بیشینه می‌رسد [۱۱].

بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب یونهای توریم و اورانیوم

در بررسی اثر زمان، یعنی میزان تاثیری که زمان تماس دو فاز محلول دارای یون با جاذب بر روی درصد جذب یونهای توریم و اورانیوم دارد، با ثابت نگه داشتن شرایط همچون دمای ۲۵ °C،

هر دو جاذب، زئولیت فیروزکوه نسبت به زئولیت تبریز قابلیت جذب بالایی برای یونهای اورانیوم نشان می‌دهد که با توجه به اندازه ذره‌ها و مساحت سطح زئولیت فیروزکوه قابل توجیه می‌باشد. در pHهای اسیدی، به دلیل غلظت بالای کاتیون H⁺، بارسطحی جاذب مثبت شده و در نتیجه امکان جذب کاتیون بر روی جاذب کاهش می‌یابد. همچنین یون H⁺ برای جذب شدن بر روی مبادله‌کننده با کاتیونهای توریم و اورانیوم وارد رقابت می‌شود.



شکل ۴- تغییرهای میزان درصد جذب یون‌های توریم و اورانیم با زمان. شرایط آزمایش: سرعت شیکر ۱۵۰ دور در دقیقه، دمای ۲۵ °C، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، pH های ۴ (برای توریم با هر دو جاذب) و ۴ و ۵ (برای اورانیم به ترتیب با فیروزکوه و تبریز)، غلظت اولیه فلز ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم محلول ۲۵ میلی‌لیتر.

درصد جذب آن کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان چنین توصیف کرد که در غلظت‌های بالا، جایگاه‌های فعال تبادل یونی جاذب سیر شده، در نتیجه جاذب امکان جذب یون‌های بیش‌تری را ندارد.

تأثیر مقدار جرم جاذب بر میزان جذب

تأثیر جرم جاذب بر میزان جذب یون‌های توریم و اورانیم برای هر یک از جاذب‌ها به طور جداگانه در شرایط ثابت و بهینه تعیین شده در مرحله‌های پیشین در دمای ۲۵ °C، دور شیکر ۱۵۰ دور بر دقیقه، pH، غلظت و زمان بهینه تعیین شده از ۰/۰۵ گرم تا ۰/۳ گرم مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۶ نشان داد که با استفاده از زئولیت فیروزکوه میزان جذب یون‌های توریم و اورانیم به جرم جاذب کمتر وابسته بوده و در جرم ۰/۱ گرم بیش‌ترین میزان جذب برای یون‌های مورد مطالعه دیده می‌شود اما برای زئولیت تبریز افزایش جرم جاذب بر میزان جذب تأثیر بیش‌تری گذاشته به طوری که به ترتیب در جرم‌های ۰/۱ و ۰/۳ گرم به ترتیب برای یون‌های توریم و اورانیم میزان جذب ثابت و به بیش‌ترین مقدار خود رسیده‌اند.

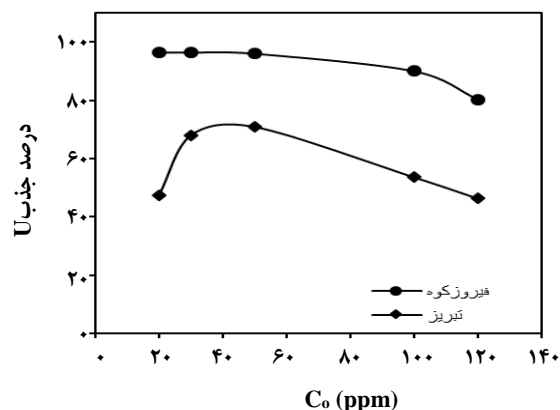
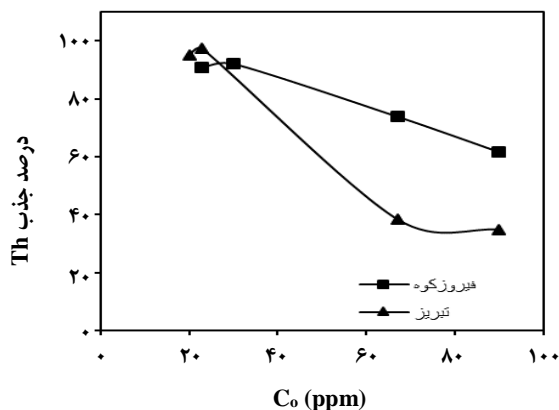
مطالعه واجذب یون‌های فلزی

برای یافتن شرایطی که بیش‌ترین واجذب رخ دهد، آزمایش‌هایی در حضور هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و سولفوریک اسید با غلظت‌های گوناگون در شرایط بهینه به دست آمده انجام شد. همان‌گونه که دیده می‌شود (جدول ۲) در زئولیت فیروزکوه یون‌های اورانیم و توریم بیش‌ترین واجذب را با نیتریک اسید

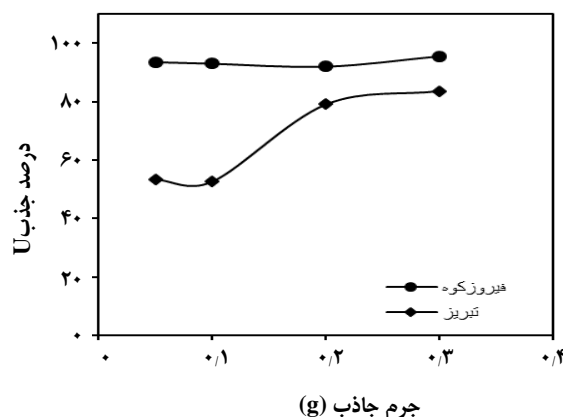
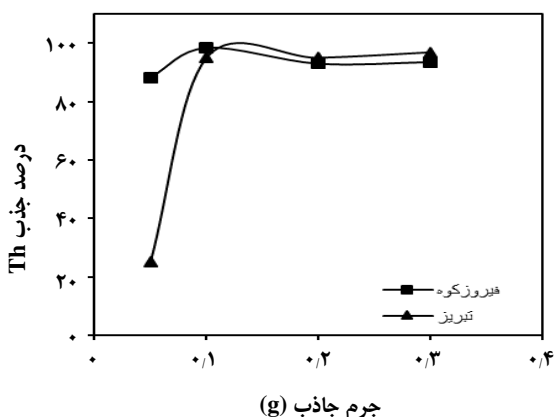
غلظت یون فلزی و pH بهینه و سرعت شیکر ۱۵۰ دور بر دقیقه، در زمان‌های ۶۰ الی ۳۰۰ دقیقه به بررسی میزان جذب یون‌های مورد مطالعه بر روی جاذب‌های طبیعی فیروزکوه و تبریز پرداخته شد. با توجه به این‌که تعداد مشخصی جایگاه‌های تبادل یونی و میزان معینی یون‌های قابل تبادل در واحد گرم هر مبادله‌کننده وجود دارد، با گذشت زمان این جایگاه‌ها توسط یون‌های مبادله‌شونده اشباع شده و در زمان مشخصی جذب به بیشینه می‌رسد [۲۴، ۲۵]. منحنی شکل ۴ تغییرهای میزان جذب یون‌های مبادله‌شونده توریم و اورانیم بر روی جاذب‌های فیروزکوه و تبریز را برحسب زمان تماس فاز محلول و مبادله‌کننده‌ها نشان می‌دهد. تغییر میزان جذب با گذشت زمان برای یون توریم نسبت به یون اورانیم توسط هر دو جاذب بیش‌تر قابل دیدن می‌باشد. بیش‌ترین میزان جذب یون‌های توریم و اورانیم بر روی هر دو جاذب پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه دیده می‌شود.

بررسی اثر افزایش غلظت یون‌های توریم و اورانیم بر میزان جذب

۲۵ میلی‌لیتر از محلول اولیه با غلظت‌های ۲۰-۹۰ و ۳۰-۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از یون‌های توریم و اورانیم به همراه ۰/۱ گرم جاذب در همزن شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده و سایر پیراسنجه‌های جذب ثابت نگه داشته شد. پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه، مقدار جذب یون‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی توریم و اورانیم بر درصد جذب آن‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. براساس این نتیجه‌ها با افزایش غلظت اولیه یون فلزی میزان



شکل ۵ - اثر افزایش مقدار اولیه یون‌های توریم و اورانیوم بر میزان جذب آن‌ها. شرایط آزمایش: سرعت شیکر ۱۵۰ دور در دقیقه، دمای ۲۵ °C، مقدار جاذب ۰/۱ گرم، pH های ۴ (برای توریم با هر دو جاذب) و ۴ و ۵ (برای اورانیوم به ترتیب با فیروزکوه و تیریز)، زمان هم زدن ۲۴۰ دقیقه، حجم محلول ۲۵ میلی لیتر.



شکل ۶ - اثر افزایش مقدار جرم جاذب بر میزان جذب یون‌های توریم و اورانیوم. شرایط آزمایش: سرعت شیکر ۱۵۰ دور در دقیقه، دمای ۲۵ °C، pH های ۴ (برای توریم با هر دو جاذب) و ۴ و ۵ (برای اورانیوم به ترتیب با فیروزکوه و تیریز)، زمان هم زدن ۲۴۰ دقیقه، غلظت اولیه فلز ۲۵ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۲۵ میلی لیتر.

در هر دو جاذب کارایی و تعداد دفعه‌های استفاده دوباره جاذب‌ها برای یون توریم نسبت به اورانیوم بیش تر است.

۰/۱ مولار دارند و در زئولیت تیریز نیز یون های اورانیوم بیش‌ترین واجذب را با نیتریک اسید ۰/۱ مولار و توریم بیش‌ترین واجذب را با سولفوریک اسید ۰/۰۱ مولار دارند.

بررسی سینتیک فرایند جذب

در این بخش معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه اول^(۱)، شبه مرتبه دوم^(۲)، معادله ساده ایلویچ^(۳) و تابع توان^(۴) بررسی شدند [۲۶]. مطابق با شرایط آزمایش انجام شده در بخش بررسی اثر زمان، به بررسی و مطالعه‌ی سینتیک فرایند جذب یون‌های توریم و اورانیوم

بررسی استفاده مجدد جاذب‌ها در میزان جذب یون‌های فلزی

با بررسی میزان جذب و واجذب یون‌های اورانیوم و توریم که در محیط اسیدی صورت می‌گیرد و انتخاب اسید بهینه تعداد دفعه‌های استفاده دوباره از جاذب‌ها در (جدول ۳) نشان داده شده است.

(۱) Pseudo first order

(۳) Simple elovich

(۲) Pseudo second order

(۴) Power function

جدول ۲- میزان درصد جذب و واجذب یون‌های اورانیوم و توریم از زئولیت‌های فیروز کوه و تبریز در محیط اسیدهای گوناگون.

درصد واجذب									درصد جذب	یون فلزی	نوع جاذب
سولفوریک اسید			هیدروکلریک اسید			نیتریک اسید					
۰/۵	۰/۱	۰/۰۱	۰/۵	۰/۱	۰/۰۱	۰/۵	۰/۱	۰/۰۱			
مولار	مولار	مولار	مولار	مولار	مولار	مولار	مولار	مولار	۹۳/۰۱	اورانیوم	فیروز کوه
۷۸/۲	۹۰/۰	۹۷/۲	۷۸/۲	۸۷/۲	۵۲/۰	۹۴/۶	۹۸/۲	۹۲/۵	۹۶/۹۳	توریم	
۸۴/۲	۸۱/۴	۸۹/۷	۹۰/۰	۸۴/۲	۴۹/۲	۷۱/۶	۹۵/۳	۱۸/۹	۸۳/۶۵	اورانیوم	تبریز
۷۶/۳	۵۳/۷	۲۵/۷	۹۱/۲	۹۰/۳	۵۶/۷	۸۴/۰	۹۷/۰	۶۵/۲	۹۶/۵۷	توریم	

جدول ۳- تعداد دفعه‌های استفاده مجدد از زئولیت‌های فیروز کوه و تبریز.

تعداد دفعات استفاده مجدد					اسید بهینه	یون فلزی	نوع جاذب
۵	۴	۳	۲	۱			
-	۳۴/۳	۴۲/۹	۵۳/۲	۹۰/۰	نیتریک اسید (۰/۱ مولار)	اورانیوم	فیروز کوه
۷۰/۸	۸۱/۵	۹۳/۳	۹۳/۷	۹۵/۲		توریم	
-	۴۵/۴	۶۴/۲	۶۷/۳	۸۲/۲	سولفوریک اسید (۰/۱ مولار)	اورانیوم	تبریز
۷۲/۲	۸۵/۳	۹۷/۵	۹۵/۴	۹۶/۳		توریم	

بررسی هم‌دماهای جذب

ایزوترم‌های جذب، معادله‌هایی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشند. توصیف هم‌دماهای جذب به دو روش کمی و کیفی انجام می‌شود. در توصیف کمی مهم‌ترین هم‌دماها عبارتند از هم‌دماهای لانگمویر^(۱)، فروندلیچ^(۲) و تمکین^(۳) که در این هم‌دماها با استفاده از بررسی ضریب‌های همبستگی و ثابت هم‌دماها، می‌توان به توانایی و ظرفیت جاذب در جذب یون‌های فلزی پی برد [۲۷]. در این بخش از داده‌های بررسی اثر غلظت یون‌های فلزی، برای محاسبه هم‌دماها استفاده شده است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی هم‌دماهای جذب یون‌های توریم و اورانیوم، جذب این یون‌ها به‌وسیله هر دو جاذب از معادله لانگمویر پیروی می‌کند که نشان دهنده‌ی تک لایه‌ای بودن جذب می‌باشد (شکل ۸). معادله ریاضی توصیف کننده مدل لانگمویر که برای محلول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد به صورت زیر ارائه می‌شود:

با استفاده از جاذب‌ها پرداخته شد. پراسنجه‌های مربوط به این معادله‌های سینتیک با استفاده از رسم منحنی‌های مربوطه محاسبه و در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به داده‌های جدول ۴ ضریب‌های همبستگی به‌دست آمده برای معادله‌های سینتیک نشان می‌دهد که برای هر دو جاذب مدل شبه مرتبه دوم نسبت به سایر معادله‌های استفاده شده، داده‌های به دست آمده را بهتر توصیف می‌کند (شکل ۷). معادله شبه مرتبه دوم در معادله (۲) نشان داده است:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_{\text{rads}} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

که در این روابط، q_e و q به ترتیب، میزان جذب یون فلزی بر روی جاذب در حالت تعادل و در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_2 ثابت معادله شبه درجه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه می‌باشند.

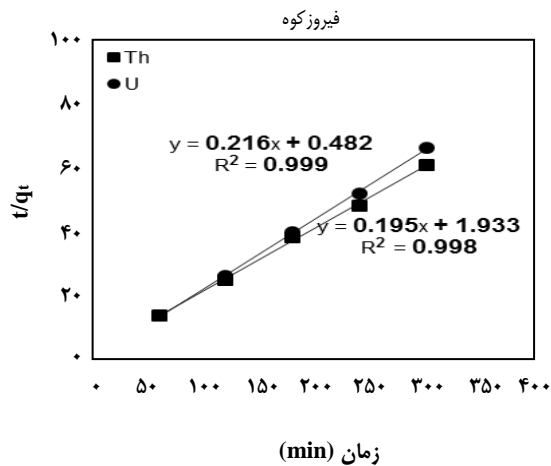
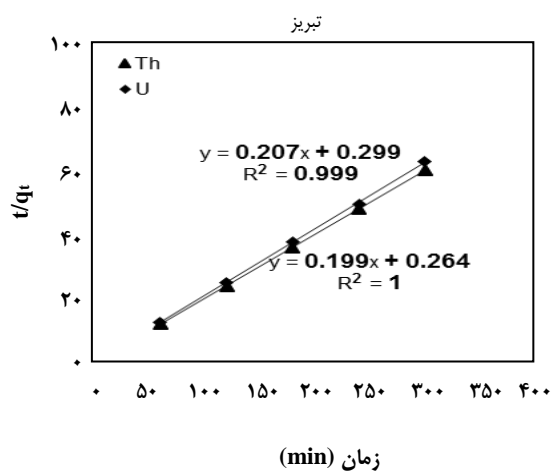
(۱) Langmuir

(۳) Temkin

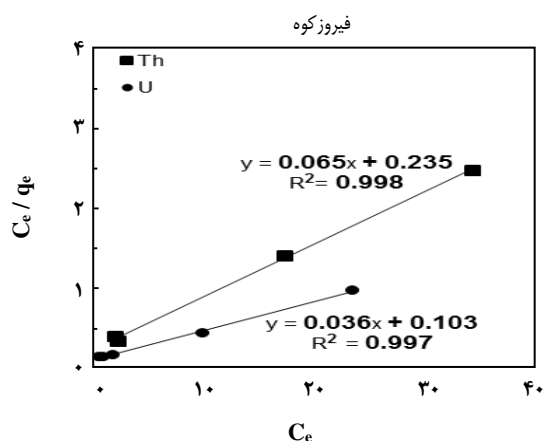
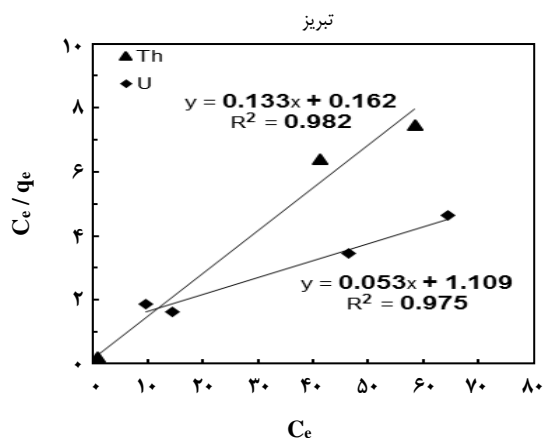
(۲) Freundlich

جدول ۴ - پراسنجه‌های سینتیکی جذب به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم برای جذب یون‌های توریم و اورانیوم با استفاده از جاذب‌های فیروزکوه و تبریز.

شبه مرتبه دوم			سینتیک جذب	نوع جاذب
q_e (mg/g)	K_T (g/mg.min)	R^2		
۵,۱۲۸	۰,۰۱۹	۰,۹۹۸	توریم	فیروزکوه
۴,۶۲۹	۰,۰۹۷	۰,۹۹۹		
۵,۰۲۵	۰,۱۵۰	۱,۰۰۰	اورانیوم	تبریز
۴,۸۳۱	۰,۱۴۳	۰,۹۹۹		



شکل ۷ - مدل‌سازی سینتیک جذب سطحی یون‌های توریم و اورانیوم بر روی جاذب‌های فیروزکوه و تبریز با استفاده از معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم.



شکل ۸ - هم‌دمای لانگ‌مویر برای جذب یون‌های توریم و اورانیوم بر روی جاذب‌های فیروزکوه و تبریز.

جدول ۵ - پراسنجه‌های هم دمای جذب لانگ‌مویر برای جذب یون‌های توریم و اورانیم با استفاده از جاذب‌های فیروزکوه و تبریز.

لانگ مویر			هم‌دمای جذب	نوع جاذب
q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2		
۱۵,۳۸۵	۰,۲۷۶	۰,۹۹۸	توریم	فیروزکوه
۲۷,۷۷۰	۰,۳۵۰	۰,۹۹۷	اورانیم	
۷,۵۱۹	۰,۸۲۱	۰,۹۸۲	توریم	تبریز
۱۸,۸۶۸	۰,۰۴۸	۰,۹۷۵	اورانیم	

زئولیت تبریز، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و وزن ۰/۱ گرم، ۹۳/۰۱٪ و ۵۲/۶۸٪ به ترتیب توسط زئولیت فیروزکوه و تبریز به دست آمد که با افزایش جرم زئولیت تبریز تا ۰/۳ گرم بیش‌ترین مقدار جذب اورانیم به ۸۳/۶۵٪ رسید. نتیجه‌های به دست آمده از این کار در مقایسه با کارهای همانند انجام شده با زئولیت‌های دیگر برای جذب یون‌های توریم و اورانیم [۱۱-۱۳، ۱۱] نشان‌دهنده نتیجه‌های به تقریب یکسانی از نظر pH بهینه، زمان بهینه جذب، جرم جاذب به کار برده شده و میزان درصد جذب یون‌ها (بالای ۹۵٪) می‌باشد به جز یون اورانیم با استفاده از زئولیت تبریز در این کار که برای جذب بالا نیاز به جرم جاذب به تقریب ۰/۳ گرم دارد. ولی با توجه به این که زئولیت‌های فیروزکوه و تبریز طبیعی بوده و از نظر اقتصادی به صرفه می‌باشند، با توجه به نیاز مراکز هسته‌ای به حذف یون‌های توریم و اورانیم از پساب‌های به دست آمده از فعالیت‌های هسته‌ای می‌توانند کارایی مناسبی داشته باشند که نتیجه‌های مربوط به بازیابی و استفاده دوباره این جاذب‌ها نشان داد که می‌توان پس از بازیابی یون‌های جذب شده، جاذب را دوباره برای جذب یون‌های مورد نظر به ویژه برای یون توریم استفاده نمود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

در معادله (۳)، q_{max} بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (میلی‌گرم بر گرم) و b ثابت تعادلی جذب لانگ‌مویر (لیتر بر میلی‌گرم) است. ضریب همبستگی و پراسنجه‌های هم‌دمای لانگ‌مویر از رسم نمودار C_e/q_e نسبت به C_e محاسبه شد (جدول ۵).

نتیجه گیری

مطالعه‌های انجام شده بر روی زئولیت‌های طبیعی نشان داد که زئولیت‌های طبیعی فیروزکوه و تبریز به ترتیب از نوع کلینوپتیلولیت و فرکارفولیت، دارای ساختار بلوری بوده و اندازه ذره‌های آن‌ها به ترتیب برابر با ۳۰ و ۳۸/۷ نانومتر و مساحت سطح برابر با ۲۸/۵۱ و ۴/۷۸ متر مربع بر گرم می‌باشند. بررسی ویژگی‌های تبادل یونی این زئولیت‌ها نشان داد می‌توان از این مبادله‌کننده‌ها برای جداسازی و حذف یون‌های توریم و اورانیم از محلول‌های آبی استفاده کرد. با مطالعه اثر متغیرهای pH، غلظت، جرم جاذب و زمان تماس فاز محلول شرایط بهینه برای جذب یون‌های مورد مطالعه به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که تمایل هر دو جاذب نسبت به جذب یون توریم در مقایسه با یون اورانیم بیش‌تر می‌باشد که با استفاده از زئولیت تبریز محسوس‌تر می‌باشد. همچنین زئولیت فیروزکوه در مقایسه با زئولیت تبریز از کارایی مناسب در جذب یون‌های توریم و اورانیم در pH‌های پایین‌تر نشان می‌دهد. بیش‌ترین جذب یون‌های توریم بر روی هر دو جاذب در شرایط آزمایشی بهینه در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۴، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و وزن ۰/۱ گرم، ۹۶/۹۳٪ و ۹۶/۵۷٪ به ترتیب توسط زئولیت فیروزکوه و تبریز مشخص شد. برای یون اورانیم نیز بیش‌ترین جذب در غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۴ برای زئولیت فیروزکوه و pH=۵ برای

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۹

مراجع

- [1] Schnug E., Haneklause S., Schnier C., Scholten L.C., [Issues of Natural Radioactivity in Phosphates](#), *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, **27**: 829-841 (1996).
- [2] Nilchi A., Rasouli Garmarodi S., Shariati Dehaghan T., [Sorption of Uranium\(VI\) and Thorium\(IV\) Ions from Aqueous Solutions by Nano Particle of Ion Exchanger SnO₂](#), *Journal of Nuclear Science and Technology*, **60**: 15-21 (2012).
- [3] Nilchi A., Shariati Dehaghan T., Rasouli Garmarodi S., [Kinetics, Isotherm and Thermodynamics for Uranium and Thorium Ions Adsorption from Aqueous Solutions by Crystalline tin Oxide Nanoparticles](#), *Desalination*, **321**: 67-71 (2013).
- [4] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D., [A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals](#), *Water Research*, **33**: 2469-2479 (1999).
- [5] Edrem E., Karapinar N., Donat R., [The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**: 309-314 (2004).
- [6] Chung, Y. C. Son, D. H. Ahn, D. H. [Nitrogen and Organics Removal from Industrial Wastewater Using Natural Zeolite Media](#), *Water Science and Technology*, **42**: 127-134 (2000).
- [۷] قاسمی مبتکر، حسین؛ کاظمیان، حسین؛ ملی‌نژاد، علی؛ زینالی دانالو، میرعلی اصغر؛ پاکزاد، سید محمدرضا؛ بررسی کاربرد زئولیت‌های سنتز شده P و A از زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شبیه‌سازی شده، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۲۴: ۵۱ تا ۶۱ (۱۳۸۴).
- [8] Muhammad S., Munawar E., [Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Heavy Metal Removal](#), *Journal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, **6**: 55-62 (2007).
- [9] Kazemian H., Mallah M.H., [Elimination of Cd²⁺ and Mn²⁺ from Wastewaters Using Natural Clinoptilolite and Synthetic Zeolite P](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **25**: 91-94 (2006).
- [10] Ghasemi Mobtaker H., Kazemian H., Namdar M.A., Malekinejad A., Pakzad M.R., [Ion Exchange Behavior of Zeolites A and P Synthesized Using Natural Clinoptilolite](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **27**: 111-117 (2008).
- [11] Yusan S., Akyil S., [Sorption of Uranium\(VI\) from Aqueous Solutions by Akaganeite](#), *Journal of Hazardous Materials*, **160**: 388-395 (2008).
- [12] Shao D.D., Fan Q.H., Li J.X., Niu Z.W., Wu W.S., Chen Y.X., Wang X.K., [Removal of Eu\(III\) from Aqueous Solution Using ZSM-5 Zeolite](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **123**: 1-9 (2009).
- [13] Khazaei Y., Faghihian H., Kamali M., [Removal of Thorium from Aqueous Solutions by Sodium Clinoptilolite](#), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **289**: 529-536 (2011).

- [14] Sharma P., Tomar R., Sorption Behaviour of Nanocrystalline MOR Type Zeolite for Th(IV) and Eu(III) Removal from Aqueous Waste by Batch Treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, **362**: 144-156 (2011).
- [15] Sharma P., Sharma M., Tomar R., Na-HEU Zeolite Synthesis for the Removal of Th(IV) and Eu(III) from Aqueous Waste by Batch Process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44**: 480-488 (2013).
- [۱۶] نشاط، علی اصغر؛ رضانی، عباسعلی؛ حیدری، محمدرضا؛ احمدی، اختر؛ شیخی، زینب؛ صحیفی قریشی، مرضیه؛ بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت در حذف کادمیم از محلول آبی، فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زابل، ۳: ۳۲ تا ۳۸ (۱۳۹۲).
- [۱۷] اهالی آباده، زهرا؛ ایران‌نژاد، مهدی، بررسی مدل‌های سینتیکی و همدمایی حذف کادمیم از محلول‌های آبی با کامپوزیت زئولیتی آهنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۵: ۹۹ تا ۱۱۱ (۱۳۹۵).
- [۱۸] شکراله زاده طهرانی، علی؛ شادروان، آروین؛ کاشفی الاصل، مرتضی، بررسی سینتیک و همدمای جذب بور از نمونه آب توسط جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۵: ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۵).
- [۱۹] بیگم مختاری حسینی، زهرا؛ شنوائی زارع، تکتیم؛ کمالی فر، یونس، حذف کربن دی اکسید از گاز دودکش کارخانه سیمان توسط کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۶۳ تا ۷۲ (۱۳۹۴).
- [20] Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Ghanadi-Maragheh M., Bagheri A., Savoji K., Ion Exchangers in Radioactive Waste Management: Natural Iranian Zeolites, *Applied Radiation and Isotopes*, **64**: 138-143 (2006).
- [21] Bulbulian S., Bosch P., Vitrification of Gamma Irradiated $^{60}\text{Co}^{2+}$ Zeolites, *Journal of Nuclear Materials*, **295**: 64-72 (2001).
- [22] Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryczkowski J., Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **87**: 243-254 (2006).
- [23] Cullity B.D., Stock S.R., "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River NJ, (2001).
- [24] Han R., Zou W., Wang Y., Zhu L., Removal of Uranium(VI) from Aqueous Solutions by Manganese Oxide Coated Zeolite: Discussion of Adsorption Isotherms and pH Effect, *Journal of Environmental Radioactivity*, **93**: 127-143 (2007).
- [25] Aytas S., Yurtlu M., Donat R., Adsorption Characteristic of U(VI) Ion onto Thermally Activated Bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **172**: 667-674 (2009).
- [26] Jaskūnas A., Subačius B., Šlinkšienė R., Adsorption of Potassium Ions on Natural Zeolite: Kinetic and Equilibrium Studies, *Chemija*, **26**: 69-78 (2015).

- [27] Yusan S., Erenturk S., [Adsorption Characterization of Strontium on PAN/Zeolite Composite Dsorbent](#), *World Journal of Nuclear Science and Technology*, **1**: 6-12 (2011).