



کتابچه مقالات

۳۱ امین کنفرانس هسته ای ایران

» در این کتابچه، مقالات منتخب ارائه شده در ۳۱ امین کنفرانس ملی هسته ای ایران که از ۲۳ تا ۲۵ اردیبهشت ماه ۱۴۰۴ در مشهد برگزار شد، خواهید یافت.
« امیدواریم آن را مفید و لذت بخش بیابید!

مقالات حوزه:

چرخه سوخت، مواد و پسمان هسته ای



پژوهشگاه علوم و فنون
هسته ای ایران



سازمان انرژی اتمی ایران



انجمن هسته ای ایران

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پژوهشگران گرامی، اساتید ارجمند و همکاران محترم،

مایه افتخار و مسرت بنده است که به عنوان رئیس سی و یکمین کنفرانس ملی علوم و فنون هسته‌ای ایران، خیرمقدم گرم و صمیمانه خود را تقدیم شما عزیزان می‌نمایم. در ادامه موفقیت چشمگیر دوره‌های پیشین این کنفرانس، امسال نیز شاهد گردهمایی استثنایی و پربار دانشجویان، پژوهشگران و اندیشمندان برجسته از دانشگاه‌های کشور، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران و کارشناسان صنعت هستیم. کنفرانس امسال، با توجه به بازخوردهای ارزشمند دوره‌های قبل و نیازهای روز جامعه علمی و صنعتی، با رویکردی جامع‌تر و کاربردی‌تر برگزار می‌شود. محورهای متنوع کنفرانس شامل تکنولوژی و ایمنی راکتورهای هسته‌ای، چرخه سوخت، مواد و پسماند هسته‌ای، غنی سازی و تولید ایزوتوپ پایدار، پرتوپزشکی و پزشکی هسته‌ای، کاربرد پرتوها در صنعت، کاربرد پرتوها در غذا، دامپروری و کشاورزی، شتابدهنده و دستگاه‌های مولد پرتو، آشکارسازی و دزیمتری، فیزیک و فناوری پلاسما و گداحت هسته‌ای، فیزیک هسته‌ای، فناوری کوانتومی، مطالعات راهبردی و نرم می‌باشد. با افتخار اعلام می‌کنم که امسال بیش از ۳۷۰ مقاله کامل پذیرفته شده برای ارائه در این کنفرانس خواهیم داشت که از میان ۷۳ ارائه به صورت شفاهی و ۳۰ ارائه به صورت پوستر خواهند بود. همچنین با توجه به استقبال گسترده سال‌های گذشته، حدود ۳۰ نشست تخصصی و نیز نمایشگاه جانبی با رویکردی کاربردی‌تر و متنوع‌تر برگزار خواهند شد. پیش‌بینی می‌شود با احتساب فعالیت‌های جانبی، در حدود ۱۰۰۰ پژوهشگر در این رویداد علمی-فرهنگی در شهر مقدس مشهد حضور یابند. یکی از اهداف اصلی کنفرانس امسال، ایجاد پل ارتباطی مؤثرتر میان دانشگاه و صنعت است. ما معتقدیم دستاوردهای علمی زمانی ارزشمندتر خواهند بود که در مسیر حل مسائل واقعی جامعه و صنعت به کار گرفته شوند. از این رو، بخش ویژه‌ای به ارائه فرصت‌های همکاری میان پژوهشگران و صنایع اختصاص یافته است. در پایان، برای تمامی شرکت‌کنندگان، تجربه‌ای سرشار از دستاوردهای علمی، آموزنده و تحول‌آفرین را آرزومندم و امیدوارم این کنفرانس بتواند در ایجاد مسیری هموارتر برای گسترش کاربردهای یافته‌های علمی در صنعت و زندگی روزمره فراهم سازد.

با احترام،

دکتر جواد کریمی ثابت

رئیس سی و یکمین کنفرانس ملی علوم و فنون هسته‌ای ایران



برگزار کنندگان:



انجمن هسته‌ای ایران



سازمان انرژی اتمی ایران



پرو، شگاه علوم و فنون هسته‌ای



حمایت کنندگان:



Sharif University
of Technology

دانشگاه صنعتی شریف



Amirkabir University
of Technology

دانشگاه صنعتی امیرکبیر



Shahid Beheshti
University

دانشگاه شهید بهشتی



FERDOWSI UNIVERSITY
OF MASHHAD

دانشگاه فردوسی مشهد



K. N. Toosi University
of Technology

دانشگاه خواجه نصیر
الدین طوسی



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی
اصفهان

دانشگاه تحصیلات تکمیلی
کرمان



Isfahan University

دانشگاه اصفهان



Shiraz University

دانشگاه شیراز

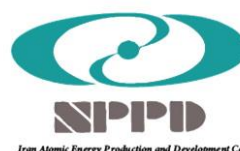


شرکت مصباح انرژی
(سهامی خاص)

شرکت مصباح انرژی



تولید مواد اولیه و سوخت
هسته‌ای ایران



Energy Industry
Development Engineering Co.

شرکت مهندسی و توسعه
صنایع انرژی نوین



شرکت فناوری‌های
پیشرفته ایران



مرکز ملی نظام کیفیت و استاندارد اتمی ایران

مرکز ملی نظام کیفیت و
استانداردسازی اتمی ایران



مرکز نظام ایمنی هسته‌ای کشور

مرکز نظام ایمنی هسته‌ای
کشور



Radiation Application
Development Co.

شرکت توسعه کاربرد پرتوها



فهرست مقالات

- آب‌بند کامپوزیت تفلون تقویت‌شده با ذرات مس اتمیزه قابل استفاده در صنعت هسته‌ای: مطالعات تجربی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (کد مقاله : ۱۰۰۲)..... ۱۰
- امکان سنجی فروشویی اورانیوم از کانسنگ های مقاوم (کد مقاله : ۱۰۵۱)..... ۱۸
- مقایسه رفتار حرارتی سوخت UO₂ در حضور SiC, FeCrAl و Zircaloy، بعنوان غلاف با استفاده از شبیه سازی در نرم افزار Multiphysics COMSOL: مطالعه موردی راکتور بوشهر (کد مقاله : ۱۰۵۴)..... ۲۸
- بررسی جذب زیستی اورانیوم از محلول آبی توسط برگ انجیر در یک ستون بستر ثابت: نقطه شکست تجربی و تئوری (کد مقاله : ۱۰۶۳)..... ۳۶
- انتخاب شرایط بهینه استخراج حلالی لیتیم از محلول‌های آبی با توجه به چالش های مربوط به امکان تشکیل فاز سوم (کد مقاله : ۱۰۶۵)..... ۴۳
- بهینه‌سازی حذف یون سزیم با استفاده از چارچوب فلز-آلی مبتنی بر تیتانیوم/گرافن اکسید کاهش یافته با روش طراحی مرکب مرکزی (کد مقاله : ۱۰۶۶)..... ۵۰
- شبیه سازی قلب و محاسبات مصرف سوخت یک راکتور هسته ای مناسب جهت استفاده در تاسیسات شیرین سازی آب (کد مقاله : ۱۱۲۰)..... ۵۶
- بررسی اثر تابش گاما بر عایق حرارتی بازالتی و اندازه‌گیری میزان کلراید آن (کد مقاله : ۱۱۲۴)..... ۶۴
- تکنیک بذریاشی در سنتز سوخت هسته‌ای-مطالعه موردی: توریم اکسید (کد مقاله : ۱۱۴۰)..... ۷۲
- تأثیر سورفکتانت SDS بر ویژگی‌های رسوبی و ساختاری توریم اکسید حاصل از رسوب اگزالات‌ها (کد مقاله : ۱۱۴۱)..... ۷۸
- پوشش دهی زیرکونیوم به منظور استفاده در میله های سوخت هسته ای مقاوم در برابر حوادث (کد مقاله : ۱۱۴۳)..... ۸۵
- طراحی آبشارهای دو جزئی در حالت نامتقارن و غیر ایده ال به منظور جداسازی ایزوتوپ های اورانیوم (کد مقاله : ۱۱۵۲)..... ۹۴
- سنتز و کاربرد پلیمرهای قالب یونی به عنوان جاذب جهت استخراج ایتربیوم از محلول های آبی (کد مقاله : ۱۱۵۶)..... ۱۰۲
- مقایسه استخراج اورانیوم از محلول سنتزی و فروشویی سولفات بندرعباس با استخراج‌کننده آمینی نوع سوم (کد مقاله : ۱۱۶۶)..... ۱۰۸
- بررسی استخراج اورانیوم از محلول نیترا ته به روش استخراج مایع-مایع: بررسی استخراج‌کننده‌های مختلف (کد مقاله : ۱۱۶۷)..... ۱۱۴
- محاسبه ثابتهای الاستیک بلور UO₂ با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده هابارد DFT+U (کد مقاله : ۱۱۷۹).... ۱۲۰
- مدلسازی تأثیر غلظت‌های اولیه هیدروژن و اکسیژن آب بر رادیولیز گاما در راکتورهای هسته ای (کد مقاله : ۱۲۰۱)..... ۱۲۷



- شبیه‌سازی بررسی تاثیر جنس دیواره روتور یک ماشین سانتریفیوژ بر توان جداسازی (کد مقاله : ۱۲۱۴)..... ۱۳۶
- شناسایی، کمی‌سازی و شیوه‌های انحلال پسماند جامد راکتور فلوریناسیون کارخانه فرآوری اورانیوم جهت استخراج اورانیوم (کد مقاله : ۱۲۳۲)..... ۱۴۳
- مطالعات مدل سازی و بهینه سازی ستون بستر ثابت برای حذف یون های اورانیوم به کمک جاذب زیستی *Padina sp* (کد مقاله : ۱۳۱۰)..... ۱۴۹
- بررسی نوع استخراجگر، رقیق کننده و بافر بر حذف ناخالصی های همراه اورانیم در محیط نیترا ته (کد مقاله : ۱۳۱۷)..... ۱۵۶
- تعیین تعداد مراحل حذف مولیبدن از کیک زرد با استفاده از روش استخراج حلالی (کد مقاله : ۱۳۱۸)..... ۱۶۳
- تعیین ضرایب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته در استخراج توریم از محلول آبی با استفاده از مدل پراکندگی محوری در یک ستون پر شده همزن دار (کد مقاله : ۱۳۱۹)..... ۱۶۹
- بررسی اثر غلظت اولیه محلول، مقدار جاذب و غلظت یون سولفات بر روی فرآیند جذب توریم با استفاده از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده (کد مقاله : ۱۳۳۸)..... ۱۷۶
- جذب توریم از محلول های آبی با استفاده از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده: بررسی اثر pH ، زمان تماس و دما (کد مقاله : ۱۳۴۱)..... ۱۸۳
- بررسی اثر پی.اچ. ، زمان تماس و دما بر روی فرآیند جذب و جداسازی اورانیوم به وسیله رزین مغناطیسی تبادل آنیونی قوی سنتز شده (کد مقاله : ۱۳۴۵)..... ۱۹۰
- بررسی اثر غلظت اولیه اورانیوم و مقدار جاذب بر روی فرآیند جذب اورانیوم با رزین مغناطیسی تبادل آنیونی قوی سنتز شده و بررسی فرایند واجذب (کد مقاله : ۱۳۴۸)..... ۱۹۷
- سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت $\alpha\text{-MnO}_2\text{@MIL-101}(\text{Cr})$ به عنوان جاذب کارآمد $\text{ReO}_4\text{-}/\text{TeO}_4\text{-}$ به روش حذفی-کاهشی (کد مقاله : ۱۳۷۵)..... ۲۰۲
- ارزیابی تولید رادیونوکلید $\text{Sr}85$ در راکتور تحقیقاتی تهران به منظور بکارگیری به عنوان ردیاب در اندازه گیری رادیونوکلید $\text{Sr}90$ (کد مقاله : ۱۳۷۶)..... ۲۰۹
- بهینه‌سازی خواص پودر اورانیم-توریم اکسید: تأثیر نسبتهای وزنی (کد مقاله : ۱۳۸۱)..... ۲۱۴
- طراحی راکتور بستر سیال به منظور فرآیند کربوکلریناسیون زیرکن (کد مقاله : ۱۳۸۶)..... ۲۲۰
- جداسازی لانتانیدهای سبک، متوسط و سنگین از یون-های توریم و اورانیل با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (کد مقاله : ۱۳۸۸)..... ۲۲۷
- جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Dowex 50W-X8 آغشته به استخراج کننده TOPO (کد مقاله : ۱۳۹۲)..... ۲۳۴
- محاسبه رسانش حرارتی دی اکسید اورانیم با استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی (کد مقاله : ۱۴۰۴)..... ۲۴۱



- بررسی سینتیک و تعادل جذب کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Dowex 50W-X8 آغشته به تری اکتیل فسفین اکسید (کد مقاله : ۱۴۲۰)..... ۲۴۶
- بررسی تاثیر غلظت یون استات روی خوردگی لوله‌های تیوب بندل مورد استفاده در مبدل-های حرارتی (کد مقاله : ۱۴۲۱) ۲۵۴.....
- آنالیز موجودی رادیواکتیو نمونه ی گوگرد طبیعی پرتو دهی شده در راکتور تحقیقاتی تهران، مناسب جهت تولید فسفر-۳۳ به روش تقطیر (کد مقاله : ۱۴۲۴)..... ۲۶۱
- بررسی تورم غشای مایع امولسیون در استخراج توریم و در حضور پلیمر پلی ایزوبوتیلن (کد مقاله : ۱۴۲۸)..... ۲۶۹
- ارزیابی شرایط نورد گرم بر ریزساختار سوپر آلیاژ پایه نیکل Ni-Mo-Cr (کد مقاله : ۱۴۳۸)..... ۲۷۶
- شبیه‌سازی و بررسی رفتار ترمومکانیکی کپسول زیرکونیومی تست سوخت هسته ای (کد مقاله : ۱۴۴۵)..... ۲۸۲
- بررسی جذب ساماریوم با استفاده از نانوذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI در نمونه‌های محیط زیستی (کد مقاله : ۱۴۵۹) ۲۸۹.....
- بررسی جذب گادولینیوم با استفاده از نانو ذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI در نمونه های محیط زیستی (کد مقاله : ۱۴۶۰) ۲۹۵.....
- پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای با استفاده از مدل یادگیری ماشین: یک رویکرد داده‌محور (کد مقاله : ۱۴۶۸)..... ۳۰۲
- اثر متغیرهای ساچمه زنی بر رفتار اکسیداسیون و هیدریداسیون غلاف های سوخت (کد مقاله : ۱۴۷۶)..... ۳۱۱
- ترسیب انتخابی عناصر نادر خاکی از محلول لیچ لیکور آنومالی ۵ ساغند با استفاده از اگزالیک اسید (کد مقاله : ۱۴۸۵)..... ۳۲۴
- بررسی تاثیر میزان بارگذاری پسماند با پرتوزایی سطح بالا در ماتریس شیشه بوروسیلیکات بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی (کد مقاله : ۱۵۰۴)..... ۳۳۴
- بررسی تاثیر شدت ضربه و دبی فاز پراکنده روی هلدآپ در یک ستون استخراج ضربه ای عمودی از نوع سینی دار با روش غشای مایع امولسیونی در شرایط بدون انتقال جرم (کد مقاله : ۱۵۰۹)..... ۳۴۱
- بررسی پایداری شیمیایی پسماند با پرتوزایی سطح بالای تثبیت شده در ماتریس شیشه بوروسیلیکات با استفاده از آزمون فروشویی PCT (کد مقاله : ۱۵۱۲)..... ۳۴۵
- محاسبه ضریب پخش اکسیژن در دی‌اکسید اورانیوم با در نظر گرفتن نقیصه شائکی (کد مقاله : ۱۵۲۴)..... ۳۵۲
- تاثیر پارامترهای لیزر بر فوتونیوزاسیون ایزوتوپ ایتربیوم جهت کاربردهای پزشکی (کد مقاله : ۱۵۳۰)..... ۳۵۹
- بهینه‌سازی جداسازی ایزوتوپی لیتیم با روش استخراج حلالی توسط ۱۵-کراون-۵ (کد مقاله : ۱۵۳۱)..... ۳۶۷
- حذف یون های سزیم از محلول آبی با استفاده از نانوالیاف آمیخته پلی‌آکریلونیتریل/پلی‌آنیلین الکتروریسی شده (کد مقاله : ۱۵۳۲)..... ۳۷۵



بررسی تأثیر کلراید منیزیم و آهن بر بازده استخراج لیتیم با حلال تری بوتیل فسفات/بوتیل استات/کروزن (کد مقاله : ۱۵۳۹)

۳۸۱

ساخت میکروکانال و مقایسه عملکرد جداسازی ایزوتوپی لیتیم توسط کراون اترها در آن (کد مقاله : ۱۵۴۴)..... ۳۸۷

تأثیر غلظت نقص های تهی جا بر روی خواص شیمی فیزیکی اورانیوم دی اکسید با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

(کد مقاله : ۱۵۴۷)..... ۳۹۳

بررسی تأثیر نقص های نقطه ای و حجمی بر روی تورم مواد کریستالی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی (کد مقاله :

۱۵۵۳)..... ۴۰۰



آب‌بند کامپوزیت تفلون تقویت‌شده با ذرات مس اتمیزه قابل استفاده در صنعت هسته‌ای:

مطالعات تجربی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (کد مقاله: ۱۰۰۲)

عراقچی، مسعود^۱ - دانشمند، حمید^۱

^۱. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

با وجود خواص مطلوب آب‌بندهای تجاری کامپوزیت‌های زمینه تفلون، این مواد به‌طور کلی قابلیت آب‌بندی در شرایط خاص کاری را ندارند و نیاز به طراحی و ساخت آب‌بندهای کامپوزیت زمینه تفلون با تقویت‌کننده‌های جدید می‌باشد. مطالعات نشان داده است که مهم‌ترین عامل برای بهبود خواص آب‌بندی زمینه تفلون، افزودن پرکننده‌های مناسب به‌عنوان فاز تقویت‌کننده است. بنابراین، طراحی و ساخت کامپوزیت مبتنی بر تفلون با تقویت‌کننده‌های جدید یک تحقیق بسیار مورد نیاز برای افزایش خواص آب‌بندی است. در این مطالعه از پودر مس اتمیزه به‌عنوان فاز تقویت‌کننده برای ساخت کامپوزیت زمینه تفلون استفاده شد و مورفولوژی و آزمون نشتی کامپوزیت‌ها در درصدهای وزنی مختلف فاز تقویت‌کننده بررسی شده است. علاوه بر این، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به‌منظور بررسی آزمون نفوذپذیری استفاده شد. در بین کامپوزیت‌های توسعه‌یافته، کامپوزیت زمینه تفلون تقویت‌شده با ۵۰ درصد وزنی مس اتمیزه بهترین ترکیب آب‌بندی با نشتی نزدیک ۹-۱۰ میلی بار لیتر بر ثانیه داشت. روش ساخت به سهولت قابل استفاده می‌باشد و نمونه‌های تولیدی قابلیت تولید صنعتی را دارند.

کلمات کلیدی: کامپوزیت تفلون؛ مس اتمیزه؛ آب‌بند؛ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.

PTFE composite seal reinforced with atomized copper particles for use in the nuclear industry: Experimental studies and molecular dynamics simulations

Araghchi, Masoud^{۱*}, Daneshmand, Hamid^۱

^۱. Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), P.O. Box ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract:

Despite the desirable properties of commercial PTFE matrix composite sealants, these materials generally do not have the ability to seal under specific operating conditions and require the design and manufacture of PTFE matrix composite sealants with new reinforcements. Studies have shown that the most important factor for improving the sealing properties of PTFE matrix is the addition of suitable fillers as a reinforcing phase. Therefore, the design and manufacture of PTFE-based composites with new reinforcements is a much-needed research to increase the sealing properties. In this study, atomized copper powder was



used as a reinforcing phase to manufacture PTFE matrix composites, and the morphology and leakage test of the composites were investigated at different weight percentages of the reinforcing phase. In addition, molecular dynamics simulation was used to investigate the permeability test. Among the developed composites, the PTFE matrix composite reinforced with ۵۰ wt% atomized copper had the best sealing composition with a leakage of close to ۱۰-۹ mbar l/s. The fabrication method is easy to use and the manufactured samples are capable of industrial production.

Key words: PTFE composite; atomized copper; seal; molecular dynamics simulation.

۱ - مقدمه:

شرح پلی تترا فلورو اتیلن (تفلون) در حال حاضر به دلیل خواص عالی خود مانند ضریب اصطکاک کم، مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا به طور گسترده به عنوان آب بند استفاده می شود. با این حال، تفلون مقاومت کمی در برابر سایش دارد. علاوه بر این، تفلون نمی تواند مانند الاستومر باشد، بنابراین حافظه ندارد و در معرض خزش است و تحت یک بار مداوم، تغییر شکل قابل توجهی را در طول زمان تجربه می کند که منجر به خرابی زودرس و مشکلات ناشی در آب بندی می شود؛ بنابراین، مطالعات زیادی صورت گرفته است تا با استفاده از مواد تقویت کننده معدنی یا آلی، خواص تفلون را به منظور آب بندی بهبود دهند [۱].

سوجوان و همکاران [۲] سایش لغزشی تفلون پر شده با ۲۵ درصد برنز، تفلون پر شده با ۲۳ درصد وزنی کربن + ۲ درصد وزنی گرافیت، تفلون پر شده با ۲۵ درصد وزنی الیاف شیشه، تفلون پر شده با ۲۵ درصد وزنی فیبر کربن و تفلون مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات آنها نشان داد که در شرایط محیطی کامپوزیت تفلون پر شده با برنز و در شرایط دمای بالا کامپوزیت تفلون با کربن و گرافیت ترجیح داده می شود. لین و همکاران [۳] کامپوزیت های مبتنی بر تفلون با سایش بسیار کم با افزودن ریزذرات بریلیا و ژرمنیا ساخته شده است.

با وجود خواص مطلوب آب بندهای تجاری، این مواد به طور کلی قابلیت آب بندی در شرایط خاص کاری مانند صنعت هسته ای را ندارند. برای استفاده از آب بند کامپوزیت های زمینه تفلون در شرایط خاص کاری، تقویت کننده های جدید نیاز می باشد. مس به سبب کاربردهای گسترده در صنعت هسته ای گزینه ای مناسب برای کاربردهای مورد استفاده در حوزه آب بندی است [۴].

در نتیجه، ذرات مس اتمیزه به عنوان تقویت کننده می تواند ماده مناسبی به منظور ساخت کامپوزیت های زمینه تفلون باشد. این ذرات به دلیل استحکام و سختی بالا می توانند سبب کاهش سایش و ازدیاد طول تحت بار زمینه تفلون شوند. علاوه به سبب مقاومت به خوردگی می تواند در شرایط سخت کاری مورد استفاده قرار گیرند. در این مطالعه هدف ما طراحی و ساخت آب بند کامپوزیت تفلون با تقویت کننده مس اتمیزه می باشد. بدین منظور، کامپوزیت زمینه تفلون با درصدهای مختلف پرکننده اتمیزه مس ساخته و مورد بررسی قرار گرفت. بررسی های تجربی بر روی فصل مشترک کامپوزیت، خوردگی و ناشی صورت گرفت. علاوه از شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD) برای بررسی مکانیزم نفوذ پذیری کامپوزیت استفاده شد.

۲ - روش کار:

پودر تفلون با اندازه تقریبی و مش بندی کوچکتر از ۱۰ میکرومتر و پودر اتمیزه کروی مس اتمیزه در سایز تقریبی ۴۵-۱۵ میکرومتر برای ساخت کامپوزیت تفلون-مس خریداری شد. برای اختلاط تر، از حلال استون ۹۹٪ به عنوان محیط پراکندگی



استفاده شد. پودر تفلون با اندازه تقریبی و مش بندی کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر و پودر اتمیزه کروی مس اتمیزه در سایز تقریبی ۴۵-۱۵ میکرومتر برای ساخت کامپوزیت تفلون-مس خریداری شد. برای اختلاط تر، از حلال استون ۹۹٪ به‌عنوان محیط پراکندگی استفاده شد. روش ساخت کامپوزیت تفلون دارای سه مرحله اختلاط، پرس سرد و تفجوشی است [۵]. بدین منظور پودرهای تفلون و مس در ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال استون آماده شد. برای تبخیر حلال در حین هم زدن با همزن مکانیکی، از حمام گرمایی استفاده شد و دمای حمام روی ۷۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و به مدت یک ساعت هم زده شد. درنهایت تبخیر کامل حلال استون با استفاده از آون خلأ صورت گرفت. بدین منظور پودرهای مختلط شده در قالبی از جنس فولاد زنگ نزن ریخته و با فشار ایزوستاتیک سرد با فشاری معادل ۶۷۰ مگا پاسکال پرس شدند. قالب به مدت یک دقیقه در این فشار نگه داشته شد. سپس نمونه از قالب خارج و در شرایط محیط به مدت دو ساعت قرار داده شد تا هوای باقیمانده از نمونه خارج شود و تنش‌های پسماند باقی‌مانده از بین برود. سیکل عملیات حرارتی استفاده‌شده به‌منظور تفجوشی نمونه به‌صورت ۶ ساعت از دمای اتاق تا دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد بود و سپس نمونه به مدت ۶ ساعت در این دما نگه داشته شد.

۲-۱- روش‌های مشخصه‌یابی

برای بررسی توزیع مس در زمینه تفلون، فصل مشترک و سایش کامپوزیت از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) دستگاه شرکت philips مدل XL-۳۰ استفاده شد. مطالعات نفوذ گاز با استفاده از هلیوم به‌عنوان گاز ردیاب برای اندازه‌گیری خواص سد گازی کامپوزیت پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطالعات نشان داده است که ارتباط خوبی بین نفوذ هلیوم و نفوذ برخی گازهای دیگر مانند هیدروژن، اکسیژن و دی اکسید کربن وجود دارد؛ بنابراین، گاز هلیوم مدل‌سازی مناسب برای توصیف خواص سد گاز آب‌بندهای پلیمری مورد استفاده در صنایع مختلف است [۶].

بررسی نشتی کامپوزیت‌های تولیدی با نفوذ گاز هلیوم با استفاده از یک سلول نفوذ که به یک آشکارساز نشت هلیوم (VS Pro) بود که با سرعت ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه به داخل محفظه بالای سلول نفوذ جریان یافت، درحالی‌که بخش پایینی سلول به آشکارساز نشت هلیوم متصل شده و تا فشار ۲-۱۰ ۱/۲ پاسکال تخلیه می‌شد.

۲-۲- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی توسط نرم‌افزار متریال استریو ۸.۰ V و با استفاده از میدان نیرو کامپس انجام شده است. به‌منظور محاسبه اندرکنش‌های واندروالسی والس و الکترواستاتیک، از روش اتم بیس و شعاع قطع ۱۵ آنگستروم استفاده شد.

مدل‌سازی ساختار کامپوزیت تفلون بر اساس مطالعه پن و همکاران [۷] صورت گرفت. شاخه بلند تفلون با درجه پلیمراسیون ۲۰۰ ساخته و بهینه‌سازی شد. به‌منظور ساخت مس اتمیزه، ساختار کروی پودر مس به شعاع ۲۰ آنگستروم ساخته و بهینه‌سازی شد. سپس توسط آمورف سل پکینگ، به روش مونت‌کارلو، در چگالی، ۲/۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب، سل پودر مس اتمیزه با تفلون پر شد. اتم‌های پودر مس ثابت شد و ۵ سیکل فرایند تفجوشی به مدت زمان ۵۰۰ پیکو ثانیه به ترتیب در آنسامبل‌های NVT و NPT در رنج دمایی ۳۰۰ تا ۶۵۳ کلین انجام شد.



برای بررسی خواص نفوذپذیری تفلون و کامپوزیت آن، روش ژو و همکارانش [۸] دنبال شد. بنابراین، نفوذ گاز هلیوم در ساختار تفلون و کامپوزیت تفلون تقویت‌شده با مس مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین، مدل‌هایی بر اساس تفلون، کامپوزیت تفلون و گاز هلیوم ساخته شد و پس از بهینه‌سازی هندسی، شبیه‌سازی MD در آنسامبل NVT برای ۵۰۰ ps انجام شد.

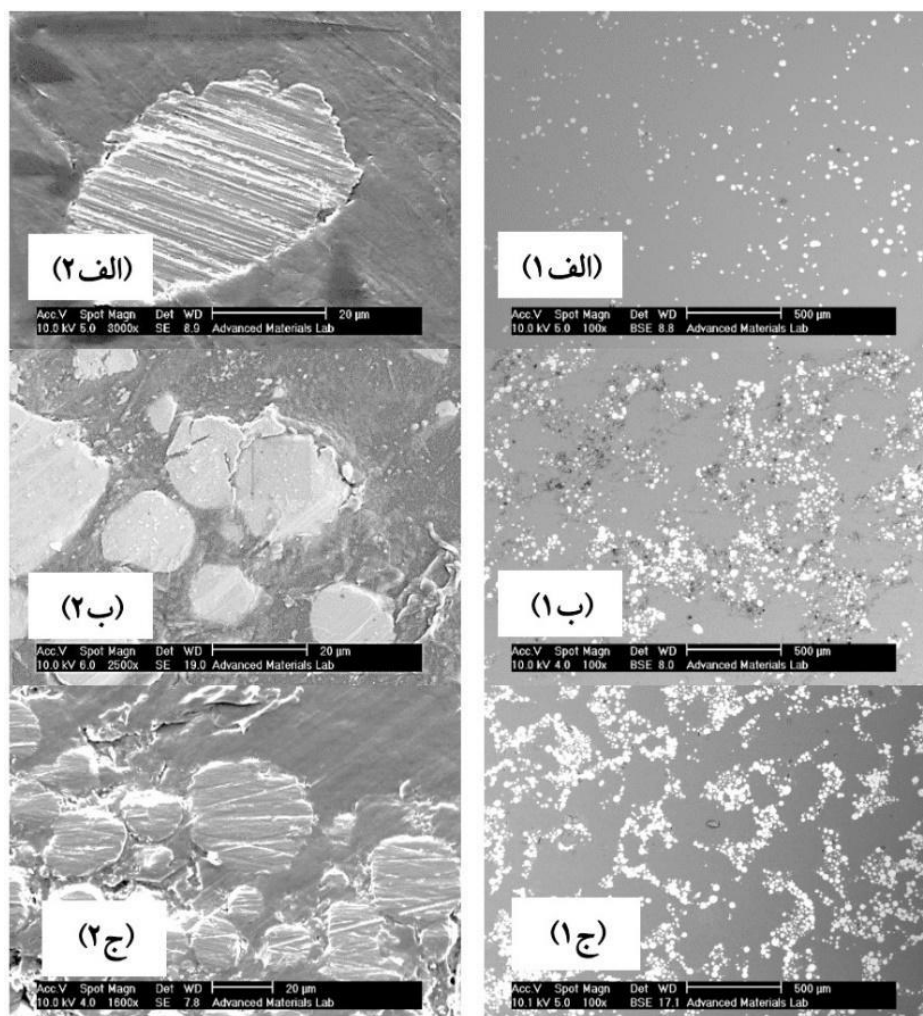
۳- نتایج:

در این مطالعه، آب‌بند کامپوزیتی زمینه تفلون تقویت‌شده با ذرات مس اتمیزه ساخته شده است که قابلیت استفاده در شرایط خاص کاری را دارد. در بین کامپوزیت‌های توسعه‌یافته، کامپوزیت زمینه تفلون تقویت‌شده با ۵۰ درصد وزنی مس اتمیزه بهترین ترکیب آب‌بندی با نشتی نزدیک ۹-۱۰ میلی بار لیتر بر ثانیه را دارد. افزودن ذرات مس اتمیزه به زمینه تفلون نفوذ گاز هلیوم را کاهش می‌دهد. علت این نتیجه به سبب توزیع مناسب مس اتمیزه در زمینه تفلون و چسبندگی مناسب در فصل مشترک کامپوزیت است. روش ساخت آب‌بند کامپوزیت زمینه تفلون تقویت‌شده با ذرات مس اتمیزه به سهولت قابل استفاده می‌باشد و نمونه‌های تولیدی قابلیت تولید صنعتی را دارند. بعلاوه، مطالعه صورت گرفته می‌تواند به‌عنوان راهنما در طراحی و تولید آب‌بندهای دینامیکی قابل استفاده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

۴- بحث و نتیجه گیری:

۴-۱- بررسی فصل مشترک کامپوزیت تفلون/مس اتمیزه

شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌های کامپوزیت تفلون را با محتویات مختلف ذرات مس اتمیزه نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، افزایش درصد وزنی مس اتمیزه در زمینه تفلون منجر به تجمع و تجمع ذرات پرکننده در مرز دانه تفلون شد. علاوه بر این، چسبندگی مناسبی بین تفلون و ذرات مس اتمیزه در رابط وجود دارد. زنجیره‌های تفلون به‌طور کامل توسط ذرات مس اتمیزه جذب می‌شوند و هیچ شکافی بین زمینه پلیمری و ذرات به‌عنوان فاز تقویت‌کننده وجود ندارد. این یک جنبه مثبت از روش ساخت کامپوزیت‌ها است. در نمونه با ۱۰ درصد وزنی ذرات مس اتمیزه (شکل ۱ الف)، این ذرات به دلیل سازگاری مناسب تفلون با پرکننده، به‌خوبی در زمینه پراکنده شده‌اند. همچنین، چسبندگی مناسب در فصل مشترک زمینه و پرکننده قابل مشاهده است (شکل ۱ الف ۲). در کامپوزیت‌هایی با ۲۵ درصد وزنی مس اتمیزه، تجمع بیش از حد ذرات منجر به تجمع آن‌ها در داخل زمینه، به‌ویژه در مرزهای دانه زمینه شد (شکل ۱ ب ۱ و ب ۲). اثرات کلوخه شدن بیشتر در نمونه با ۵۰ درصد وزنی مس اتمیزه در داخل تفلون مشاهده می‌شود (شکل ۱ ج ۱ و ج ۲). به‌طور کلی، فرآیند کلوخه شدن فاز تقویت‌کننده منجر به عدم نفوذ زمینه در داخل ذرات انباشته‌شده و در نتیجه تخلخل در داخل کامپوزیت ایجاد می‌شود. به نظر می‌رسد با افزایش درصد وزنی فاز تقویت‌کننده، تجمع افزایش می‌یابد. اما اگر پرکننده با زمینه سازگاری خوبی داشته باشد، تجمع ذرات پرکننده باعث ایجاد ترک و تخلخل در نمونه تولیدی نمی‌شود. در نمونه‌های ساخته شده با کامپوزیت تفلون تقویت‌شده با مس اتمیزه، تجمع به دلیل درصد وزنی پرکننده افزایش می‌یابد، اما به دلیل چسبندگی بین پرکننده و زمینه، هیچ‌گونه تخلخل یا ترک مشاهده نشد [۹].



شکل (۱) ریزساختار کامپوزیت: (الف و ۱) ۱۰ درصد وزنی مس، (ب و ۲) ۲۵ درصد وزنی مس و (ج و ۳) ۵۰ درصد وزنی مس.

۲-۴- بررسی فصل مشترک کامپوزیت تفلون/مس اتمیزه

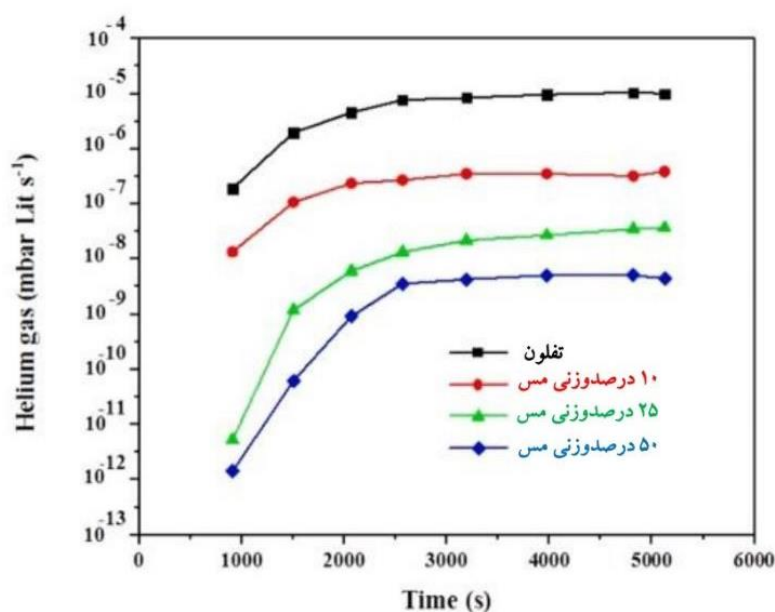
نفوذ گاز در مواد پلیمری مانند تفلون تأثیر مهمی بر عملکرد کاری آن‌ها دارد. خواص بازدارندگی پلیمرها را می‌توان با گنجاندن پرکننده‌های مختلف غیرقابل نفوذ با نسبت ابعاد کافی برای تغییر مسیر انتشار مولکول‌های نافذ گاز، به‌طور قابل توجهی افزایش داد. این پرکننده‌ها باعث می‌شوند که مولکول‌های گازی مسیرهای طولانی‌تر و پرپیچ و خم‌تری را برای عبور از کامپوزیت دنبال کنند. در نتیجه کاهش قابل توجهی در نفوذپذیری مشاهده می‌شود. عملکرد سد گازی کامپوزیت‌های پلیمری عمدتاً توسط سه عامل: ویژگی‌های پرکننده (مقاومت در برابر انتشار گاز، نسبت ابعاد و کسر حجمی)، خاصیت مانع ذاتی زمینه پلیمری و کیفیت پراکندگی فاز تقویت‌کننده در زمینه تعیین می‌شود [۱۰].

شکل ۲ نتایج آزمون نشتی تفلون و کامپوزیت‌های تفلون/مس اتمیزه. نتایج نشان می‌دهد. افزودن ذرات مس اتمیزه به زمینه تفلون نفوذ گاز هلیوم را کاهش داده است. این امر به سبب نسبت ابعادی مناسب مس اتمیزه است که سبب کاهش انتشار گاز هلیوم در زمینه تفلون شده است. با افزایش درصد وزنی مس اتمیزه، نفوذ گاز هلیوم بیشتر کاهش یافته است. علت این نتیجه به

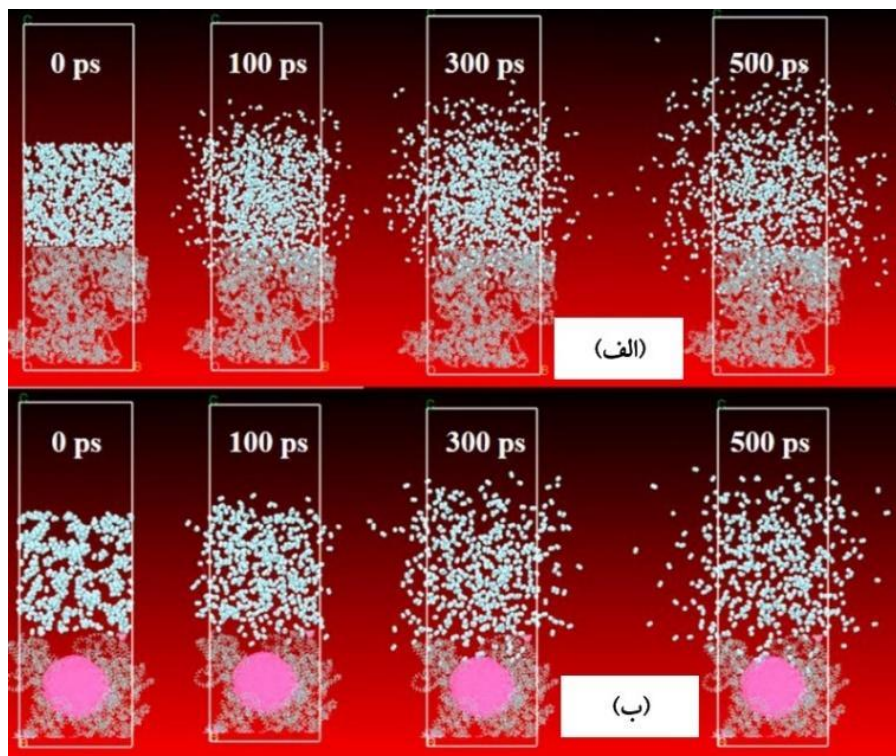


سبب توزیع مناسب مس اتمیزه در زمینه تفلون و چسبندگی مناسب در فصل مشترک کامپوزیت است. در نتیجه بهترین نتیجه برای کامپوزیت زمینه تفلون تقویت‌شده با ۵۰ درصد وزنی مس با نشتی نزدیک ۹-۱۰ میلی بار لیتر بر ثانیه به دست آمد.

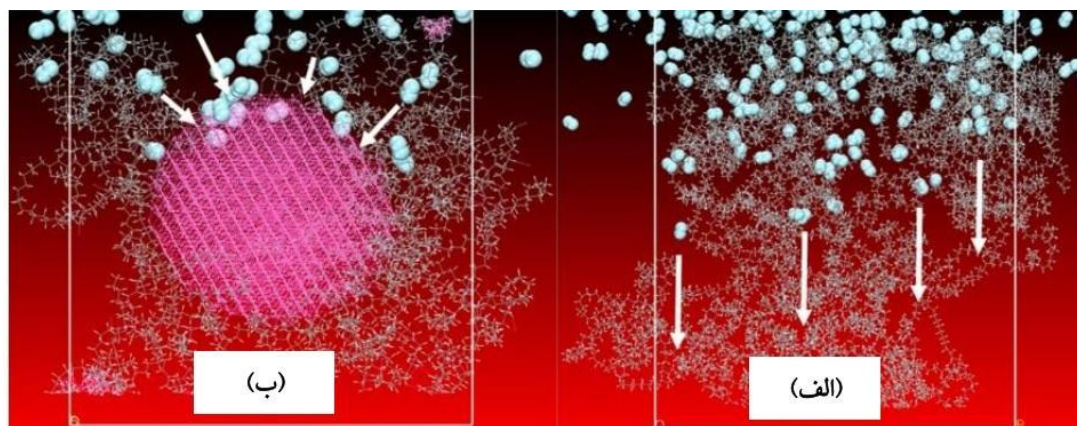
همان‌طور که گفته شد افزودن فیلر به زمینه تفلون می‌تواند نفوذپذیری گاز هلیوم را کاهش داده و مسیر نفوذ مولکول‌های گاز را تغییر دهد و باعث شود مولکول‌های گاز از مسیرهای طولانی‌تر و پیچیده‌تری در کامپوزیت عبور کنند. در شکل ۳ اسنپ شات‌های شبیه‌سازی‌های MD برای نفوذپذیری گاز هلیوم در تفلون و کامپوزیت تفلون نشان داده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، گاز هلیوم می‌تواند به زمینه تفلون برای ساختار تفلون نفوذ کند. برای کامپوزیت تفلون تقویت‌شده با مس اتمیزه، پرکننده نه‌تنها می‌تواند به‌عنوان یک بلوک گاز عمل کند، بلکه می‌تواند مسیر نفوذ گاز هلیوم را نیز تغییر دهد. شکل ۴ نشان می‌دهد که در کامپوزیت تفلون، مسیر گاز هلیوم به‌طور قابل‌توجهی به دلیل وجود پرکننده تغییر می‌کند. بنابراین با افزودن مس اتمیزه به‌عنوان پرکننده به زمینه تفلون، میزان نشت تفلون به دلیل مسدود شدن و تغییر مسیر گاز هلیوم کاهش می‌یابد. نتایج شبیه‌سازی MD با نتایج تجربی آزمایش نشت مطابقت داشت.



شکل (۲) نتایج آزمون نشتی تفلون و کامپوزیت‌های تفلون/مس اتمیزه.



شکل (۳) اسنپ شات‌های از آزمون نفوذپذیری به‌دست‌آمده از (الف) تفلون و (ب) کامپوزیت تفلون-مس توسط شبیه‌سازی MD.



شکل (۴) نفوذپذیری گاز هلیوم (الف) تفلون و (ب) کامپوزیت تفلون-مس به‌دست‌آمده توسط شبیه‌سازی MD.



۵- مراجع:

- [۱] Yang Ch, Shui-Long Sh, H. Dong-Wei, L. Shao-Ming, Y. Da-Jun, Material properties of the seal gasket for shield tunnels: a review, Constr. Build. Mater. ۱۹۱(۲۰۱۸) ۸۷۷-۸۹۰, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.021>.
- [۲] S. Y e, Z. Xingrong, Tribological properties of PTFE and PTFE composites at different temperatures, Tribol. Trans. ۵۷ (۳) (۲۰۱۴) ۳۸۲-۳۸۶, <https://doi.org/10.1080/10402004.2013.812709>.
- [۳] Y. Li, Sh Wang, Q. Wang, M. Xing, Molecular dynamics simulations of tribology properties of NBR (Nitrile-Butadiene Rubber)/carbon nanotube composites, Compos. B. Eng. ۹۷ (۲۰۱۶) ۶۲-۶۷, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.053>.
- [۴] E. Dhanumalayan, M.J. Girish, Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE) a review, Adv. Compos. Hybrid Mater. ۱ (۲۰۱۸) ۲۴۷-۲۶۸, <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0023-8>.
- [۵] L.-H. Lee, Fracture energetics and surface energetics of polymer wear, in: L.-H. Lee (Ed.), Polymer Wear and Its Control, American Chemical Society, Washington, D.C, ۱۹۸۵, pp. ۲۷-۳۸.
- [۶] Yang Ch, Shui-Long Sh, H. Dong-Wei, L. Shao-Ming, Y. Da-Jun, Material properties of the seal gasket for shield tunnels: a review, Constr. Build. Mater. ۱۹۱ (۲۰۱۸) <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.021>.
- [۷] D. Pan, B. Fan, X. Qi, Y. Yang, X. Hao, Investigation of PTFE tribological properties using molecular dynamics simulation, Tribol. Lett. ۶۷ (۱) (۲۰۱۹) ۲۸, <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1141-3>.
- [۸] K. Xu, Z. Yang, W. Sun, L. Wang, J. Fan, H. Zhang, T. Wu, S. Yu, X. Nie, W. Li, L. Jiang, Acid permeability related corrosion protection properties of PTFE coatings for waste heat recovery, Corros. Sci. (۲۰۲۳), ۱۱۱۱۴۱, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111141>.
- [۹] M. Conte, B. Pinedo, A. Igartua, Role of crystallinity on wear behavior of PTFE composites, Wear ۳۰۷ (۱-۲) (۲۰۱۳) ۸۱-۸۶, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.019>.
- [۱۰] Z. Yang, Zh Guo, Ch Yuan, X. Bai, Tribological behaviors of composites reinforced by different functionalized carbon nanotube using molecular dynamic simulation, Wear ۴۷۶ (۲۰۲۱), ۲۰۳۶۶۹, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203669>.



امکان سنجی فروشویی اورانیوم از کانسنگ های مقاوم (کد مقاله : ۱۰۵۱)

مهدی ممانی^{*}، محمد اتوکش^۱، داود قدوسی نژاد^۲

۱. دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران، ایران

چکیده : در این پژوهش، بازیابی اورانیوم از کانسنگ های مقاوم منطقه شمالی اصفهان به وسیله فرآیندهای شستشوی اسیدی و فروشویی اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تاثیر پارامترهای مختلف بر روی شستشوی اسیدی و انحلال اورانیوم بررسی گردید. نتایج نشان داد که غلظت اسید و نسبت مایع به جامد در شستشوی اسیدی به عنوان عوامل موثر شستشوی اسیدی و همچنین درجه حرارت فروشویی، زمان فروشویی، میزان اسید و نسبت مایع به جامد از عوامل مهم در بازیابی اورانیوم از کانسنگ های مقاوم می باشند. پارامترهای بهینه فرآیند شامل غلظت اسید ۰/۵ مولار و نسبت مایع به جامد ۴/۵ در فرآیند شستشوی اسیدی در نظر گرفته شد، همچنین درجه حرارت ۲۰ درجه سانتی گراد، زمان ۵/۵ ساعت، میزان اسید ۳۰۰ کیلوگرم بر تن کانسنگ مقاوم و نسبت مایع به جامد ۲/۵ در فرآیند فروشویی بدست آمد. تحت این شرایط، راندمان استخراج اورانیوم از کانسنگ های مقاوم منطقه شمالی اصفهان ۸۳ درصد بود.

کلیدواژه‌ها : شستشوی اسیدی، فروشویی اسیدی، کانسنگ های مقاوم

Feasibility study of uranium leaching from refractory ore

Mahdi Mamani^{۱*}, Mohammad Outokesh^۱, Davood Ghoddocy Nejad^۲

۱. Energy Engineering Department, University of sharif, Tehran – Iran

۲. Nuclear Fuel cycle Research School, Nuclear Science and Technology

Research Institute, AEOI, P.O.Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran –Iran)

Abstract:

In this research, the recovery of uranium from refractory ores in the northern region of Isfahan by acid washing and acid leaching processes has been studied. Also, the effect of different parameters on acid washing and acid leaching was investigated. The results showed that acid concentration and liquid-to-solid ratio in acid washing as effective factors of acid washing, as well as leaching temperature, leaching time, amount of acid and liquid-to-solid ratio are important factors in uranium recovery from refractory ores. The optimal parameters of the process include acid concentration of ۰,۵ M and liquid to solid ratio of ۴,۵ in the acid washing process, as well as temperature of ۲۰ degrees Celsius, time of ۵,۵ hours, acid amount of ۳۰۰ kg per ton of ore and ratio ۲,۵ liquid to solid was obtained in the sales process. Under these conditions, the efficiency of uranium extraction from refractory ores in the northern region of Isfahan was ۸۳%.

Keywords: Acid washing, Acid leaching, Refractory ore

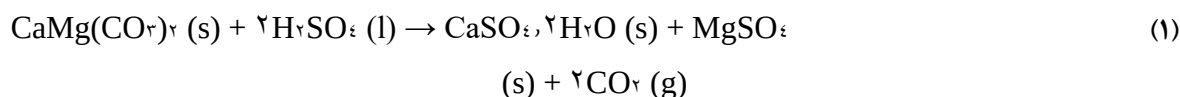
۱- مقدمه

ذخایر اقتصادی اورانیوم در انواع سنگ های آذرین، رسوبی و دگرگون شناخته شده هستند و به وسیله‌ی فرآیندهای متفاوت تشکیل کانسنگ در دوره های مختلف زمانی شکل گرفته اند. ذخایر اورانیوم هم چنین با توجه به اندازه و عیار گروه بندی می شوند. ذخایر که کمتر از ۵۰۰۰ تن U_3O_8 دارند به منزله ی ذخایر کوچک در نظر گرفته می شوند و آن هایی که ۵۰۰۰-۲۰۰۰۰ تن دارند ذخیره متوسط، ذخایر بالای ۲۰۰۰۰ تن ذخایر بزرگ نامیده می شوند. در مورد عیار، اگر متوسط عیار نهشته کم تر از ۰/۱۵ % U_3O_8 باشد کم عیار، بین ۰/۱۵-۰/۵ % متوسط، و بالای ۰/۵ % پرعیار نامیده می شود. اهمیت ذخیره وابسته به اندازه و عیار خواهد بود. ذخیره ی کوچک و با عیار بالا ممکن است بهتر از ذخایر بزرگ و کم عیار باشد [۱].

انواع کانسنگ به منابع اولیه و ثانویه تقسیم می شوند. اورانیوم در بیش تر مواقع از منابع اولیه بازیابی می شود که شامل اورانیم در فرم اولیه یا ثانویه یا هر دو شکل کانی است. در منابع اولیه، اورانیوم محصول اصلی را تشکیل می دهد. منابع ثانویه شامل کانسارها و محصولات باقی مانده (ضایعات) هستند. در کانسارهای ثانویه که شامل فسفات ها، باطله های مس، مونازیت، زغال و لیگنیت هستند اورانیوم را می توان به منزله ی محصول جانبی فرعی استحصال کرد، در حالی که اورانیوم جزء اصلی در باقی مانده و محلول ها است. این منابع ثانویه هم چنین می تواند منابع غیرمتداول نامیده شود. اهمیت منبع به قیمت بستگی دارد. نوع عملیات پیش تغلیظ انتخابی به خصوصیات سنگ معدن نظیر دانسیته، اندازه ذرات، مرفولوژی، شیمی سطح، خاصیت مغناطیسی، هدایت الکتریکی، رنگ و تخلخل ذرات بستگی دارد. مهم ترین فرآیندهای پیش تغلیظ شامل فلوئاسیون، کلسیناسیون و شستشوی اسیدی می باشند [۲، ۳].

انحلال ناخالصی های کربنی با استفاده از اسیدهای معدنی و آلی برای سنگ معدن هایی با عیار اورانیوم درجه نسبتا پایین پیشنهاد شده است [۴]. به طور کلی فرآیند شستشوی اسیدی شامل واکنش یک محلول اسیدی با یک ماده معدنی کربن دار (به عنوان مثال دولومیت $CaMg(CO_3)_2$ جهت تولید ژپس $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ ، سولفات منیزیم $(MgSO_4)$ و گاز CO_2 است.

در طی عملیات شستشوی اسیدی، محلول اسیدی فقط به مواد معدنی کربنات دار حمله می کند، در حالی که مواد معدنی اورانیوم دار به صورت جامد و بدون تغییر باقی می مانند. سپس سنگ معدن واکنش داده شده جهت جداسازی جامد از کربنات های واکنش داده نشده و محلول اسیدی وارد مرحله فیلتراسیون می شود. اسیدهای معدنی که معروف ترین آن اسید سولفوریک می باشد، قادر به حل کردن کربنات با نرخ بالایی می باشند [۴].



از طرفی ثابت شده است که شستشو کانسنگ با اسیدهای آلی روشی امیدوارکننده تر از شستشو با اسیدهای معدنی برای حذف ناخالصی های کربنی از سنگ های فسفات است. اسیدهای آلی که در مقالات مورد بحث قرار گرفته اند عبارتند از اسید فرمیک، اسید استیک، اسید لاکتیک و اسید سوکسینیک. در شرایط بهینه شستشو، اسیدهای آلی به طور انتخابی مواد معدنی کربناته را شستشو می دهند در حالی که منجر به حداقل تلفات فسفات می شوند [۵، ۶].

اغلب عناصر تشکیل دهنده مواد معدنی در آب نامحلول هستند. از این رو با استفاده از یک عامل مناسب و در نتیجه واکنش های شیمیایی که میان این عامل و مواد موجود در فاز جامد اتفاق می افتد، عناصر بصورت محلول در آب می آیند. به این فرآیند در اصطلاح فروشویی گفته می شود [۷].

در فرآیند بازیابی فلزات، مرحله فروشویی از اهمیت فوق العاده زیادی برخوردار است و چگونگی انجام آن بر موارد زیر تاثیر می گذارد [۸].

- میزان استخراج عنصر مورد نظر
- میزان مصرف عوامل شیمیایی که بخش زیادی از هزینه های عملیاتی را شامل می شود.
- غلظت ناخالصی های موجود در محلول که بر بازیابی عنصر مورد نظر از محلول فروشویی تاثیر می گذارد.



• میزان خردایش ماده جامد اولیه که بر عملکرد تجهیزات جداسازی جامد-مایع اثر می‌گذارد. فروشوی مایع حاوی اورانیوم عمدتاً با بکارگیری اسید و قلیا امکان پذیر می‌باشد. در فروشوی اسیدی عمدتاً از اسید سولفوریک و در فروشوی قلیایی از کربنات و بی کربنات سدیم استفاده می‌شود. در فرآیند فروشوی، خواص فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی خوراک و املاح باید مورد توجه قرار گیرد و بسته به مواد، حلال و در دسترس بودن آنها، ممکن است خواص خاصی اهمیت بیشتری داشته باشد. این ویژگی‌های خاص می‌تواند شامل مواردی همچون اندازه ذرات، حلال، دما، زمان و غیره باشد. در پژوهش حاضر، به بررسی پارامترهای مهم در فرایندهای شستشوی اسیدی و فروشوی اورانیوم از کانسنگ‌های مقاوم منطقه شمالی اصفهان پرداخته شده است. جهت به دست آوردن حداکثر بازیابی اورانیوم از کانسنگ‌های مقاوم فوق پارامترهای فرآیندی (از جمله: غلظت اسید و نسبت مایع به جامد فرآیند شستشوی اسیدی، میزان اسید سولفوریک، درجه حرارت، نسبت مایع به جامد و زمان در فرایند فروشوی) بهینه گردیده است.

۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- مواد استفاده شده

خوراک مورد استفاده در این پژوهش، کانسنگ‌های مقاوم منطقه شمالی اصفهان بود. نمونه بعد از خردایش و آسیا به ابعاد ۱۵۰ میکرون، جهت انجام آزمایشات آماده گردید. آنالیز شیمیایی با استفاده از (XRF (Oxford instruments-ED۲۰۰۰ ساخت کشور انگلستان انجام گرفت (جدول ۱). کانی‌های اصلی موجود در نمونه شامل فلوروآپاتیت، کلسیت، کوارتز و مسکویت می‌باشند. قسمت اعظم کانسنگ فسفا ته مورد مطالعه شامل کانی فلوروآپاتیت می‌باشد و اورانیوم در شبکه آپاتیتی جایگزین کلسیم شده است و بیشترین درگیری اورانیوم با کانی آپاتیتی در کانسنگ می‌باشد. البته از اسید سولفوریک صنعتی با خلوص ۹۵-۹۸٪ موجود در آزمایشگاه پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای و اسید کلریک صنعتی با خلوص ۳۷٪ موجود در آزمایشگاه پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای نیز برای فرآیند های فروشوی اسیدی و شستشوی اسیدی استفاده گردید.

جدول ۱: نتایج حاصل از آنالیز XRF

Compounds & Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	LOI
Percentage	۲۹/۵۸	۷/۱۱	۲۶/۴۸	۱۰/۲۵	۰/۰۶	۱۰/۸۲	۰/۶۵	۰/۰۶	۲/۳۳	۵/۰۲	۰/۱۶	۷/۳

۲-۲ - شستشوی اسیدی

شستشوی اسیدی کانسنگ، جهت کاهش میزان کلسیت بر اثر انحلال آن در اثر شستشو با اسید کلریک و در نتیجه افزایش بازیابی اورانیوم در فرآیند فروشوی، استفاده می‌گردد. جهت انجام فرآیند شستشوی اسیدی، کانسنگ خردایش و آسیا شده (تا ابعاد مشخص)، مقدار معینی از آن توزین می‌شود. پس از رسیدن دمای محلول اسید به دمای مورد نظر، نمونه توزین شده به ظرف حاوی اسید اضافه می‌شود تا در مدت زمان معینی واکنش صورت گیرد. نمونه های شستشو شده پس از فیلتراسیون (تحت خلأ) جهت انجام آنالیز ICP-OES آماده می‌گردد. در تحقیق حاضر نمونه معرف تحت شرایط بهینه (غلظت اسید: ۰/۵ مولار اسید کلریک، نسبت مایع به جامد ۴/۵) شستشو گردید.

۲-۳- فروشویی اسیدی

پس از انجام فرآیند شستشوی اسیدی و تهیه نمونه جامد (با حداقل ناخالصی کلسیت) ، شرایط بهینه پارامترهای موثر بر فروشویی اسیدی کانسنگ های مقاوم منطقه شمالی اصفهان با اسید سولفوریک ۹۵-۹۸٪ صنعتی با استفاده از نرم افزار ۱۱ DESIGN EXPERT در قالب ۵ سطری مورد ارزیابی قرار گرفت. فرآیند فروشویی اسیدی به پارامترهایی همچون مقدار اسیدسولفوریک، دما، نسبت مایع به جامد (L/S) و مدت زمان وابسته است.

جدول ۲ : طراحی آزمایش فروشویی اسیدی

آزمایش	زمان (h)	دما (°C)	مقدار اسید (Kg/Ton)	نسبت مایع به جامد
۱	۲/۵	۶۵	۲۰۰	۳/۵
۲	۴	۵۰	۳۰۰	۳
۳	۴	۵۰	۳۰۰	۴
۴	۴	۵۰	۳۰۰	۳
۵	۴	۲۰	۳۰۰	۳
۶	۵/۵	۶۵	۲۰۰	۲/۵
۷	۵/۵	۳۵	۴۰۰	۳/۵
۸	۲/۵	۳۵	۴۰۰	۳/۵
۹	۵/۵	۳۵	۲۰۰	۳/۵
۱۰	۴	۵۰	۳۰۰	۳
۱۱	۲/۵	۶۵	۴۰۰	۳/۵
۱۲	۴	۵۰	۵۰۰	۳
۱۳	۴	۵۰	۳۰۰	۳
۱۴	۴	۵۰	۳۰۰	۳
۱۵	۲/۵	۶۵	۴۰۰	۲/۵
۱۶	۱	۵۰	۳۰۰	۳
۱۷	۵/۵	۶۵	۴۰۰	۲/۵
۱۸	۷	۵۰	۳۰۰	۳
۱۹	۴	۸۰	۳۰۰	۳
۲۰	۵/۵	۶۵	۲۰۰	۳/۵
۲۱	۴	۵۰	۱۰۰	۳
۲۲	۴	۵۰	۳۰۰	۳
۲۳	۴	۵۰	۳۰۰	۲
۲۴	۵/۵	۳۵	۴۰۰	۲/۵
۲۵	۲/۵	۳۵	۲۰۰	۲/۵

به این ترتیب تاثیر پارامترهای موثر فروشویی بر میزان استخراج اورانیوم از کانسنگ های مقاوم همچون نسبت مایع به جامد (L/S)، مدت زمان، میزان اسید سولفوریک و دما مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. جهت انجام فرآیند فروشویی از اسید سولفوریک به عنوان عامل فروشویی استفاده گردید. محدوده درجه حرارت به کار رفته در فرآیند فروشویی شامل ۲۰ الی ۸۰ درجه سانتی گراد، محدوده زمان فرایند فروشویی ۱ الی ۷ ساعت، غلظت اسید سولفوریک ۱۰۰ الی ۵۰۰ کیلوگرم بر تن کانسنگ و نسبت مایع به جامد ۲ الی ۴ بوده است (جدول ۲). برای بررسی راندمان فروشویی، نمونه ها پس از انجام آزمایشات طراحی شده به آزمایشگاه آنالیز (ICP) ارسال گردید.

۲-۴- آنالیز و روش محاسبه راندمان استخراج اورانیوم

در نهایت بر اساس آنالیز نمونه معرف از کانسنگ و معلوم بودن وزن آن در آزمایش های مختلف، مقدار کلسیت و اورانیوم بر حسب گرم در نمونه مورد شستشو اسیدی و فروشویی اسیدی تعیین می گردد (N) سپس با بدست آوردن مقدار کلسیت و اورانیوم در محلول لیچ لیکور (M) از طریق آنالیز (با استفاده از دستگاه^۱ ICP-OES) مقدار بازیابی بر حسب درصد (R) از معادله ذیل محاسبه می شود تا بهترین شرایط در شستشوی اسیدی و فروشویی اسیدی بهینه سازی گردد.

$$R = (M / N) \times 100$$

(۲)

آنالیز نمونه ها با استفاده از دستگاه ICP-OES انجام گرفت تا مقدار عناصر بر حسب ppm بدست آید.

۳- بحث و نتایج

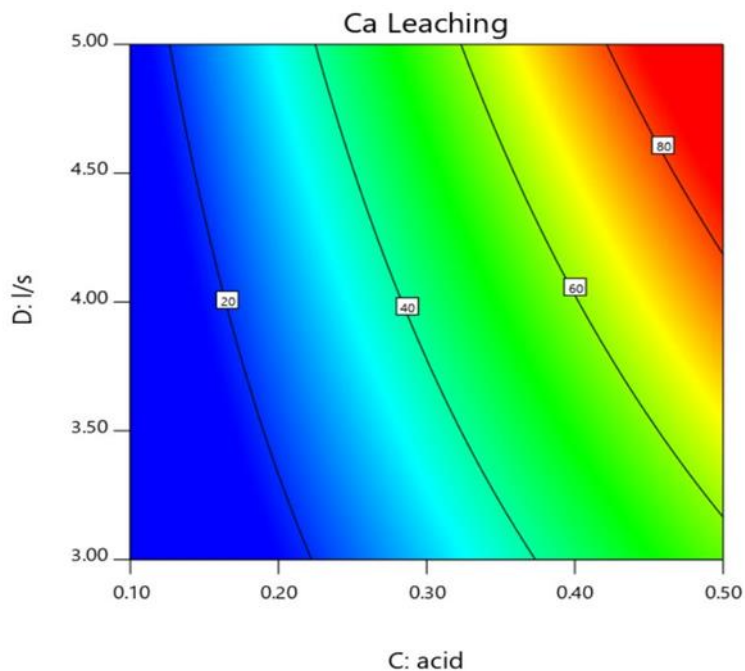
۳-۱- بررسی تاثیر غلظت اسید کلریک در شستشوی اسیدی

هر چه غلظت اسید کلریک بالاتر باشد میزان راندمان شستشوی کلسیت در فرآیند شستشوی اسیدی بالاتر می رود. علت افزایش راندمان شستشو مربوط به انحلال بیشتر ناخالصی به خصوص کلسیت در اثر غلظت بیشتر اسید و حمله اسید به یونهای کلسیم میباشد، که در نتیجه آن راندمان فروشویی نیز در اثر کاهش کلسیت افزایش می یابد. در نهایت با توجه به مسایل اقتصادی و با استفاده از نرم افزار ۱۱ DESIGN EXPERT تاثیرات متقابل پارامترها بر میزان بازیابی اورانیوم (شکل ۳)، غلظت بهینه اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در نظر گرفته شده است.

۳-۲- بررسی تاثیر نسبت مایع به جامد در شستشوی اسیدی

تاثیر نسبت مایع به جامد به نحوی است که هر چه نسبت مایع به جامد بالاتر باشد میزان راندمان شستشو کلسیت در فرآیند شستشوی اسیدی بالاتر می رود زیرا علت افزایش راندمان شستشو کلسیت همراه با افزایش نسبت L/S را می توان به این دلیل نسبت داد که افزایش میزان محلول اسید کلریک، قادر خواهد بود با قدرت بیشتری در شستشوی کلسیت از کانسنگ های مقاوم عمل نماید. مقدار بهینه نسبت مایع به جامد با توجه به مسایل اقتصادی و با استفاده از نرم افزار ۱۱ DESIGN EXPERT تاثیرات متقابل پارامترها بر میزان بازیابی اورانیوم (شکل ۳)، برابر با ۴/۵ بوده است.

^۱ inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)



شکل ۳ نمایشی از تاثیر غلظت اسید و نسبت مایع به جامد بر یکدیگر در فرآیند شستشوی اسیدی

۳.۳ نتایج حاصل از فرآیند فروشویی اسیدی

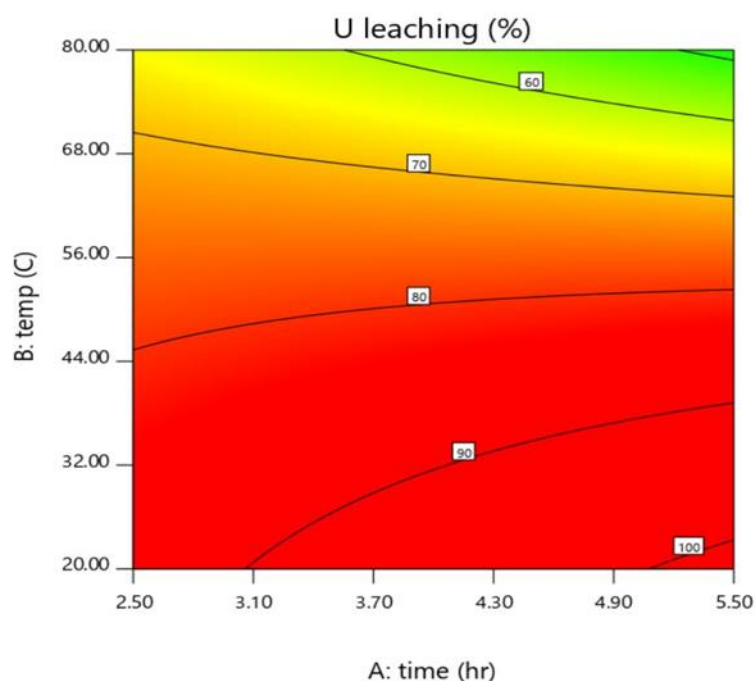
در این قسمت پس از اینکه تمامی آزمایشات طراحی شده طبق جدول ۲ انجام گرفت محلول های فروشویی حاصله برای آنالیز آماده و ارسال گردید. بر اساس نتایج آنالیز، مقدار اورانیوم موجود در محلول فروشویی و میزان بازیابی اورانیوم از کانسنگ محاسبه گردیده (جدول ۴) و با استفاده از نرم افزار ۱۱ DESIGN EXPERT تاثیرات متقابل پارامترها بر میزان بازیابی اورانیوم بررسی گردید.

جدول ۴ نتایج حاصل از طراحی آزمایش فرآیند فروشویی اسیدی

آزمایش	زمان (h)	دما (°C)	مقدار اسید (Kg/Ton)	نسبت مایع به جامد	بازیابی اورانیوم (%)
۱	۲/۵	۶۵	۲۰۰	۳/۵	۶۳/۳۴
۲	۴	۵۰	۳۰۰	۳	۶۶/۵۳
۳	۴	۵۰	۳۰۰	۴	۶۷/۳۸
۴	۴	۵۰	۳۰۰	۳	۶۷
۵	۴	۲۰	۳۰۰	۳	۷۰/۵۶
۶	۵/۵	۶۵	۲۰۰	۲/۵	۴۲/۳۳
۷	۵/۵	۳۵	۴۰۰	۳/۵	۶۸/۵۳
۸	۲/۵	۳۵	۴۰۰	۳/۵	۶۳/۰۲
۹	۵/۵	۳۵	۲۰۰	۳/۵	۶۷/۱۵
۱۰	۴	۵۰	۳۰۰	۳	۶۱/۰۹
۱۱	۲/۵	۶۵	۴۰۰	۳/۵	۷۸/۰۶
۱۲	۴	۵۰	۵۰۰	۳	۵۹/۰۸
۱۳	۴	۵۰	۳۰۰	۳	۶۷/۱۴

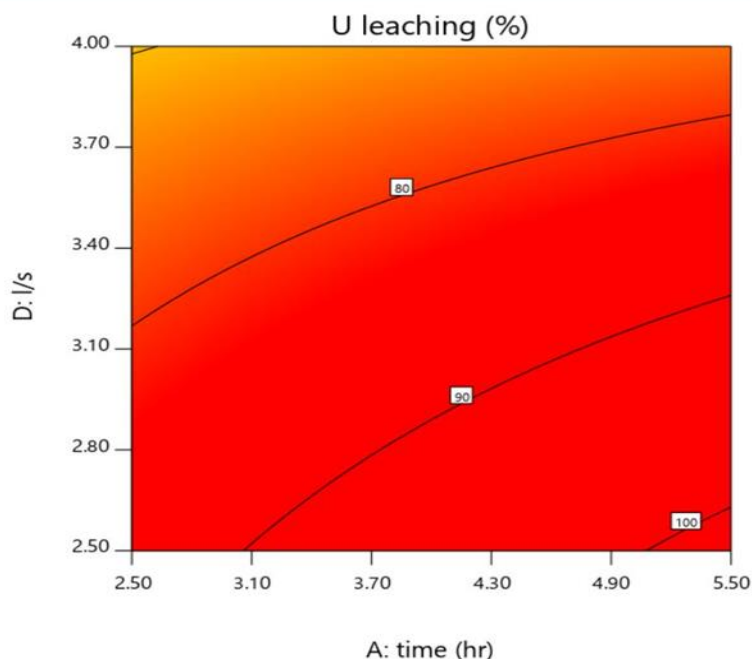
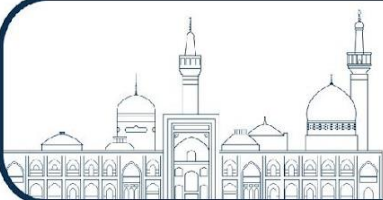
۱۴	۵/۵	۲۰	۳۰۰	۲/۵	۸۳/۲۳
۱۵	۲/۵	۶۵	۴۰۰	۲/۵	۶۸/۰۴
۱۶	۱	۵۰	۳۰۰	۳	۶۵/۰۳
۱۷	۵/۵	۶۵	۴۰۰	۲/۵	۶۶/۶۳
۱۸	۷	۵۰	۳۰۰	۳	۶۵/۰۴
۱۹	۴	۸۰	۳۰۰	۳	۵۷/۲
۲۰	۵/۵	۶۵	۲۰۰	۳/۵	۴۶
۲۱	۴	۵۰	۱۰۰	۳	۲۳/۲۷
۲۲	۴	۵۰	۳۰۰	۳	۷۰/۰۲
۲۳	۴	۵۰	۳۰۰	۲	۶۳/۷۹
۲۴	۵/۵	۳۵	۴۰۰	۲/۵	۶۲/۲۹
۲۵	۲/۵	۳۵	۲۰۰	۲/۵	۶۴/۱۸

در ادامه به بررسی تاثیر متقابل پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند فروشویی اسیدی اورانیوم پرداخته می شود.



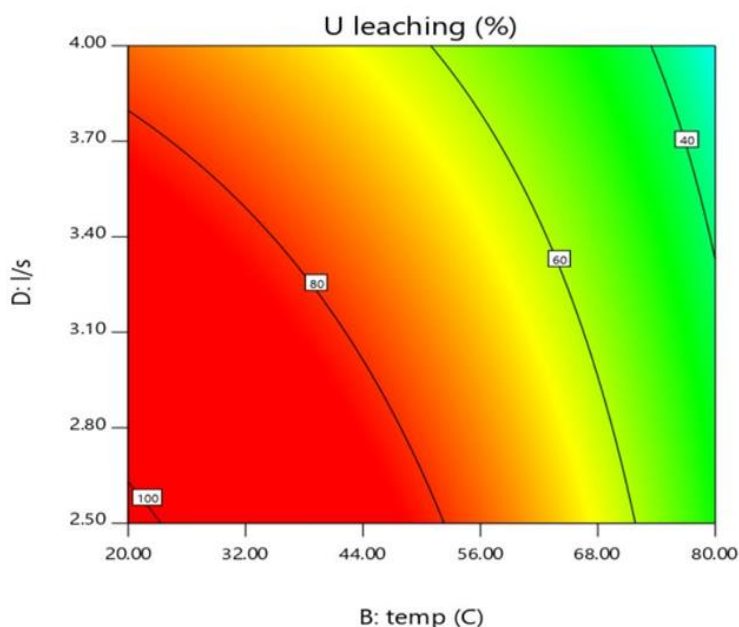
شکل ۴ تاثیر متقابل دما و زمان در فرآیند فروشویی اسیدی

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می کنید، تاثیر دما و زمان بر یکدیگر به گونه ای است که در زمان ها و دما های پایین هم می توان راندمان قابل توجهی گرفت ولی همانطور که قبلا هم گفته شد زمان را اگر خیلی پایین در نظر بگیریم بروی سایر پارامترها تاثیر خوبی نمی گذارد.



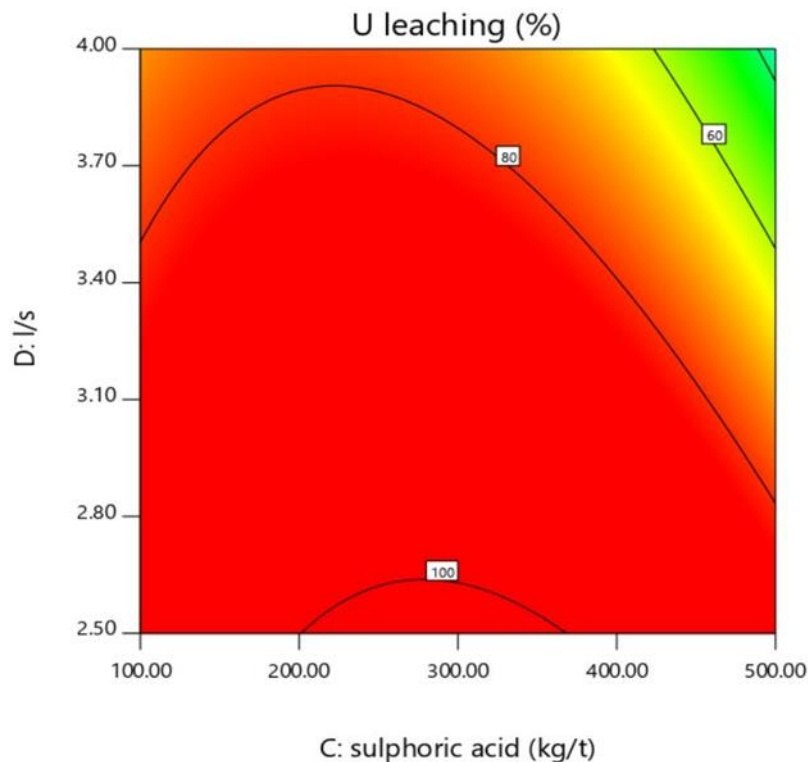
شکل ۵ تاثیر متقابل زمان و نسبت مایع به جامد در فرآیند فروشویی اسیدی

همانطور که مشاهده می کنید طبق شکل ۵ دو مسیر را می توان در نظر گرفت یکی اینکه زمان را در محدوده ۲ الی ۳/۵ ساعت در نظر بگیریم ولی باید توجه داشت که مقدار آب مصرفی در این شرایط نسبت به حالتی که محدوده زمان را ۵ الی ۵/۵ ساعت در نظر بگیریم بیشتر خواهد شد. در نتیجه چون زمان های بالا باعث کمتر شدن مقدار اسید و آب مصرفی در فرآیند می شود، در فرآیند فروشویی اسیدی اورانیوم زمان ۵ الی ۵/۵ بهینه سازی می شود.



شکل ۶ تاثیر متقابل دما و نسبت مایع به جامد در فرآیند شستشوی اسیدی

همانطور که در شکل ۶ مشاهده میشود در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و نسبت مایع به جامد ۲/۵ الی ۳ می توان راندمان در حدود ۹۰ درصد از فروشویی اورانیوم را به دست آورد.



شکل ۷ تاثیر متقابل اسید و نسبت مایع به جامد در فرآیند فروشویی اسیدی طبق شکل ۷ همانطور که مشاهده میشود در بازه ۲۰۰ الی ۳۰۰ کیلوگرم از اسید و نسبت مایع به جامد ۲/۵ الی ۳، راندمان فروشویی در حدود ۹۰ درصد بوده در نتیجه مقدار اسید در بازه ۲۰۰ الی ۳۰۰ کیلوگرم بهینه سازی شد.

۳-۴- شرایط بهینه فرآیند فروشویی اسیدی

در انتها طبق تمامی بررسی ها و تجزیه تحلیل ها برای فرآیند فروشویی اسیدی پارامترهای مهم را که عبارتند از زمان فرآیند، دما، مقدار اسید سولفوریک ۹۵-۹۸٪، نسبت مایع به جامد می باشد مقادیر بهینه این پارامترها به ترتیب ۵/۵ ساعت، ۲۰ درجه سانتیگراد، ۳۰۰ کیلوگرم اسید بر یک تن کانسنگ، نسبت مایع به جامد ۲/۵ بوده که منجر به راندمان فروشویی بیش از ۸۳٪ اورانیوم از نمونه خاک اولیه کانسنگ های مقاوم درعمل شد.

در ادامه برای اینکه از صحت مقادیر بهینه شده اطمینان حاصل شود، طبق شرایط بهینه ۵ بار آزمایش را تکرار کردیم که طبق نتایج بدست آمده از آزمایشات صحت سنجی میزان خطای آزمایشات واقعی نسبت به آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار کمتر از ۵ درصد است که مقدار قابل قبولی می باشد.

۴- نتیجه گیری

پژوهش حاضر به امکان سنجی فروشویی اورانیوم از کانسنگ های مقاوم شمال اصفهان (ایران) توسط فرآیند های شستشوی اسیدی و فروشویی اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک به عنوان عامل فروشویی به همراه فروشویی حداکثری اورانیوم از کانسنگ و نهایتا تولید محلول لیچ لیکور پرداخته شده است.

به همین منظور پارامترهای مورد مطالعه در فرآیند شستشوی اسیدی یعنی غلظت اسیدکلریک و نسبت مایع به جامد به ترتیب ۰/۵ مولار و نسبت مایع به جامد ۴/۵ بهینه سازی شد که در نتیجه آن شستشوی کلسیست با راندمان ۸۰٪ از نمونه خاک اولیه

از کانسنگ های مقاوم شمال اصفهان انجام گرفته که شستشوی این میزان از کلسیت تاثیر بسزایی در افزایش راندمان فروشویی اورانیوم داشته است.

حال همانطور که گفته شد پارامترهای مهم مورد مطالعه در فرآیند فروشویی اسیدی شامل میزان اسیدسولفوریک، دما، زمان، و نسبت مایع به جامد بوده که به ترتیب بعد از بهینه سازی عبارتند از: ۳۰۰ کیلوگرم اسید سولفوریک به ازای یک تن سنگ معدن، دما ۲۰ درجه سانتیگراد، زمان ۵/۵ ساعت و نسبت مایع به جامد ۲/۵ به دست آمده است. تحت شرایط بهینه مذکور، راندمان فروشویی اورانیوم از نمونه خاک اولیه کانسنگ های مقاوم شمال اصفهان بیش از ۸۳٪ بوده است.

۵- مراجع:

۱. Gupta, C. and H. Singh, *Uranium resource processing: secondary resources*. ۲۰۰۳: Springer Science & Business Media.
۲. Abouzeid, A.-Z.M., *Physical and thermal treatment of phosphate ores—An overview*. International journal of mineral processing, ۲۰۰۸. ۸۵: (۴)p. ۵۹-۸۴.
۳. Abouzeid, A., *Calcareous phosphates and their calcined products*. Minerals Sci. Eng., ۱۹۸۰. ۱۲: p. ۷۳-۸۳.
۴. Kawatra, S.K. and J. Carlson, *Beneficiation of phosphate ore*. ۲۰۱۳: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
۵. Zafar, Z.I., M. Anwar, and D. Pritchard, *Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions*. Minerals Engineering, ۲۰۰۶. ۱۹(۱۴): p. ۱۴۵۹-۱۴۶۱.
۶. Abu-Eishah, S.I., et al., *Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate*. International Journal of Mineral Processing, ۱۹۹۱. ۳۱(۱-۲): p. ۱۱۵-۱۲۶.
۷. Young, C.A., *SME mineral processing and extractive metallurgy handbook*. Society for Mining, Metallurgy & Exploration.
۸. Manchanda, V.K., P. Pathak, and P. Mohapatra, *New developments in thorium, uranium, and plutonium extraction*. Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances, ۲۰۰۹. ۱۹: p. ۶۵-۱۱۸.

مقایسه رفتار حرارتی سوخت UO_2 در حضور $FeCrAl$ ، SiC و Zircaloy، بعنوان غلاف با استفاده از شبیه سازی در نرم افزار Multiphysics COMSOL: مطالعه موردی راکتور بوشهر (کد مقاله: ۱۰۵۴)

احمدی، جواد* - شریفی، مجتبی^۱ - آقایی مغانلو، مهدی^{۱*}
^۱. دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه چرخه سوخت

چکیده:

تلاش برای بهبود برداشت حرارت در راکتور و همچنین داشتن سوختی با کمترین دمای ممکن، از مسائل مهم در فرآیند ساخت سوخت هسته‌ای می‌باشد. داشتن سوختی با کمترین دما به معنای انتقال حرارت مناسب از میله‌ی سوخت به سیال خنک کننده (آب) در قلب راکتور است. در این تحقیق با استفاده از مواد $FeCrAl$ ، SiC و Zircaloy بعنوان غلاف، رفتار حرارتی و دمای قرص سوخت UO_2 در راستای شعاعی در راکتور بوشهر، با استفاده از نرم افزار COMSOL شبیه سازی شده است. بر اساس این شبیه سازی، استفاده از SiC بعنوان غلاف بجای Zircaloy و همچنین ترکیب آن با $UO_2 (UO_2 + 20\% SiC)$ ، کاهش دمای سوخت و غلاف را به همراه داشته است. در این حالت، دمای مرکز سوخت از حدود ۱۰۶۰ کلوین به حدود ۹۷۳ کلوین رسیده است.

کلمات کلیدی: قرص سوخت، غلاف، $FeCrAl$ □ SiC □ Zircaloy، انتقال حرارت، دما، راستای شعاعی

Comparison of the Thermal Behavior of UO_2 in the Presence of $FeCrAl$, SiC , and Zircaloy as Cladding Using COMSOL Multiphysics Software: A Case Study of the Bushehr Nuclear Reactor

Ahmadi, Javad^۱, Sharifi, mojtaba^۱, Aghaei Moghanloo, Mahdi^{۱*}

^۱. Shahid Beheshti University, Nuclear Engineering Faculty, Fuel cycle Department

Abstract:

Efforts to improve heat extraction in reactors and achieve the lowest possible fuel temperature are crucial challenges in the nuclear fuel manufacturing process. Lower fuel temperatures indicate efficient heat transfer from the fuel rod to the coolant (water) in the reactor core. In this study, the thermal behavior and temperature of a UO_2 fuel pellet in radial direction in the Bushehr reactor were simulated using COMSOL software. $FeCrAl$, SiC , and Zircaloy were employed as cladding materials. The simulation results showed that using SiC as cladding instead of Zircaloy, as well as combining it with $UO_2 (UO_2 + 20\% SiC)$, effectively reduced the fuel and cladding temperatures. In this case, the temperature of the fuel center dropped from approximately ۱۰۶۰ K to about ۹۷۳ K.

Keywords: Fuel Pellet, Cladding, SiC , $FeCrAl$, Zircaloy, Heat Transfer, Temperature, Radial Direction

۱ - مقدمه:

یکی از دغدغه‌های مهم در صنعت هسته‌ای، بویژه در حوزه ساخت و توسعه سوخت‌های هسته‌ای، استفاده از موادی است که از لحاظ حرارتی و مکانیکی بسیار مقاوم بوده و احتمال وقوع انواع حوادث در شرایط ناگوار مانند هرآنچه در راکتورهای نظیر چرنوبیل^۲ یا فوکوشیما دای چی^۳ رخ داد را به کمترین حالت خود برساند [۱، ۲]. دو مورد از موادی که از نظر حرارتی و البته مکانیکی دارای ویژگی‌های بسیار مناسبی بوده و اصطلاحاً با صفت مقاوم در برابر حادثه^۴ (ATF) شناخته می‌شوند، SiC و FeCrAl می‌باشد [۳]. لازم به ذکر است که این مواد اکثراً بعنوان غلاف سوخت و اولین سد محافظ در برابر حوادث شناخته می‌شوند اما تحقیقاتی هم وجود دارد که از این مواد (SiC) در خود قرص سوخت، با درصدهای مشخص نیز استفاده شده است که منجر به افزایش انتقال حرارت و کاهش دمای قرص سوخت شده است [۴].

پژوهشگران و محققین بسیاری در زمینه انتقال حرارت و استفاده از مواد مقاوم در برابر حوادث، مانند SiC و FeCrAl کار کرده‌اند که در ادامه به نمونه‌هایی از آن‌ها پرداخته می‌شود.

آقای اشتاینبروک و همکاران بصورت آزمایشگاهی، مکانیزم‌های تخریب و حداکثر دماهای تحمل‌پذیری زیرکونیوم با روکش کروم، آلیاژ FeCrAl و SiC را در شرایط اکسیداسیون با بخار آب در دماهای بالا بررسی کرده‌اند [۵]. آقای ژو و همکاران با استفاده از کد CAMPUS، عملکرد ترموفیزیکی و مکانیکی قرص‌های سوخت UO₂-BeO را با غلاف‌های SiC، Zircaloy و FeCrAl شبیه سازی کردند و تاثیر ضخامت غلاف‌ها را نیز مورد بحث قرار داده‌اند [۶]. آقای لیو و همکاران به منظور بهبود خواص حرارتی و مکانیکی سوخت UO₂، یک مدل کاپوزیتی UO₂-SiC را برای راکتورهای آب سبک با استفاده از شبیه سازی در نرم افزار COMSOL Multiphysics ارائه کرده‌اند [۴].

و اما در این پژوهش با استفاده از نرم افزار کاربردی COMSOL Multiphysics که قابلیت تحلیل پدیده‌های مختلف فیزیکی از جمله ویژگی‌ها و رفتارهای حرارتی را دارد، سوختی مطابق با سوخت استفاده شده در راکتور بوشهر شبیه سازی شد. در این مقاله پس از طراحی هندسه قسمت میانی میله سوخت بوشهر که بیشترین دما برای آن قسمت است، با استفاده از فیزیک "انتقال حرارت در جامدات و سیالات"^۵ و مشخص کردن خواص ترموفیزیکی سوخت و غلاف از جمله چگالی، گرمای ویژه و ضریب رسانش حرارتی، رفتار حرارتی سوخت در حضور غلاف‌های مختلف با جنس SiC، Zircaloy و FeCrAl، در راستای شعاعی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت و سرانجام تاریخچه دمایی سوخت و غلاف تحت چارچوب‌های زمانی و مکانی ترسیم گردیدند که در ادامه به تفصیل ارائه خواهد شد.

۲ - روش کار:

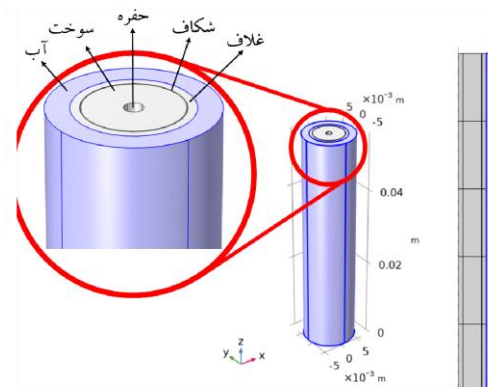
مطابق با توضیحات ارائه شده در بخش‌های قبلی، هدف از این پژوهش بررسی و مقایسه رفتار حرارتی سوخت سرامیکی UO₂ و غلاف آن در راستای شعاعی در بستر نرم افزار COMSOL Multiphysics می‌باشد (شکل ۱). برای این منظور از هندسه و ابعاد سوخت مورد استفاده در راکتور VVER-1000 بوشهر و مواد مختلف SiC، Zircaloy و FeCrAl بعنوان غلاف استفاده شده است. ابعاد و میانگین خواص ترموفیزیکی مورد استفاده در این شبیه سازی به ترتیب در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

^۲ Chernobyl accident

^۳ Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

^۴ Accident Tolerant Fuel

^۵ Heat Transfer in Solids and Fluids



شکل (۱) سوخت طراحی شده در نرم افزار COMSOL Multiphysics

جدول ۱: ابعاد سوخت و غلاف مورد استفاده در راکتور بوشهر [۷]

کمیت	مقدار (mm)
قطر بیرونی غلاف	۱/۹
قطر داخلی غلاف	۷۳/۷
قطر بیرونی سوخت	۵۷/۷
قطر حفره داخل سوخت	۵/۱
ارتفاع قرص سوخت	۱۱
ارتفاع میله سوخت در قلب راکتور	۳۵۳۰

جدول ۲: میانگین خواص ترموفیزیکی مورد استفاده در شبیه سازی [۸، ۹]

کمیت	UO ₂	Zircaloy	SiC	FeCrAl
چگالی (Kg/m ³)	۱۰۳۳۰	۶۴۱۵	۲۹۰۰	۶/۷۴۰۳
گرمای ویژه (J/Kg K)	۴۲۱	۳۹۰	۵۵/۱۱۶۵	۶/۶۴۲
رسانش حرارتی (W/m K)	۸/۲	۸/۳۰	۵۹/۱۳۹	۰۰۱۵/۲۹

لازم به ذکر است که جدول ۲، صرفاً برای مشاهده حدود کمیت‌های ترموفیزیکی مطابق با منابع ذکر شده، آورده شده است و مقادیر آن‌ها بصورت میانگین می‌باشد. اما در شبیه سازی انجام شده، از توابع وابسته به دما برای استخراج این کمیت‌ها استفاده شده است. نمودارها و توابع وابسته به دما برای چگالی، گرمای ویژه و رسانش حرارتی را می‌توان در منابع مختلفی مانند [۸، ۹] مشاهده کرد.

۲-۱- نرم افزار، فیزیک و معادلات مورد استفاده:

نرم افزار COMSOL Multiphysics یکی از ابزارهای قدرتمند شبیه سازی چندفیزیکی است که برای مدل سازی و تحلیل مسائل پیچیده در حوزه های مختلف مهندسی و علوم پایه استفاده می شود. این نرم افزار قابلیت ترکیب پدیده های فیزیکی مختلف مانند انتقال حرارت، مکانیک سیالات، مکانیک جامدات، الکترومغناطیس و واکنش های شیمیایی را در یک محیط یکپارچه دارد. این نرم افزار با استفاده از روش اجزای محدود^۶ معادلات دیفرانسیل جزئی^۷ را حل کرده و امکان شبیه سازی دقیق رفتار سیستم های چندفیزیکی را فراهم می سازد.

در تحقیق حاضر از این نرم افزار و ماژول "انتقال حرارت"^۸ استفاده شده است. یکی از رابط های موجود در این ماژول، فیزیک، "انتقال حرارت در جامدات و سیالات" است که امکان بررسی انتقال حرارت در جامدات و سیالات را به صورت ترکیبی فراهم می کند. مهم ترین معادلات مورد استفاده در این فیزیک عبارتند از: (الف) معادلات ناویر استوکس^۹ شامل معادله بقا تکانه (۱) و معادله پیوستگی (۲)، برای بررسی های مربوط به دینامیک و توزیع سرعت سیال خنک کننده پیرامون میله سوخت و (ب) معادله انتقال حرارت برای تحلیل ویژگی های دمایی- حرارتی میله سوخت؛ این معادلات به شرح زیر می باشند.

(الف) معادلات مربوط به دینامیک سیال

$$(1) \quad \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \nabla \cdot u)u = \nabla \cdot [P + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F + \rho g$$

$$(2) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot u = 0$$

(ب) معادله انتقال حرارت

$$(3) \quad \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p u \nabla T + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q$$

در معادلات (۱) تا (۳)، ρ چگالی، u سرعت سیال در امتداد میله سوخت، t زمان، P فشار، μ ضریب لزجت، F بردار نیرو، g شتاب گرانش، c_p گرمای ویژه، k رسانش حرارتی (برای سوخت، غلاف، سیال خنک کننده و گاز موجود در گپ سوخت یا همان هلیوم)، Q چگالی حجمی حرارت تولیدی در میله سوخت و T دما می باشد. لازم به ذکر است که واحد تمام کمیت های ذکر شده بر اساس سیستم استاندارد بین المللی واحدها (SI) می باشند. با استفاده از معادلات (۱) و (۲)، توزیع سرعت سیال خنک کننده (u) در امتداد میله سوخت بدست می آید و با جایگذاری آن در معادله (۳)، توزیع دما در نقاط مختلف شعاعی سوخت و غلاف به دست می آید.

^۶ FEM (Finite Element Method)

^۷ PDE (Partial Differential Equation)

^۸ Heat Transfer Module

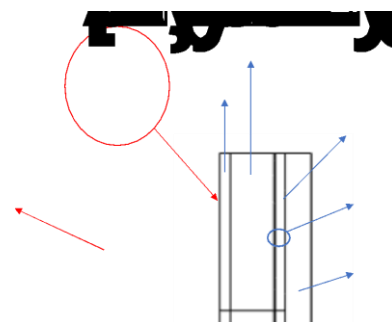
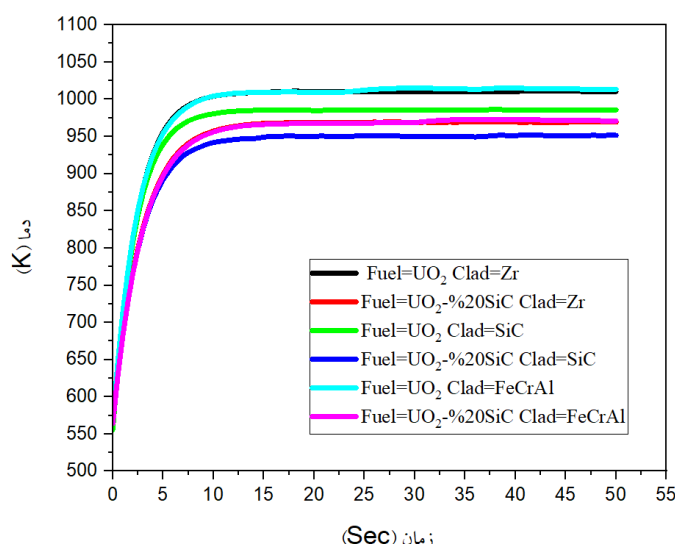
^۹ Navier-Stokes equations

در خصوص اعمال شرایط مرزی، باید گفت در قسمت (الف) و معادلات سیالاتی، مرز روی دیواره‌ها به گونه‌ای تعریف شده که سرعت در راستای عمود بر سطح صفر باشد و همچنین شرط مذکور برای ورود و خروج سیال نیز حاکم است اما با این تفاوت که مقادیر سرعت یا فشار در راستای محوری طبق مقادیر موجود در FSAR راکتور بوشهر بعنوان ورودی نرم افزار در نظر گرفته شده است [۷]. برای قسمت (ب) و بررسی رفتار دمایی، معادله (۴) یا همان شرط مرزی انتقال حرارت جابجایی^{۱۰} اعمال می‌شود. مطابق این معادله n بردار نرمال به سطح، q چگالی سطحی حرارت، h ضریب انتقال حرارت جابجایی، T_{ext} دمای سیال خنک‌کننده خارج از مرز و T دمای سطح غلاف در محل شرط مرزی است.

$$-n \cdot q = h(T_{ext} - T) \quad (4)$$

۳- نتایج:

پس از ترسیم و مش‌بندی هندسه، تعریف مقادیر و کمیت‌های ورودی و انتخاب فیزیک مورد نظر، نرم افزار اجرا شد و نتایج مورد نظر اخذ گردید که اصلی‌ترین آن‌ها به شرح زیر می‌باشد:



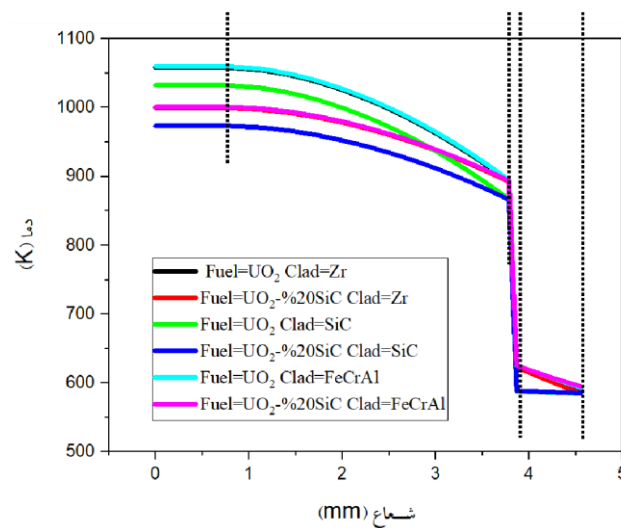
شکل (۲) تغییرات دمایی مرکز قرص سوخت ($r=1.9\text{mm}$) با حضور غلاف‌های مختلف بر حسب زمان

با توجه به این موضوع که بیشترین دما در راستای محوری برای محدوده میانی میله سوخت است ($z=3530/2\text{mm}$ ، شکل (۲)، تغییرات دمایی را برای مرکز قرص سوخت ($r=1.9\text{mm}$) در میانه میله سوخت نشان می‌دهد. بر اساس شکل (۲)، استفاده از FeCrAl به جای Zircaloy، تغییرات دمایی چشم‌گیری را ایجاد نمی‌کند؛ این موضوع را می‌توان در جدول ۲ نیز مشاهده کرد، چرا که رسانش حرارتی این دو ماده بسیار نزدیک به هم هستند و تغییرات زیادی در انتقال حرارت و کاهش آن ایجاد نمی‌کند. پس می‌توان گفت ترکیب FeCrAl صرفاً به دلیل خواص مکانیکی قابلیت توجه دارد. اما در مقابل، استفاده از SiC دمای مرکز سوخت را به مقدار قابل توجهی کاهش داده است؛ بخصوص زمانی که هم در سوخت و هم بعنوان غلاف استفاده

^{۱۰} Convection Boundary Condition

شده است. در این حالت دمای مرکز سوخت به حدود ۹۵۰ کلوین رسیده است. لازم به ذکر است که در این شبیه سازی از ۲۰٪ SiC در سوخت استفاده شده است و این مقدار بر اساس مرجع [۴] انتخاب شده است.

شکل (۳) تغییرات دمایی را این بار بر حسب شعاع میله سوخت نشان می‌دهد (به جدول ۱ رجوع شود). بر اساس این شکل می‌توان مشاهده کرد که وجود SiC دما در تمام نقاط شعاعی را نسب به زمانی که از سایر مواد استفاده شده است، کاهش می‌دهد. لازم به ذکر است که شکل (۳) دقیقاً منطبق بر شکل (۲) است و عبارتی تاریخچه دمایی موجود در شکل (۲) را تصدیق می‌کند.

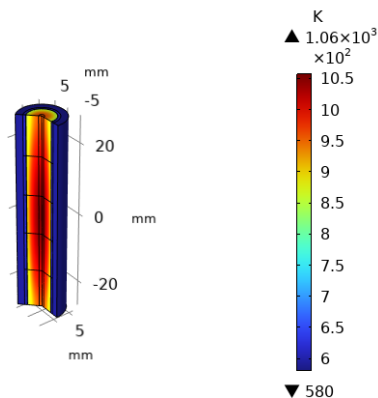


شکل (۳) تغییرات دمایی - مکانی قرص سوخت در راستای شعاعی

ترکیب کردن SiC مطابق با مرجع [۴] یک رویکرد جدید در حوزه ساخت سوخت هسته‌ای است که علاوه بر مزایایی نظیر هدایت حرارتی مناسب، مقاوت شیمیایی در برابر خوردگی یا اکسیداسیون، بهبود ایمنی در زمان حادثه و غیره، با مشکلات و معایبی مانند فرآوری و تولید، مسائل مربوط به سازگاری شیمیایی با سوخت و تأثیرات بر مشخصات نوترونیک رو برو است. از این رو حتی اگر SiC با سوخت ترکیب نشود و صرفاً بعنوان غلاف بکار گرفته شود، مطابق با شکل‌های (۲) و (۳) باز هم دارای خصوصیات دمایی مناسبی نسبت به سایر غلاف‌ها است.

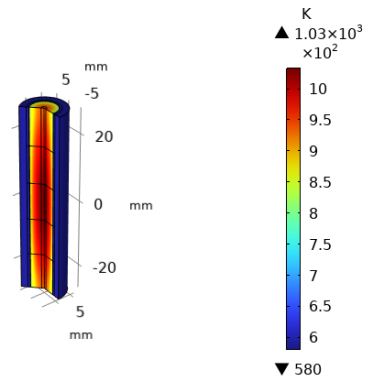
شکل (۴) مطابق با شکل‌های (۲) و (۳)، توزیع دما در محدوده میانی و مورد بررسی از میله سوخت را نشان می‌دهد. در این شکل نیز می‌توان مشاهده کرد که حضور SiC در روند انتقال حرارت و کاهش دما چقدر موثر است.

Surface: Temperature (K)



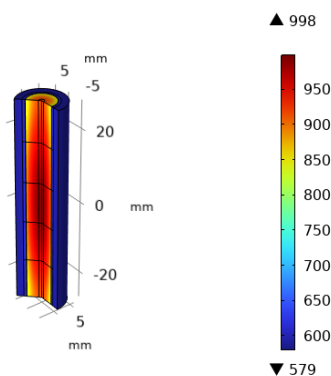
UO₂ - Zr (الف)

Temperature Distribution (K)



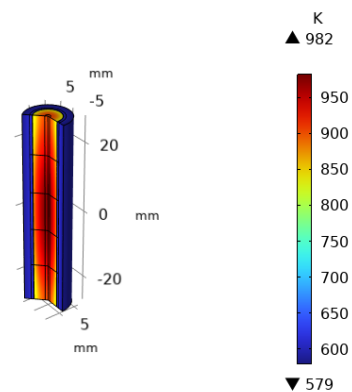
UO₂ - SiC (ب)

Temperature Distribution (K)



UO₂+20%SiC - Zr (پ)

Temperature Distribution (K)



UO₂+20%SiC - SiC (ت)

شکل (۴) توزیع دمای سوخت، غلاف و آب در محدوده میانی میله سوخت با حضور مواد مختلف

همان گونه که قبلاً اشاره شد، ترکیب سوخت و غلاف UO₂-FeCrAl از نظر خواص حرارتی دارای تشابه با ترکیب UO₂-Zr است و بر همین اساس از آوردن توزیع دما برای UO₂-FeCrAl در شکل (۴) خود داری شده است.

۴ - بحث و نتیجه گیری:

همان گونه که در بخش‌های قبل گفته شد، هدف از این تحقیق مقایسه رفتار حرارتی سوخت UO₂ مورد استفاده در راکتور بوشهر با استفاده از غلاف‌های مختلف (SiC، Zircaloy و FeCrAl) بوده است. در این راستا و برای شبیه سازی میله سوخت و انتقال حرارت آن، از نرم افزار COMSOL Multiphysics و فیزیک "انتقال حرارت در جامدات و سیالات" استفاده شده است. در این شبیه سازی مشخص شد که ترکیب FeCrAl دارای خواص حرارتی مشابهی با Zircaloy است و صرفاً برای مباحث مکانیکی که در این پژوهش مورد بحث قرار نگرفته است می‌تواند دارای اهمیت باشد. در مقابل، ترکیب SiC به دلیل

رسانش حرارتی بالا نسبت به سایر مواد (جدول ۲)، گزینه مناسبی از نظر خواص حرارتی می‌باشد. استفاده از این ماده بصورت غلاف یا ترکیب با سوخت، انتقال حرارتی بهتر و دمای سوخت پایین‌تری را به همراه داشته است. بطور مثال وقتی از SiC بعنوان غلاف استفاده شد، دمای دیواره داخلی سوخت که به حفره وسط سوخت متصل است (شکل ۳) و بیشترین دما را دارد، از ۱۰۶۰ کلوین برای دو ترکیب دیگر به حدود ۱۰۳۰ کلوین رسید و وقتی از آن در خود سوخت ($UO_2+20\%SiC - SiC$) نیز استفاده شد، دما به حدود ۹۷۳ کلوین رسید که نشان دهنده خواص حرارتی بسیار عالی SiC در حوزه ساخت سوخت و غلاف است. از این رو لازم است تا در پروژه‌ها و تحقیق‌های مربوط به مباحث انتقال حرارت و ساخت سوخت و غلاف با ویژگی‌های مناسب‌تر، به این ماده توجه ویژه گردد.

۵ - مراجع:

- [۱] Furuki, G., et al., Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Scientific reports, ۲۰۱۷. ۷(۱): p. ۴۲۷۳۱.
- [۲] Saenko, V., et al., The Chernobyl accident and its consequences. Clinical Oncology, ۲۰۱۱. ۲۳(۴): p. ۲۳۴-۲۴۳.
- [۳] Qiu, B., et al., A review on thermohydraulic and mechanical-physical properties of SiC, FeCrAl and Ti_3SiC_2 for ATF cladding. Nuclear Engineering and Technology, ۲۰۲۰. ۵۲(۱): p. ۱-۱۳.
- [۴] Liu, R., et al., Multiphysics modeling of UO_2 -SiC composite fuel performance with enhanced thermal and mechanical properties. Applied Thermal Engineering, ۲۰۱۶. ۱۰۷: p. ۸۶-۱۰۰.
- [۵] Steinbrueck, M., et al., An Overview of Mechanisms of the Degradation of Promising ATF Cladding Materials During Oxidation at High Temperatures. High Temperature Corrosion of Materials, ۲۰۲۴: p. ۱-۲۷.
- [۶] Zhou, W. and W. Zhou, Thermophysical and mechanical analyses of UO_2 -۳۶,۴ vol% BeO fuel pellets with zircaloy, SiC, and FeCrAl claddings. Metals, ۲۰۱۸. ۸(۱): p. ۶۵.
- [۷] Iran, A.E.O.o., FINAL SAFETY ANALYSIS REPORT (FSAR) OF Bushehr NPP, Unit ۱. ۲۰۰۷.
- [۸] An, C., F.C. Moreira, and J. Su, Thermal analysis of the melting process in a nuclear fuel rod. Applied thermal engineering, ۲۰۱۴. ۶۸(۱-۲): p. ۱۳۳-۱۴۳.
- [۹] ابراهیم گل، هادی، پایان نامه: بررسی و مطالعه رفتار سوخت و غلاف راکتورهای آب تحت فشار در هنگام حادثه ذوب قلب با استفاده از کد محاسباتی MELCOE ۱۳۹۶، دانشگاه شهید بهشتی.

بررسی جذب زیستی اورانیوم از محلول آبی توسط برگ انجیر در یک ستون بستر ثابت: نقطه

شکست تجربی و تئوری (کد مقاله: ۱۰۶۳)

دباغ، رضا^۱ - طوفانی، غزاله^{۱*} - احدیری، مهران^۱

۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت، کد پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران -

ایران

چکیده

در مقاله حاضر، فرآیند جذب زیستی ستون بستر ثابت، پرکاربردترین سیستمی است که هدف آن گسترش در مقیاس صنعتی در تصفیه پسماند است. جذب اورانیوم از محلول آبی توسط جاذب برگ انجیر در یک ستون با بستر ثابت در ارتفاع‌های ۸/۵، ۱۲ و ۱۵/۵ سانتی متر بررسی شد. اثر پارامترهای مهم مانند دبی جریان، غلظت محلول اورانیوم و ارتفاع بستر مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌ها با دبی 2 mL/min ، ۵ و ۸ در pH ۴/۵ و در دمای اتاق انجام شد. جذب اورانیوم توسط جاذب زیستی تهیه شده در غلظت‌های ورودی مختلف آنالیز شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اورانیوم در محلول ورودی از 100 mg/L به ۴۰۰ در هر ستون، ظرفیت جذب جاذب از $276/148 \text{ mg/g}$ به $315/877 \text{ mg/g}$ افزایش می‌یابد. نمودارهای شکست جذب با استفاده از مدل‌های بوهارت - آدامز، توماس و یان مدل سازی شد. نتایج نشان داد که هر سه مدل برای پیش‌بینی منحنی‌های شکست مناسب هستند.

کلمات کلیدی: اورانیوم، جذب زیستی، ستون بستر ثابت، آلودگی، مدل سازی

Investigation of the biosorption of uranium from aqueous solution by *Ficus carica* in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough point

Dabbagh R¹, Toufani Gh^{1*}, Heydari M¹

¹Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box 11365-8486, Tehran, Iran

Abstract

In this article, the fixed bed column biosorption method is recognized as the most commonly employed system, with aspirations for its application at an industrial scale in waste management. The research focused on the adsorption of uranium from a liquid solution using *Ficus carica* as the adsorbent, implemented within a fixed bed column at heights of 8.5, 12, and 15.5 cm. The investigation examined key factors such as flow rate, concentration of uranium solution, and the height of the bed. The experiments were conducted at flow rates of 2, 5, and 8 mL/min, maintaining a pH of 4.5 and standard room temperature. The adsorption of uranium by the specially prepared biosorbent was assessed with varying inlet concentrations. The findings indicated that increasing the uranium concentration in the inlet solution from 100 to 400 mg/L across all columns led to an increase in the adsorption capacity of the adsorbent from 276.148 to 315.877 mg/g. The breakthrough diagrams of adsorption were modeled using the Bohart-Adams, Thomas, and Yan models. The analysis revealed that all three models effectively predict the breakthrough points.

Key words: Uranium, Biosorption, Fixed bed column, Pollution, Modeling



۱- مقدمه:

اورانیوم یک عنصر طبیعی است و به مقدار کمی در بسیاری از سنگ ها، خاک ها و آب دریا پخش می شود. در شصت سال گذشته، اورانیوم به عنوان یکی از مهم ترین انرژی ها در جهان شناخته شده است. با توسعه صنعت هسته ای، سالانه مقدار زیادی پساب حاوی اورانیوم از فعالیت های مختلف مرتبط با هسته ای مانند اکتشاف و فرآوری اورانیوم، تولید انرژی هسته ای و دفن زمین شناسی پسماندهای رادیواکتیو تولید می شود. اورانیوم در پسماندهای هسته ای بسیار سمی و رادیواکتیو است. محصولات رادیواکتیو اورانیوم ۲۳۸ از طریق مسیرهایی به خاک، آب، گیاهان و سپس به انسان منتقل می شود. تا به امروز، برخی از رویکردها، مانند تصفیه شیمیایی، خالص سازی الکتروشیمیایی، کاهش میکروبی، جداسازی غشایی، استخراج با حلال، تبادل یونی به طور گسترده ای برای حذف اورانیوم از محلول آبی استفاده می شود [۱]. اما هر روشی معایبی مانند مصرف انرژی بالا، حذف ناقص فلز، تحمل محدود به تغییر pH، عدم انتخاب فلز و تولید لجن میکند که نیاز به راه حل هایی دارد. بنابراین برای حذف اورانیوم از پسماندها به فناوری اصلاح ارزان و کارآمد نیاز است. جاذب ها دارای مزایایی از جمله هزینه کم و عدم نیاز به مواد مغذی دارد [۲]. بهتر است از جاذب خشک شده برای جذب فلزات سنگین استفاده شود زیرا هیچ گونه سمیتی در نظر گرفته نمی شود و به راحتی می توان آلاینده ها را از زیست توده حذف و احیا کرد. زیرا جاذب زیستی با زی توده های غیرزنده شامل مزیت هایی نسبت به تجمع زیستی با استفاده از زی توده های زنده دارد که سلول های غیرزنده حساسیت بسیار کمی به غلظت یون فلز دارند (اثرات سمیت آن)، زی توده های زنده در شرایط محدودی از pH و دما می توانند استفاده شوند. جذب زیستی هزینه بهره برداری و عملیاتی پایین تری نسبت به تجمع زیستی دارد. در جذب زیستی لجن تولید نمی شود، در صورتی که در تجمع زیستی لجن های شیمیایی و بیولوژیکی تولید می شود. در جاذب های زیستی غیر زنده نیاز به تامین مواد غذایی نمی باشد. در جذب زیستی فلزات جذب شده را به راحتی می توان بازیابی کرد و دوباره از زی توده استفاده نمود. در جذب زیستی کنترل فرایند خیلی ساده و زی توده را می توان برای مدت زمان طولانی ذخیره کرد. در مطالعات قبلی، آزمایش های ناپیوسته بر روی جذب اورانیوم توسط پادینا، نوعی جلبک قهوه ای، انجام شده و پارامترهای تعادلی، ترمودینامیکی و دینامیکی این فرآیند در حالت ناپیوسته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند [۳]. برای این منظور، برای تکمیل تحقیقات قبلی، عملکرد جاذب برگ انجیر در یک ستون بستر ثابت با جریان پیوسته بررسی شد. اثر غلظت و سرعت جریان محلول ورودی به ستون بر عملکرد ستون مورد مطالعه قرار گرفت و منحنی های شکست به دست آمده توسط مدل های ریاضی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

۲- روش کار:

برگ انجیر نوعی جاذب زیستی است که از درختان انجیر فراهم شده است. ابتدا جاذب با آب مقطر شسته شد و در نور خورشید خشک شد. سپس با استفاده از آسیاب آزمایشگاهی خرد شد و با الک های استاندارد (۵۰۰-۱۰۰۰ میلی متر) دانه بندی شد. سپس جاذب زیستی با آب مقطر شسته شد تا گرد و غبار آن از بین برود و به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا خشک شود. پس از خشک شدن، جاذب در ابعاد (۵۰۰-۱۰۰۰ میلی متر) دوباره دانه بندی شد. برای افزایش ظرفیت جذب، جاذب با محلول ۰/۱ مولار CaCl_2 مخلوط شد و به مدت ۶ ساعت در دستگاه تکاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس برای حذف یون های کلسیم اضافی، با آب مقطر شسته شد. در نهایت، زیست توده به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا خشک شود و با الک (۵۰۰-۱۰۰۰ میلی متر) دانه بندی شد [۴].

۱-۲- سیستم آزمایشگاهی

سیستم آزمایشگاهی، ستون بستر پیوسته با جریان پیوسته مورد استفاده شامل قطعات زیر است: سه لوله شیشه ای استوانه ای با قطر داخلی ۱/۵ سانتی متر و ارتفاعات ۸/۵، ۱۲، ۱۵/۵ سانتی متر (جهت جلوگیری از وارد شدن جلبک به شیلنگ ها و مخزن، توزیع مناسب و همگن جریان ورودی از پایین بستر)، دو عدد نگه دارنده برای هر کدام از ستون ها، پایه

نگه دارنده ستون، مخازن ورودی و خروجی، شیلنگ‌های مربوط به برقراری جریان مایع است. پمپ مورد استفاده در این آزمایش‌ها جهت به جریان انداختن مایع بر روی بستر جاذب از نوع پرستالتیک (peristaltic) می‌باشد. جهت جلوگیری از به هم پیوستن جاذب و ایجاد افت فشار در ستون و همچنین انتقال جرم بهتر بین دو فاز مایع و جاذب، جریان مایع از پائین وارد ستون‌ها می‌شود. غلظت اورانیوم محلول توسط دستگاه طیف سنج جرمی پلاسما جفت القایی (ICP-OES) اندازه گیری شده است [۶].

۲-۲- شرایط آزمایش

تمام آزمایش‌ها در دمای محیط و pH ۴/۵ انجام شد. محلول اورانیوم از ستون عبور داده شد. نرخ جریان محلول اورانیوم ورودی به مقادیر ۲ mL/min، ۵ و ۸ توسط یک پمپ پرستالتیک به ستون تزریق شد و در زمان‌های مختلف از خروجی ستون نمونه برداری شد. این کار برای محلول‌های اورانیوم در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۵۰ و ۴۰۰ mg/L انجام شد [۷].

۲-۳- منحنی شکست و پارامترهای مدل سازی

به منظور بررسی عملکرد ستون و بدست آوردن میزان ظرفیت جذب ستون، میزان غلظت نمونه‌های گرفته شده از خروجی ستون‌ها در زمان‌های مختلف به غلظت جریان ورودی را براساس میزان حجم محلول خروجی از ستون‌ها رسم می‌شود. نمودار حاصل از به هم وصل کردن نقاط، منحنی عبور یا همان منحنی شکست نامیده می‌شود و از معادله زیر به دست می‌آید [۸].

$$M_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \quad \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \quad \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \quad \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \quad (1)$$

جرم فلز جذب شده Q (mL/min)، جریان محلول ورودی به ستون، غلظت یون‌های فلزی C (mg/L) در محلول خروجی از ستون، زمان t (min) و t_{total} زمان اشباع کامل ستون است. مدل توماس به صورت گسترده‌ای برای توصیف رفتار ستون‌های بستر ثابت جذب زیستی استفاده شده است که به شکل معادله زیر می‌باشد [۹].

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Mq \cdot K_{TH} - V C \cdot K_{TH}}{Q}\right)} \quad (2)$$

جایی که C_i و C (mg/L) به ترتیب غلظت یون‌های فلزی در جریان ورودی و خروجی است. ثابت توماس K_{TH} (L(g.min))، دبی جریان Q (mL/min)، حداکثر ظرفیت جذب M (mg/g)، q_0 (mg/g) جرم جاذب t (g)، زمان t (min) است.

مدل Yan همچنین در صنعت داروسازی برای بررسی انواع مختلف فرآیندها استفاده شده است [۱۰]. معادله اصلاح شده (۳) این مدل که برای فرآیند جذب زیستی استفاده می‌شود به شرح زیر است:

$$\frac{C}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 \cdot Q}{q \cdot M}\right)^a \times t} \quad (3)$$

جایی که C_i و C (mg/L) به ترتیب غلظت یون‌های فلزی در جریان ورودی و خروجی، V حجم (L) محلول عبوری از ستون، M جرم جاذب (g)، حداکثر ظرفیت جذب q_0 (mg) است و a ثابت Yan است.

مدل دیگر Adams-Buhart است که در آن نرخ جذب متناسب با ظرفیت جذب باقیمانده جاذب و غلظت یون یا جاذب در نظر گرفته می‌شود و از معادله (۴) به دست می‌آید:

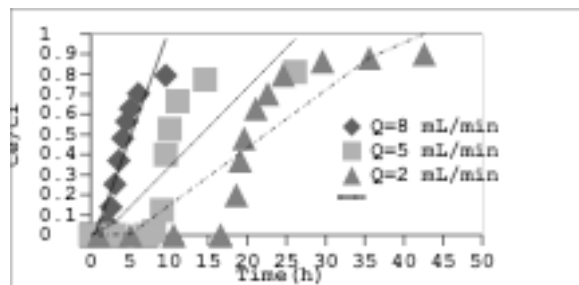
$$\ln \frac{C_t}{C_i} = K_{AB} C_i t - K_{AB} N \cdot \frac{Z}{v} \quad (4)$$

در این راستا، C_i غلظت اولیه یون های ورودی C_t ، غلظت یون خروجی پس از نقطه شکست (mg/L) ، ضریب آدامز-بوهارت K_{AB} ، زمان t در (دقیقه)، N_0 حداکثر ظرفیت جذب Z (mg/g) ، ارتفاع بستر بر حسب (cm) و V سرعت جریان خطی بر حسب (cm/min) است [۱۱].

۳- نتایج

۳-۱- تاثیر دبی بر روی منحنی شکست

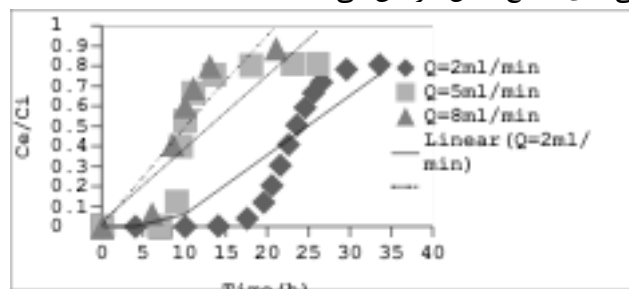
برای بررسی اثر دبی محلول عبوری از ستون بر سرعت جذب ستون، آزمایشاتی در سه دبی 2 ، 5 و 8 mL/min انجام شد. با توجه به شکل ۱، مشخص است که با افزایش شدت جریان بستر از 2 mL/min به 8 ظرفیت جذب ستون کاهش می یابد.



شکل ۱. منحنی نفوذ اثر سرعت جریان بر جذب بیولوژیکی اورانیوم روی برگ انجیر ($C_i = 100$ mg/L)

۳-۲- اثر غلظت اورانیوم ورودی بر منحنی شکست

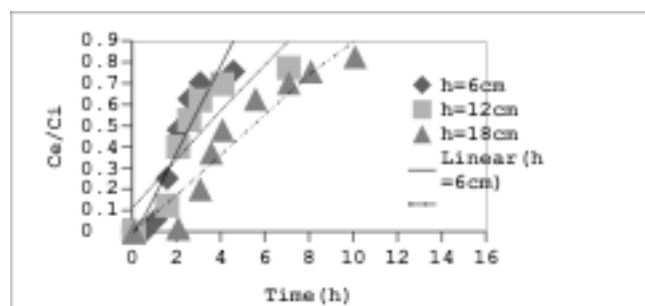
برای بررسی اثر غلظت ستون بر جاذب، آزمایش در سه غلظت 100 ، 250 و 400 mg/L انجام شد. با توجه به شکل ۲ مشخص است که هر چه غلظت یون های فلزی در محلول ورودی به ستون کمتر باشد، ظرفیت جذب کمتر می شود. اما زمان رسیدن به منحنی های شکست و منحنی های اشباع کامل افزایش می یابد.



شکل ۲. منحنی شکست اثر غلظت نفوذی بر جذب بیولوژیکی اورانیوم روی برگ انجیر

۳-۳- تاثیر ارتفاع های مختلف ستون بستر ثابت بر روی منحنی شکست

این مرحله تاثیر ارتفاع بستر جاذب مورد استفاده برای عملکرد و جذب ستون را بررسی می کند. آزمایشی با جاذب در pH $4/5$ در سه مقدار $3/52$ ، $4/56$ و $5/84$ گرم انجام شد. مطابق شکل ۳، با افزایش ارتفاع ستون، میزان ظرفیت جذب ستون نیز افزایش می یابد.



شکل ۳. منحنی شکست اثر غلظت بر جذب بیولوژیکی اورانیوم روی برگ انجیر $C_i=100\text{mg/L}$

۳-۴- مدل سازی نتایج ستون بستر ثابت

با توجه به نتایج به دست آمده از مدل توماس، مشخص شد که با افزایش غلظت محلول ورودی به ستون، حداکثر ظرفیت q_0 به دست آمده از مدل افزایش یافته و ثابت جنبشی K_{TH} کاهش می یابد. نتایج مدل توماس در جدول ۱ آورده شده است. جدول ۱. ثابت محاسبه شده مدل توماس در شرایط مختلف با استفاده از تحلیل رگرسیون غیر خطی

C_i (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{TH} (mL/min/mg)	q_0 (mg/g)	R^2
۱۰۰	۲	۵/۸	۵۰۷/۰	۱۴۸/۲۷۶	۹۴۸/۰
۲۵۰	۵	۱۲	۵۰۸/۰	۱۷۲/۲۹۸	۹۶۴/۰
۴۰۰	۸	۵/۱۵	۵۱۳/۰	۸۷۷/۳۱۵	۹۹۰/۰

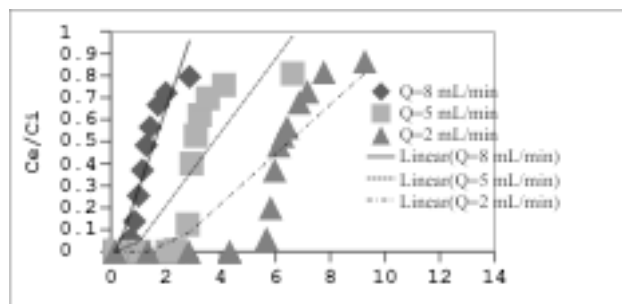
همچنین q_0 به دست آمده از شکل تا حدودی به q_0 بدست آمده از آزمایش ها نزدیک است. از نتایج به دست آمده از مدل یان نیز مقادیر مناسبی به دست آمده است. نتیجه مدل یان در جدول ۲ آورده شده است. جدول ۲. ثابت محاسبه شده مدل Yan در شرایط مختلف.

C_i (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	a	V_{eff} (mL)	q_0 (mg/g)
۱۰۰	۲	۵/۸	۴۳۱/۱	۹۰۰/۵۱۳۵	۲۱۶/۱۹۰
۲۵۰	۵	۱۲	۲۴۸/۱	۳۰۲۵	۴۵۲/۲۱۵
۴۰۰	۸	۵/۱۵	۱۹۲/۱	۹۰۰/۳۰۸۴	۴۳۵/۲۵۶

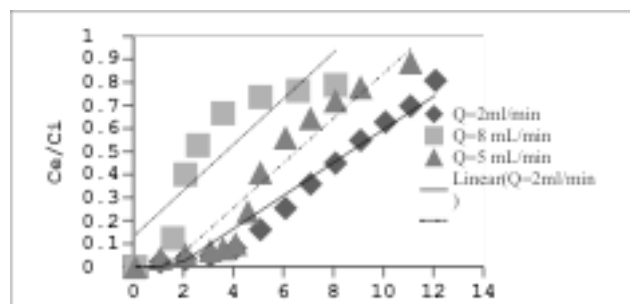
در نتایج نظری مدل آدامز- بوهارت نیز مانند مدل توماس از نظر سرعت جذب ثابت با نتایج تجربی تطابق خوبی داشتند و نتیجه مدل آدامز- بوهارت در جدول ۳ آورده شده است. جدول ۳. ثابت محاسبه شده مدل آدامز-بوهارت در شرایط مختلف

C_i (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{AB} (L/h/mg)	N_0 (mg/L)	R^2
۱۰۰	۲	۵/۸	۰۳۳/۰	۲۰۹/۳۴	۹۸۸/۰
۲۵۰	۵	۱۲	۰۱۰/۰	۶۸۰/۳۵	۹۴۸/۰
۴۰۰	۸	۵/۱۵	۰۰۴/۰	۰۵۵/۴۵	۸۹۲/۰

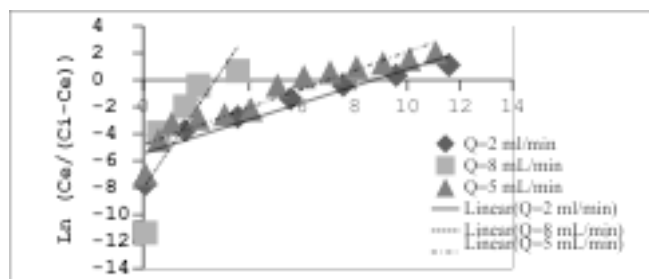
نمودار پیش بینی های این سه مدل و نتایج آزمایشگاهی در شکل ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده است.



شکل ۴. مقایسه منحنی های شکست تجربی و پیش بینی شده در دبی های مختلف بر اساس مدل توماس



شکل ۵. مقایسه منحنی های شکست تجربی و پیش بینی شده به دست آمده در دبی های مختلف با توجه به مدل یان



شکل ۶. مقایسه منحنی های شکست تجربی و پیش بینی شده به دست آمده در دبی های مختلف بر اساس مدل آدامز-بوهارت

۴- بحث و نتیجه گیری:

با توجه به نتایج به دست آمده از جاذب زیستی برگ انجیر شامل بخش های بررسی اثر دبی محلول عبوری از ستون بر سرعت جذب ستون، آزمایشاتی در سه دبی ۲، ۵ و ۸ mL/min انجام شد که با افزایش شدت جریان بستر از ۲ به ۸ mL/min ظرفیت جذب ستون کاهش می یابد. برای بررسی اثر غلظت ستون بر جاذب، آزمایش در سه غلظت ۱۰۰، ۲۵۰ و ۴۰۰ mg/L انجام شد که هر چه غلظت یون های فلزی در محلول ورودی به ستون کمتر باشد، ظرفیت جذب کمتر می شود. اما زمان رسیدن به منحنی های شکست و منحنی های اشباع کامل افزایش می یابد. و در آخر تاثیر ارتفاع بستر جاذب مورد استفاده برای عملکرد و جذب ستون را بررسی می کند. آزمایشی با جاذب در pH ۴/۵ در سه مقدار ۳/۵۲، ۴/۵۶ و ۵/۸۴ گرم انجام شد که با افزایش ارتفاع ستون، میزان ظرفیت جذب ستون نیز افزایش می یابد. با توجه به نمودارها و نتایج به دست آمده از هر سه مدل، تطابق نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارند. در بین سه مدل، مدل توماس برای نتایج آزمایشگاهی مناسب تر است. در این حالت به دلیل محدودیت هایی مانند آنالیز، زمان و هزینه نمیتوان عملکرد ستون جذب را در کل زمان با استفاده از نتایج آزمایشگاهی به دست آورد. از نتایج پیش بینی شده این مدل ها می توان برای ارزیابی این عملکرد استفاده کرد.

۵- مراجع:

- [۱] Rao TS, Panigrahi S, Velraj P. Transport and disposal of radioactive wastes in nuclear industry. In: *Microbial biodegradation and bioremediation* ۲۰۲۲ Jan ۱ (pp. ۴۱۹-۴۴۰). Elsevier.
- [۲] Xiao B, Jia J, Wang W, Zhang B, Ming H, Ma S, Kang Y, Zhao M. A review on magnetic biochar for the removal of heavy metals from contaminated soils: preparation, application, and microbial response. *Journal of Hazardous Materials Advances*. ۲۰۲۳ May ۱; ۱۰:۱۰۰۲۵۴.
- [۳] Aloufi AS, Al Riyami B, Fawzy MA, Al-Yasi HM, Koutb M, Hassan SH. Model-assisted optimization of cobalt biosorption on macroalgae *Padina pavonica* for wastewater treatment. *Water*. ۲۰۲۴ Jan; ۱۶(۶):۸۸۷.
- [۴] Vijayaraghavan J, Thivya J. Removal of Ni (II) Ions from wastewater by raw and modified plant wastes as adsorbents: a review. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Review Article Vol*. ۲۰۲۲; ۴۱(۱).
- [۵] Ghasemi M, Keshtkar AR, Dabbagh R, Safdari SJ. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: breakthrough curves studies and modeling. *Journal of Hazardous Materials*. ۲۰۱۱ May ۱۵; ۱۸۹(۱-۲):۱۴۱-۹.
- [۶] Barquilha CE, Cossich ES, Tavares CR, Silva EA. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. *Journal of Cleaner Production*. ۲۰۱۷ May ۱; ۱۵۰:۵۸-۶۴.
- [۷] Dabbagh R, Sharifipour S, Keshtkar A, Vafajoo L. Removal of zinc (II) from synthetic effluent using seaweeds: a review of modeling of fixed-bed columns. *Desalination and Water Treatment*. ۲۰۱۶ Nov ۱; ۵۷(۵۱):۲۴۵۰۹-۱۸.
- [۸] Kumar D, Pandey LK, Gaur JP. Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. *Algal research*. ۲۰۱۶ Sep ۱; ۱۸:۹۵-۱۰۹.
- [۹] Villen-Guzman M, Jiménez C, Rodriguez-Maroto JM. Batch and fixed-bed biosorption of Pb (II) using free and alginate-immobilized *Spirulina*. *Processes*. ۲۰۲۱ Mar ۵; ۹(۳):۴۶۶.
- [۱۰] Wang S, Vincent T, Faur C, Guibal E. Algal foams applied in fixed-bed process for lead (II) removal using recirculation or one-pass modes. *Marine drugs*. ۲۰۱۷ Oct ۱۷; ۱۵(۱۰):۳۱۵.
- [۱۱] Toufani Gh, Dabbagh R, Zahedifar M, Tajer Mohammad Ghazvini P. Uranium sorption from aqueous solution by modified *Padina* sp. in a fixed-bed column. ۲۰۲۲.

انتخاب شرایط بهینه استخراج حلالی لیتیم از محلول‌های آبی با توجه به چالش‌های مربوط به امکان تشکیل فاز سوم (کد مقاله: ۱۰۶۵)

بهادری، محمد مهدی^۱ - اتوکش، آقا محمد^۲ - عماری الهیاری، ساره^{۳*} - ظاهری، پریسا^۴
۱. دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده انرژی، گروه هسته‌ای، گرایش مهندسی چرخه‌ی سوخت، تهران - ایران
۲. سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، صندوق پستی:
۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده:

لیتیم به عنوان سبک‌ترین فلز جدول تناوبی، در صنایع مختلف از جمله صنعت هسته‌ای کاربرد دارد. از ${}^6\text{Li}$ برای تولید تری‌تیوم و از ${}^7\text{Li}$ به فرم ${}^7\text{LiOH}$ ، برای تنظیم pH در راکتورهای آب‌سبک و ترکیب ضد خوردگی در راکتورهای شکافت استفاده می‌شود. از آنجاکه عیار لیتیم در منابع آن از جمله، سنگهای معدنی، شورابه‌ها و زغالسنگ، پایین می باشد، انتخاب روش مناسب جهت استحصال آن امری اجتناب ناپذیر است. در این مطالعه از روش استخراج حلالی برای جداسازی لیتیم از منابع آبی استفاده شده است. بدین منظور به شناسایی حلال مناسب برای استخراج لیتیم از محلول‌های آبی و بررسی چالش تشکیل فاز سوم پرداخته شده است. آزمایش‌ها نشان دادند که حلال TBP بیشترین بازده را دارد، اما مشکل تشکیل فاز سوم همچنان باقی ماند. بررسی حلال‌های جایگزین مانند اتیل استات و MIBK تأثیر قابل توجهی بر بازده استخراج و تشکیل فاز سوم نشان داد. این مطالعه راهکارهایی برای بهینه‌سازی فرایند استخراج لیتیم ارائه کرده است.

کلمات کلیدی: لیتیم، استخراج حلالی، فاز سوم

The selection of optimal conditions for the solvent extraction of lithium from aqueous solutions, considering the challenges related to the potential formation of a third phase

Bahadori, Mohammad Mahdi¹, Outokesh, Agha Mohammad², Ammari Allahyari, Sareh^{3*}, Zaheri, Parisa⁴

1. Sharif University of Technology, Faculty of Energy, Nuclear Engineering Department, Fuel Cycle Engineering Division, Tehran, Iran
2. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract:

Lithium, as the lightest metal in Mendeleev's periodic table, is used in various industries, including the nuclear industry. ${}^6\text{Li}$ is utilized for tritium production, while ${}^7\text{Li}$ in the form of ${}^7\text{LiOH}$ is used for pH regulation in light-water reactors and as an anti-corrosion compound in fission reactors. Since the lithium content in its sources, including ores, brines, and coal, is low, choosing the appropriate method for its extraction is inevitable. In this study, the solvent extraction method has been used to separate lithium from aqueous sources. For this purpose, the identification of a suitable solvent for extracting lithium from aqueous solutions and the challenge of third phase formation have been investigated. Experiments revealed that the TBP

solvent has the highest efficiency, but the issue of third-phase formation persisted. The investigation of alternative solvents, such as ethyl acetate and MIBK, showed a significant impact on extraction efficiency and third-phase formation. This study provides strategies for optimizing the lithium extraction process.

Key words: Lithium, Solvent Extraction, Third Phase Formation

۱- مقدمه:

لیتیم یک فلز قلیایی نرم و نقره‌ای-سفید است که به عنوان سبک‌ترین فلز و کم‌چگال‌ترین عنصر جامد شناخته می‌شود [۱]. با افزایش تقاضا برای لیتیم به دلیل کاربردهای منحصربه‌فرد آن مخصوصاً در صنعت هسته‌ای، جهان به سمت استخراج بیشتر این فلز سوق یافته است. در صنعت هسته‌ای با توجه به این که لیتیم دارای دو ایزوتوپ ^6Li با فراوانی ۷.۵٪ و ^7Li با فراوانی ۹۲.۵٪ در طبیعت است، از ^6Li برای تولید تریتیوم (^3H) استفاده می‌شود که به عنوان خوراک در راکتورهای گداخت مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ هم‌چنین از ^7Li نیز به فرم $^7\text{LiOH}$ برای تنظیم سیال خنک‌کننده و تنظیم pH در راکتورهای آب‌سبک و هم‌چنین به عنوان ترکیب ضدخوردگی در راکتورهای شکافت به کار می‌رود [۲]. از دیگر کاربردهای این فلز می‌توان به استفاده از آن در صنایع مختلف دیگر مانند باتری‌های لیتیم-یونی، داروهای روانپزشکی، صنایع شیمیایی و غیره اشاره کرد. به‌ویژه، لیتیم به‌عنوان یک جزء کلیدی در باتری‌های قابل شارژ لیتیم-یون، که برای تأمین انرژی دستگاه‌های الکترونیکی، وسایل نقلیه الکتریکی و سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی تجدیدپذیر ضروری هستند، کاربرد گسترده‌ای دارد [۱]. روش‌های موجود برای استخراج لیتیم شامل الکتروشیمی^{۱۳}، رسوب‌گیری^{۱۴}، جداسازی غشایی^{۱۵}، استخراج حلالی^{۱۶} و روش‌های دیگر می‌شود [۳]. در میان این روش‌ها، استخراج حلالی به دلیل راندمان بالای آن مورد توجه ویژه قرار گرفته است [۴].

ژو ژیانگ و همکارانش استخراج لیتیم با سیستم تری بوتیل فسفات^{۱۷} با هم استخراج‌کننده‌ی^{۱۸} آهن (III) کلراید (TBP/FeCl_3) در کروزن^{۱۹} را بررسی کردند و دریافتند که منیزیم کلراید (MgCl_2) بهترین عملکرد را در مقایسه با دیگر منابع کلرید دارد و سیستم TBP/FeCl_3 برای جداسازی لیتیم از شورابه‌ها^{۲۰} با نسبت بالای Mg/Li مؤثر است [۵].

ژو و همکارانش با استفاده از TBP و حلال‌های متیل ایزوبوتیل کتون^{۲۱} (MIBK)، کروزن و ۲-اکتانول^{۲۲}، تأثیر عوامل هم‌استخراج‌کننده مانند FeCl_3 را بررسی کردند و نشان دادند که TBP/MIBK بهترین عملکرد را دارد و از تشکیل فاز سوم جلوگیری می‌کند [۶].

^{۱۱} Isotope

^{۱۲} Tritium

^{۱۳} Electrochemical

^{۱۴} Precipitation

^{۱۵} Membrane separation

^{۱۶} Solvent extraction

^{۱۷} Tributyl phosphate

^{۱۸} Co-extractant

^{۱۹} Kerosene

^{۲۰} Brines

^{۲۱} Methyl isobutyl ketone

^{۲۲} ۲-Octanol

کیم یانگ سانگ و همکارانش از ۲-تنوئیل تری فلئوئورو استون^{۲۳} (TTA) و تری اکتیل فسفین اکساید^{۲۴} (TOPO) به عنوان لیگاند^{۲۵} برای استخراج لیتیم استفاده کردند و سیستم Li-TTA/۲TOPO را با ضریب توزیع بالا و کارایی بالا در استخراج لیتیم معرفی کردند [۷].

موتو آکینوری و همکارانش از میکروکانال‌ها^{۲۶} و دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید^{۲۷} (D^۲EHPA) در رقیق کننده‌ی^{۲۸} سیکلو هگزان^{۲۹} برای استخراج لیتیم استفاده کردند و نشان دادند افزودن TBP، بازده استخراج را افزایش داد اما بر سرعت استخراج تأثیری نداشت [۸].

لی هوی فنگ و همکارانش بررسی کردند که افزودن حلال‌های آلی مانند MIBK و بوتیل استات^{۳۰} BA به TBP باعث حذف فاز سوم و افزایش بازده استخراج لیتیم به بیش از ۹۹.۹٪ شد. این پژوهش‌ها به بهینه‌سازی فرایند استخراج لیتیم کمک کرده و روش‌های مؤثری برای جلوگیری از مشکلات تشکیل فاز سوم ارائه داده‌اند [۹].

۲- روش کار:

آب مقطر به عنوان حلال فاز آبی استفاده شد. لیتیم کلراید، منیزیم کلراید و آهن(III) کلراید از شرکت سیگما آلدریج^{۳۱} آلمان تأمین شده و در دو سیستم متفاوت (یکی با آهن(III) کلراید و دیگری بدون آن) و با غلظت‌های مشخص به آب مقطر افزوده شدند. کروزن صنعتی به عنوان رقیق کننده فاز آلی از بازار داخلی تهیه شد. در فاز آلی، حلال‌های مختلف شامل TBP، TOPO، TTA و D^۲EHPA خریداری شده از شرکت سیگما آلدریج آلمان استفاده گردید. برای حل مشکل تشکیل فاز سوم، از حلال‌های MIBK، BA، اتیل استات^{۳۲} (EA) و ۲-کتانول، که همگی از شرکت سیگما آلدریج آلمان تأمین شده بودند، استفاده شد. فازهای آبی و آلی از رقیق‌سازی محلول‌هایی با وزن/حجم‌های مورد نظر از لیتیم کلراید و استخراج کننده، با آب و حلال آلی به ترتیب آماده شدند. پس از آماده‌سازی دو فاز آبی و آلی، هر دو فاز به نسبت حجمی ۱:۱ در ظروف پلی‌اتیلنی^{۳۳} و به مدت یک ساعت در شیکر^{۳۴} قرار گرفتند. پس از اتمام فرآیند، دو فاز بلافاصله در قیف جداکننده^{۳۵} از هم تفکیک شدند.

۳- نتایج:

۳-۱- انتخاب حلال

برای تعیین حلال مناسب جهت استخراج بهینه لیتیم، آزمایش‌هایی با استفاده از حلال‌های مختلف که در مطالعات پیشین پیشنهاد شده بودند، انجام شد. این آزمایش‌ها بر اساس شرایط ذکر شده در جدول ۱ طراحی و اجرا گردید. بازده استخراج با استفاده از رابطه‌ی (۱) محاسبه شد. نتایج نشان داد که بازده استخراج به ترتیب برای سیستم‌های TBP-FeCl₃/kerosene، TTA-TOPO/kerosene و D^۲EHPA-TBP/kerosene کاهش می‌یابد. این نتایج به صورت گرافیکی در نمودار ۱ نمایش داده شده‌اند.

^{۲۳} ۲-Thenoyltrifluoroacetone

^{۲۴} Trioctylphosphine oxide

^{۲۵} Ligand

^{۲۶} Microchannel

^{۲۷} Di(۲-ethylhexyl) phosphoric acid

^{۲۸} Diluent

^{۲۹} Cyclohexane

^{۳۰} Butyl acetate

^{۳۱} Sigma-Aldrich

^{۳۲} Ethyl acetate

^{۳۳} Polyethylene

^{۳۴} Shaker

^{۳۵} Separatory funnel

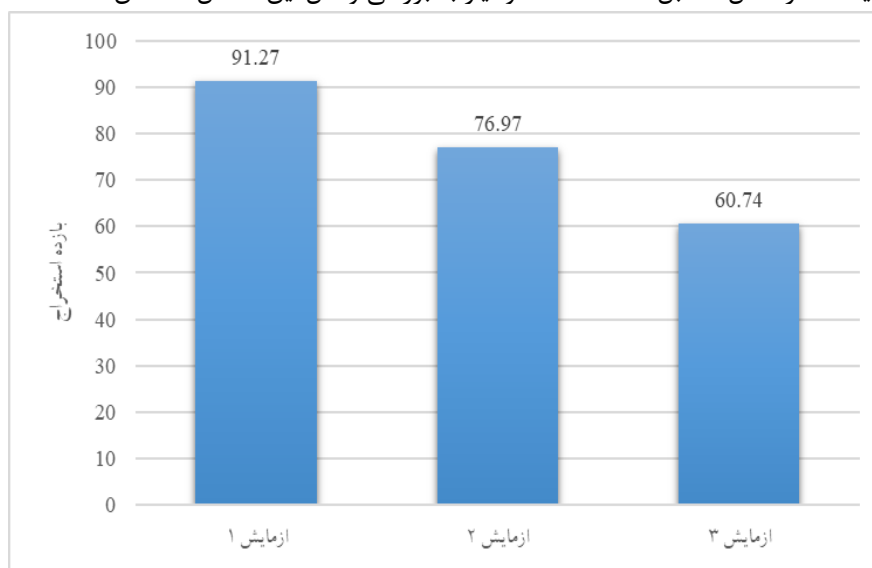
$$E\% = \frac{C. - C}{C.} \times 100 \quad (1)$$

که در رابطه‌ی بالا $C.$ و C به ترتیب نشان‌دهنده‌ی غلظت لیتیم در محلول آبی اولیه و پس از استخراج هستند.

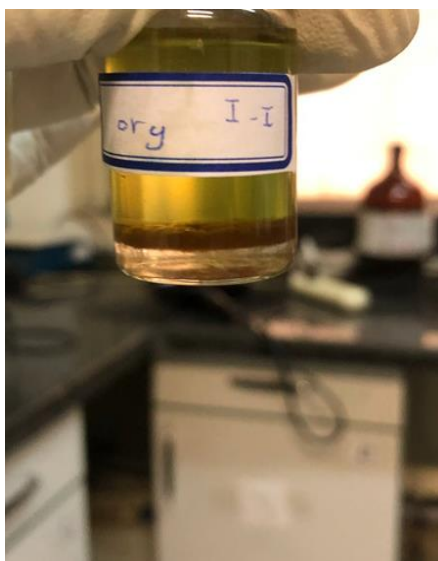
جدول ۱: شرایط سه آزمایش برای انتخاب حلال مناسب به همراه نتایج آن

شماره‌ی آزمایش	فاز آبی	فاز آلی	بازده استخراج
۱	غلظت لیتیم: ۰.۲ مولار غلظت منیزیم: ۴ مولار غلظت آهن: ۰.۴ مولار	۶۰٪ حجمی TBP ۴۰٪ حجمی کروزن	۹۱.۲۷
۲	غلظت لیتیم: ۰.۲ مولار غلظت منیزیم: ۴ مولار	غلظت TTA: ۰.۱ مولار غلظت TOPO: ۰.۰۵ مولار رقیق‌کننده: کروزن	۷۶.۹۷
۳	غلظت لیتیم: ۰.۲ مولار غلظت منیزیم: ۴ مولار	غلظت D ^۲ EHPA: ۲ مولار غلظت TBP: ۰.۱۸ مولار	۶۰.۷۴

با وجود عملکرد مطلوب استخراج‌کننده‌های TTA و TOPO، هزینه بالای این ترکیبات یکی از محدودیت‌های استفاده از آن‌ها به شمار می‌رود. همچنین، سیستم D^۲EHPA-TBP/kerosene بازدهی کمتری نسبت به سایر گزینه‌ها نشان داد. بنابراین، استخراج‌کننده TBP به‌عنوان گزینه برتر انتخاب شد. با این حال، برخلاف دو آزمایش دیگر، در این سیستم تشکیل فاز سوم مشاهده گردید که در شکل ۱ قابل مشاهده است و نیاز به بررسی و حل این مشکل احساس شد.



نمودار (۱) نتایج به دست آمده از استخراج‌کننده‌های متفاوت



شکل (۱) فاز سوم تشکیل شده در آزمایش TBP-FeCl₃/kerosene

۲-۳- استفاده از رفع‌کننده‌های فاز سوم

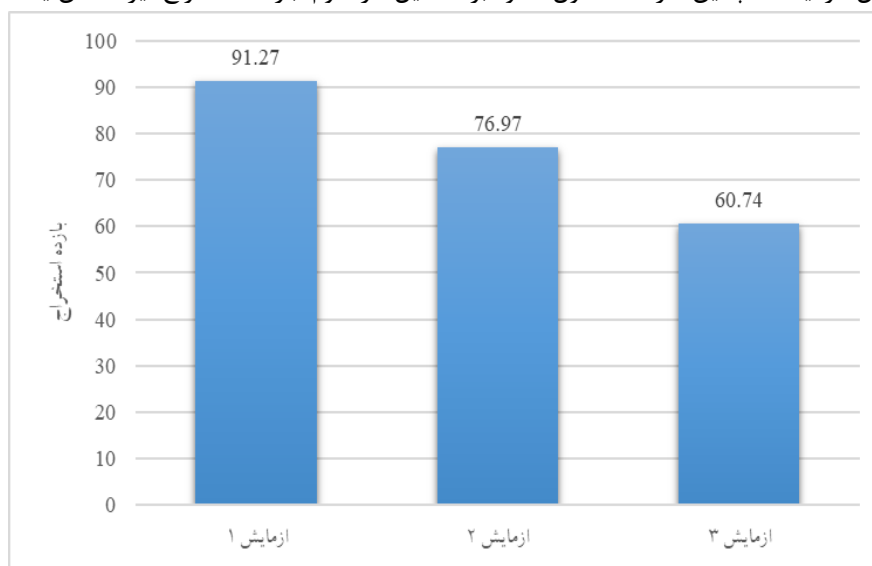
برای رفع مشکل تشکیل فاز سوم، ابتدا غلظت‌های لیتیم کلرید، منیزیم کلرید و آهن(III) کلرید در محلول به‌ترتیب به ۰.۱۴۳ مولار، ۳ مولار و ۰.۲۸۶ مولار کاهش یافت. سپس، حلال‌های مختلف شامل اتیل استات، بوتیل استات، MIBK و الکل بلند زنجیر ۲-اکتانول برای آزمایش استفاده شدند. مشخصات و نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۲ و نمودار ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: شرایط چهار آزمایش برای رفع فاز سوم به همراه نتایج آن

شماره‌ی آزمایش	فاز آبی	فاز آلی	بازده استخراج
۱	غلظت لیتیم: ۰.۱۴۳ مولار غلظت منیزیم: ۳ مولار غلظت آهن: ۰.۲۸۶ مولار	۶۰٪ حجمی TBP ۲۰٪ حجمی کروزن ۲۰٪ حجمی EA	۶۷.۹۴
۲	غلظت لیتیم: ۰.۱۴۳ مولار غلظت منیزیم: ۳ مولار غلظت آهن: ۰.۲۸۶ مولار	۶۰٪ حجمی TBP ۲۰٪ حجمی کروزن ۲۰٪ حجمی BA	۶۹.۶۸
۳	غلظت لیتیم: ۰.۱۴۳ مولار غلظت منیزیم: ۳ مولار	۶۰٪ حجمی TBP ۲۰٪ حجمی کروزن ۲۰٪ حجمی MIBK	۷۱.۳۳

		غلظت آهن: ۰.۲۸۶ مولار	
۵۷.۲	۶۰٪ حجمی TBP ۲۰٪ حجمی کروزن ۲۰٪ حجمی ۲-اکتانول	غلظت لیتیم: ۰.۱۴۳ مولار غلظت منیزیم: ۳ مولار غلظت آهن: ۰.۲۸۶ مولار	۴

نتایج نشان داد که در حلال‌های MIBK و BA، هم بازده استخراج بالا بود و هم فاز سوم تشکیل نشد. اما در اتیل استات، فاز سوم اندکی تشکیل گردید. همچنین، در ۲-اکتانول علاوه بر تشکیل فاز سوم، بازده استخراج نیز کاهش یافت.



نمودار (۲) بازده استخراج بر اساس رفع‌کننده‌های فاز سوم



شکل (۱) دوفاز در قیف جداکننده، پس از عملیات استخراج به‌وسیله‌ی ۶۰٪ TBP، ۲۰٪ کروزن و ۲۰٪ حجمی BA بدون تشکیل فاز سوم

۴- بحث و نتیجه گیری:

مطالعه حاضر نشان داد که سیستم $TBP-FeCl_3/kerosene$ با بازده استخراج ۹۱.۲۷ درصد به عنوان گزینه برتر برای استخراج لیتیم از میان گزینه‌های بررسی شده، انتخاب شد. با این حال، تشکیل فاز سوم در این سیستم به عنوان یک چالش شناسایی گردید که می‌تواند کارایی فرآیند را تحت تأثیر قرار دهد. برای حل این مشکل، کاهش غلظت یون‌های موجود در محلول و استفاده از رفع‌کننده‌های فاز سوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حلال‌های MIBK و بوتیل استات (BA) علاوه بر بازدهی مناسب استخراج (به ترتیب ۷۱.۳۳ و ۶۹.۶۸ درصد)، از تشکیل فاز سوم جلوگیری می‌کنند. این یافته‌ها نشان‌دهنده قابلیت این دو حلال به عنوان رفع‌کننده‌های مؤثر برای بهبود فرآیند استخراج هستند. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، بهینه‌سازی بیشتر سیستم‌های پیشنهادی از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی صورت گیرد.

۵- مراجع:

- [۱] "S. Ferrari, M. Falco, A.B. Munoz-Garcia, et al., Solid-state post Li metal ion batteries: A sustainable forthcoming reality?, Adv. Energy Mater., ۱۱(۲۰۲۱), No. ۴۳, art. No. ۲۱۰۰۷۸۵۰".
- [۲] "Kowsari, M., Atokesh, M., Ahmadi, S. J., & Rafiei, J. (۲۰۱۳). Applications of lithium isotopes and methods of their separation. Proceedings of the First National Conference on Stable Isotope Applications, Mashhad, Iran."
- [۳] "Zhu, X., Li, J., & Wang, Y. (۲۰۲۲). Advances in lithium extraction technologies: A comprehensive review. Journal of Materials Chemistry A, ۱۰(۱۵), ۱۲۳۴۵-۱۲۳۵۹."
- [۴] "Smith, R., & Brown, D. (۲۰۲۱). Solvent extraction of lithium: Mechanisms and advancements. Chemical Engineering Journal, ۴۰۵, ۱۲۶۷۸۵."
- [۵] "Zhiyong Zhou, Wei Qin, Yang Liu, Weiyang Fei (۲۰۱۱). Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Kerosene and $FeCl_3$. Journal of Chemical & Engineering Data, ۵۷(۱), ۸۲-۸۶."
- [۶] "Zhiyong Zhou, Wei Qin, Yang Liu, & Weiyang Fei. (۲۰۱۱). Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate in three diluents. Journal of Chemical & Engineering Data, ۵۶(۱۰), ۳۶۹۴-۳۶۹۸."
- [۷] "Young-Sang Kim, Gyo In, & Jong-Moon Choi. (۲۰۰۳). Chemical equilibrium and synergism for solvent extraction of trace lithium with thenoyltrifluoroacetone in the presence of trioctylphosphine oxide. Bulletin of the Korean Chemical Society, ۲۴(۱۰), ۱۴۹۵-۱۵۰۰."
- [۸] "Muto, A.; Hirayama, Y.; Tokumoto, H.; Matsuoka, A.; Noishiki, K. (۲۰۱۷). Liquid-Liquid Extraction of Lithium Ions Using a Slug Flow Microreactor: Effect of Extraction Reagent and Microtube Material. Solvent Extraction and Ion Exchange, ۳۵(۱), ۶۱-۷۳."
- [۹] "Hui-fang Li, Li-juan Li, Wu Li. Study of lithium extraction mechanism by TBP extraction system. Chemical Physics Letters, ۷۹۱ (۲۰۲۲), Article ۱۳۹۳۷۱, Elsevier".

بهینه‌سازی حذف یون سزیم با استفاده از چارچوب فلز-آلی مبتنی بر تیتانیوم/گرافن اکسید کاهش یافته با روش طراحی مرکب مرکزی (کد مقاله: ۱۰۶۶)

سجادی، سوده سادات^۱ - عماری اله یاری، ساره^{۲*} - صابری، رضا^۳ - یداللهی، علی^۲

۱. سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی کاربرد پرتوها، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

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

۳. سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی راکتور و ایمنی هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

چکیده:

جهت حذف سزیم-۱۳۷ به عنوان یک آلاینده هسته‌ای، ترکیب جاذب‌هایی همچون اکسید گرافن (GO) با چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) به عنوان یک روش مؤثر مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه MOF مبتنی بر تیتانیوم/گرافن اکسید کاهش یافته (Ti)/rGO-(NH₂-MIL-۱۲۵)، عملکرد جذبی خوبی برای حذف این یون‌ها نشان داده و روش سطح پاسخ در این مطالعه برای بهینه‌سازی پارامترهای حذف استفاده شده است. اثر ترکیبی مقدار جاذب، زمان تماس، pH محلول و غلظت اولیه یون سزیم با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی برای ارزیابی حذف یون سزیم و ظرفیت جذب جاذب تهیه‌شده، آنالیز و به مدل‌های چند جمله‌ای مرتبه دوم برازش شدند.

کلمات کلیدی: گرافن اکسید، چارچوب فلز-آلی مبتنی بر تیتانیوم، حذف سزیم، روش سطح پاسخ.

Optimization of cesium ion removal using titanium-based metal-organic framework/reduced graphene oxide by central composite design method

Sadjadi, Sodeh^۱, Ammari Allahyari, Sareh^{۲*}, Saberi, Reza^۳, yadollahi, Ali^۲

۱. Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

۲. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

۳. Reactor and Nuclear Safety Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, PO Box, Tehran, ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Iran

Abstract:

For the removal of cesium-137 as a nuclear pollutant, the combination of adsorbents such as graphene oxide (GO) with metal-organic frameworks (MOFs) has been investigated as an effective method. In this study, a titanium-based MOF/reduced graphene oxide (NH₂-MIL-125(Ti)/rGO) demonstrated good adsorption performance for the removal of these ions, and the response surface methodology (RSM) was used to optimize the removal parameters. The combined effects of adsorbent dosage, contact time, solution pH, and initial cesium ion concentration were examined using the response surface methodology (RSM). Experimental data for evaluating cesium ion removal and the adsorption capacity of the prepared adsorbent were collected, analyzed, and fitted to second-order polynomial models.

Key words: Graphene oxide, Ti-based metal-organic frameworks, Cesium removal, Response surface method.

۱ - مقدمه:

در میان آلاینده‌های هسته‌ای مختلف، سزیم به‌ویژه سزیم-۱۳۷ که محصول شکافت است، نگرانی‌های بهداشت عمومی و زیست‌محیطی را به همراه دارد. حذف سزیم به دلیل نیمه عمر طولانی، فعالیت بالا و قابلیت جابجایی بالا با توجه به حلالیت فوق العاده آن در محیط‌های آبی ضروری و چالش برانگیز است [۱]. انواع جاذب‌ها برای حذف یون‌های سزیم از محلول‌های پساب مورد ارزیابی قرار گرفته است. جاذب‌های مبتنی بر کربن به دلیل مساحت سطح بالایی که دارند به طور گسترده در حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما در مورد حذف سزیم، جاذب‌های مبتنی بر کربن به دلیل گزینش‌پذیری یون اختصاصی پایین، عملکرد مناسبی ندارند [۲]. اخیراً توجه زیادی به استفاده از اکسید گرافن (GO)، یک آلوتروپ کریستالی شش ضلعی دو بعدی کربن، برای حذف یون‌های فلزات سنگین به دلیل مساحت ویژه بالا، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن فراوان و استحکام مکانیکی بالا جلب شده است. با این حال، تجمع GO در محلول آبی که عمدتاً به خواص آن و شیمی پیچیده آب بستگی دارد و کاهش مساحت سطح مربوط به آن، پتانسیل جذب GO را کاهش می‌دهد. GO با اندازه کوچک سوسپانسیون کلوئیدی پایدار در محلول آبی تشکیل می‌دهد که می‌تواند مانعی برای جداسازی و بازیابی GO ایجاد کند. برای رفع این مشکلات، یکی از کارآمدترین راهبردها، ترکیب GO با سایر مواد است. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)، نوع نسبتاً جدیدی از مواد کریستالی متخلخل، با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی جذاب مانند مساحت سطح ویژه بالا، مکان‌های عملکردی پراکنده، و معماری قابل تنظیم و تخلخل، ظرفیت جذب بالایی برای آلاینده‌های مختلف محیطی را نشان داده‌اند [۳]. اخیراً، کامپوزیت‌های مبتنی بر MOF به دلیل بهبود قابلیت جذب، پایداری و قابلیت استفاده مجدد جاذب، توجه زیادی را در حذف فلزات سنگین از آب به خود جلب کرده‌اند.

در اینجا، کامپوزیت MOF مبتنی بر تیتانیم/گرافن اکسید کاهش یافته ($\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/rGO}$) با روش تلقیح مرطوب با برهم‌کنش قوی $\pi\text{-}\pi$ تهیه شد که عملکرد جذبی بسیار خوبی را برای حذف یون‌های سزیم از محلول آبی نشان داد. سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در rGO در جذب فیزیکی (از طریق نیروهای واندروالس یا جذب سطحی) مشارکت می‌کنند. ضمن آنکه ساختار متخلخل MOF و مکان‌های فعال (مانند گروه‌های آمینو در $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$) مسئول جذب شیمیایی (از طریق تعاملات یونی یا کمپلکس‌شدن) هستند. لذا بطور کلی می‌توان گفت، ترکیب MOF و rGO منجر به کاهش تجمع ذرات، افزایش سطح تماس، و بهبود پایداری ساختاری میشود که همگی ظرفیت جذب را افزایش میدهند. روش سطح پاسخ (RSM) برای ارزیابی جامع اثرات پارامترهای مختلف، از جمله مقدار جاذب، زمان جذب، pH محلول و غلظت اولیه یون سزیم بر حذف یون سزیم و ظرفیت جذب جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

۲ - روش کار:

۲-۱- تهیه جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/rGO}$

جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/rGO}$ بر اساس روش سولوترمال که پیشتر گزارش شده بود تهیه شد [۴]. محلولی از تیتانیوم تترا-ایزوپروپوکسید (۲/۴ میلی لیتر) و ۲-آمینوترفتالیک اسید (۲/۲ گرم) در مخلوط حلال دی‌متیل فرمامید-متانول (۳۶-۴ میلی لیتر) در اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. سپس محصول با سانتریفیوژ جدا و بارها با متانول شسته شد و در نهایت ۲-آمینوترفتالیک اسید واکنش نداده با خشک کردن محصول در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت حذف شد. مخلوطی از گرافن اکسید (۳۰ میلی گرم) و اتانول (۴۰ میلی لیتر) به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا گرافن اکسید به طور همگن در اتانول پراکنده شود. مخلوط دوم با پخش ۳۰۰ میلی گرم $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/rGO}$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب تهیه شد. مخلوط گرافن اکسید به سوسپانسیون MOF اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. پس از خشک شدن، پودر به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

۲-۲- آزمایشات جذب

راندمان حذف یون‌های سزیم و ظرفیت جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-}125(\text{Ti})/\text{rGO}$ برای جذب یون سزیم با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) چهار فاکتور -سه سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. سطوح کدگذاری شده و واقعی پارامترهای مورد بررسی شامل pH اولیه (A)، مقدار جاذب (B) و مدت زمان جذب (C) و غلظت اولیه یون سزیم (D) در جدول ۱ به تفصیل آمده است. این مطالعه شامل مجموعه‌ای از ۲۷ آزمایش بیج بود که با روش CCD طراحی شده بود. در این آزمایشات ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی سزیم با غلظت اولیه ۴۰۰-۵۰ میلی‌گرم در لیتر با مقدار متفاوتی از جاذب تحت هم زدن ثابت در ۲۰۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در تماس قرار گرفت. پس از آزمایش‌های جذب، محلول‌ها فیلتر شدند و غلظت یون‌های سزیم با اسپکتروفتومتر ICP آنالیز شد و مقدار یون سزیم جذب شده در واحد جرم (qe) و درصد حذف سزیم (R%) محاسبه شد.

جدول ۱: سطوح کدگذاری شده و واقعی پارامترهای بررسی شده

فاکتور	pH اولیه (A)	میزان جاذب (B) (g)	زمان جذب (C) (min)	غلظت اولیه (D) (mg/L)
$-\alpha = -1$	۱	۰/۰۵	۱۰	۵۰
۰	۴	۰/۱۵	۵۰	۲۲۵
$+\alpha = +1$	۷	۰/۲۵	۹۰	۴۰۰

۳- نتایج:

۳-۱- آنالیز آماری

آنالیز واریانس بینشی را در مورد اثرات قابل توجه فاکتورهای مستقل بر مدل‌های درجه دوم حذف یون سزیم و ظرفیت جذب ارائه می‌دهد. بر اساس مقادیر به‌دست آمده برای هر دو مدل (حذف (% و ظرفیت جذب (qe)) مشخص شد که پارامترهای pH اولیه و مقدار جاذب مهم‌تر هستند و تأثیر زیادی بر متغیر پاسخ دارند. غلظت اولیه نیز در هر دو مدل معنی‌دار است. برهمکنش بین pH و مقدار جاذب در هر دو مدل معنی‌دار است که نشان می‌دهد اثر ترکیبی این دو پارامتر مهم است. ترم‌های درجه دوم (A^2 , B^2 , D^2) در مدل ظرفیت جذب معنی‌دار است که نشان‌دهنده اثرات غیرخطی برای pH و مقدار جاذب است در حالی که A^2 برای درصد حذف نیز معنی‌دار است. در نهایت مقادیر R^2 یک رابطه قوی بین پیش‌بینی‌کننده‌ها و نتایج مورد آنالیز را نشان می‌دهد، بنابراین مدل‌ها برای تفسیر و پیش‌بینی کارایی حذف و ظرفیت جذب مناسب هستند. معادله پیشنهادی برای مدل درصد حذف به شرح زیر است:

$$\text{درصد حذف} = 70/76 + 27/59 A + 8/33 B + 1/66 C - 5/02 D + 2/13 AB + 0/2044 AC - 3/34 AD + 0/0769 BC - 0/9356 BD - 0/4181 CD - 23/85 A^2 - 1/34 B^2 + 3/40 C^2 - 1/10 D^2$$

این معادله نشان می‌دهد که pH اولیه، مدت زمان جذب، مقدار جاذب و غلظت اولیه به طور قابل توجهی بر کارایی حذف یون‌های سزیم تأثیر می‌گذارد. عبارت ثابت (۷۰/۷۶) نشان دهنده درصد حذف پایه در نقطه مرکزی طراحی آزمایش است. ضرایب برای هر فاکتور نشان دهنده سهم مربوطه آنها در کارایی حذف است. به عنوان مثال ضریب مثبت برای A نشان می‌دهد که افزایش pH اولیه درصد حذف را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد در حالی که ضریب منفی برای D نشان می‌دهد که غلظت‌های اولیه بالاتر راندمان حذف را کاهش می‌دهد. ترم‌های برهمکنش مانند AB، AC، و غیره نشان می‌دهند که چگونه ترکیبی از فاکتورها می‌تواند با اثرات تقویت‌کننده و بازدارنده مشخص شده بر نتایج بیشتر تأثیر بگذارد. عبارات درجه دوم اثرات غیرخطی فاکتورها را بر روی متغیر پاسخ نشان می‌دهند که بر اساس آن مشخص است که مقدار زیاد pH، مقدار جاذب یا غلظت ممکن است روند را تغییر دهد.

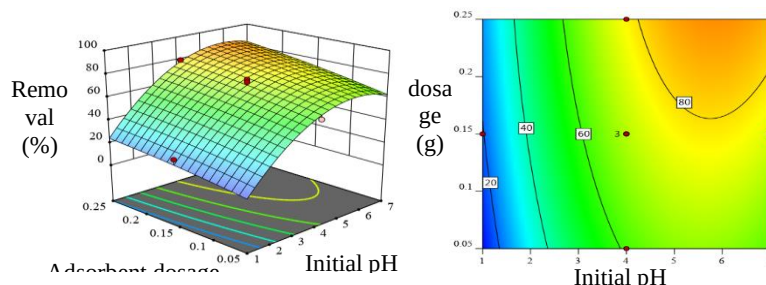
با توجه به تحلیل‌های آماری، مدل چند جمله‌ای درجه دوم با تابع تبدیل لگاریتمی برای ارزیابی پاسخ ظرفیت جذب پیشنهاد شد که به صورت زیر است:

$$\log 10 (\text{ظرفیت جذب}) = 1/0 + 0.4/2934A - 0.256B + 0.184C + 0.4193D - 0.377AB - 0.090AC - 0.021AD - 0.042BC + 0.006BD - 0.038CD - 0.2491A^2 - 0.1026B^2 + 0.089C^2 - 0.229D^2$$

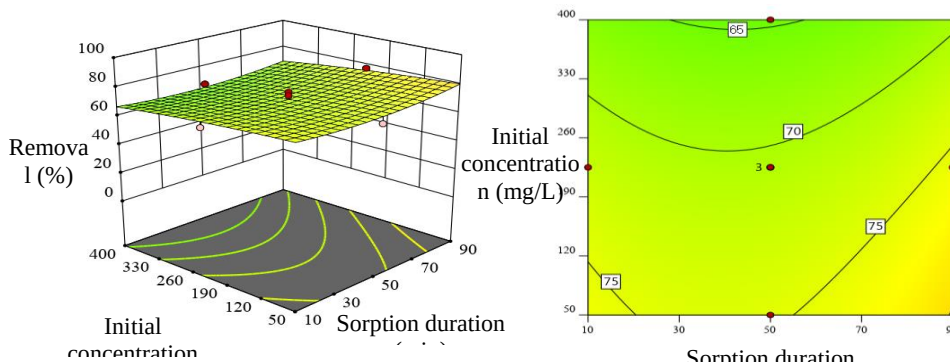
عبارت ثابت (۱/۰۴) به عنوان یک نقطه مرجع برای مدل عمل می‌کند. ضرایب نشان می‌دهد که افزایش در pH اولیه و غلظت اولیه به طور مثبت بر ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد در حالی که مقدار جاذب بر آن تأثیر منفی دارد. این مدل‌سازی همچنین اثرات متقابل و رابطه غیرخطی بین فاکتورها و ظرفیت جذب را از طریق ترم‌های درجه دوم نشان می‌دهد. ضریب منفی معنی‌دار برای A^2 نشان‌دهنده اثر کاهشی بر ظرفیت جذب در سطوح pH بالا است.

۳-۲- تأثیر پارامترها بر حذف و ظرفیت جذب یون سزیم

شکل ۱ اثر ترکیبی pH اولیه و مقدار جاذب را بر درصد حذف یون‌های سزیم نشان می‌دهد در حالی که غلظت اولیه و مدت زمان جذب ثابت و به ترتیب ۲۲۵ میلی گرم در لیتر و ۵۰ دقیقه است. در این شکل می‌توان مشاهده کرد که تغییرات pH اولیه تأثیر قابل توجهی بر درصد حذف یون‌های سزیم دارد و مقادیر pH بالاتر با افزایش راندمان حذف مرتبط است. pH بهینه برای درصد حذف یون‌های سزیم توسط جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TGO}$ در محدوده ۵-۶ می‌باشد. علاوه بر این افزایش مقدار جاذب به طور قابل توجهی حذف یون سزیم از محلول را افزایش می‌دهد و حذف بهینه در مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم است. شکل ۲ اثر ترکیبی غلظت اولیه یون‌های سزیم و مدت زمان جذب را در pH ثابت ۴ و مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که حداکثر درصد حذف را می‌توان در محدوده غلظت اولیه ۲۲۵-۵۰ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۹۰-۵۰ دقیقه یا در غلظت اولیه ۱۲۰-۵۰ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۲۰-۱۰ دقیقه به دست آورد.

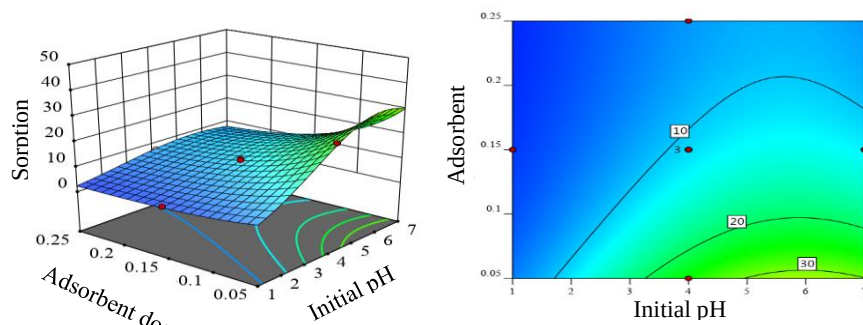


شکل (۱) اثر ترکیبی pH اولیه و مقدار جاذب در غلظت اولیه ثابت (۲۲۵ میلی گرم در لیتر) و مدت زمان جذب ۵۰ دقیقه بر درصد حذف یون‌های سزیم



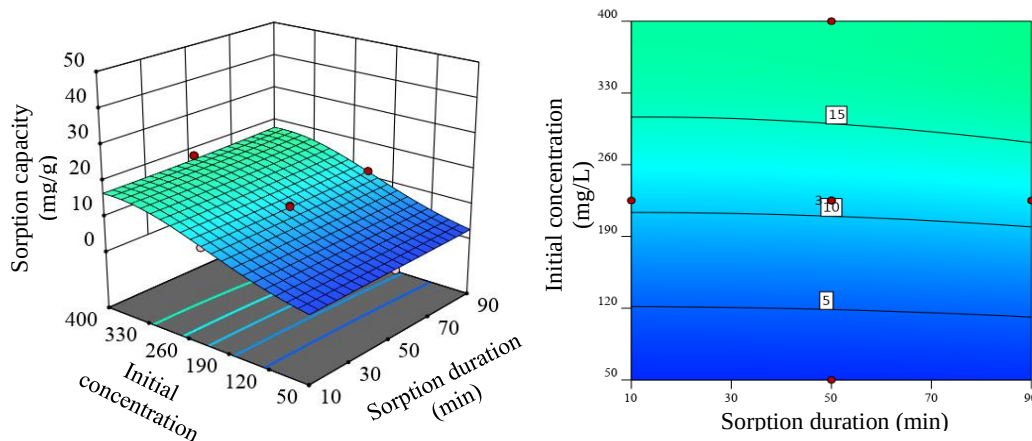
شکل (۲) اثر ترکیبی غلظت اولیه یون سزیم و مدت زمان جذب در pH ثابت ۴ و مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم بر درصد حذف یون‌های سزیم

اثر ترکیبی pH اولیه و مقدار جاذب بر ظرفیت جذب یون‌های سزیم در غلظت اولیه ثابت ۲۲۵ میلی گرم در لیتر و مدت زمان جذب ۵۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، محدوده ۵-۶ pH و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم برای افزایش ظرفیت جذب یون‌های سزیم بر روی جاذب $\text{NH}_2\text{-MIL-}125(\text{Ti})/\text{rGO}$ مناسب است.



شکل (۳) اثر ترکیبی pH اولیه و مقدار جاذب در غلظت اولیه ثابت (۲۲۵ میلی گرم بر لیتر) و مدت زمان جذب ۵۰ دقیقه بر ظرفیت جذب یون‌های سزیم

شکل ۴ اثرات ترکیبی غلظت اولیه یون سزیم و مدت زمان جذب را در pH ثابت ۴ و مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، غلظت اولیه سزیم در محدوده ۳۰۰-۴۰۰ میلی گرم در لیتر می‌تواند برای جذب یون‌های سزیم بر روی جاذب سنتز شده مناسب باشد.



شکل (۴) اثر ترکیبی غلظت اولیه یون سزیم و مدت زمان جذب در pH ثابت ۴ و مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم بر ظرفیت جذب یون‌های سزیم

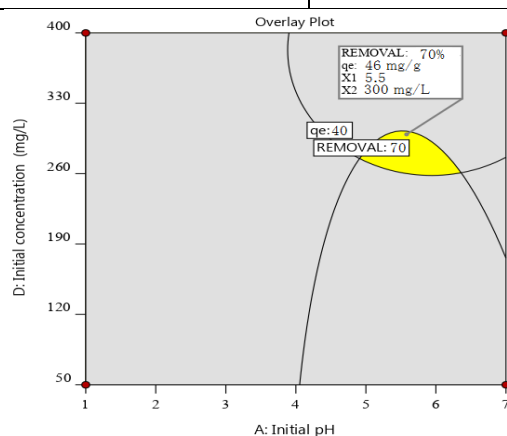
۳-۳- اعتبار سنجی تجربی شرایط بهینه

بهینه‌سازی شرایط فرآیند جذب یون‌های سزیم با تعیین معیارهای هدف به صورت حداکثر مقادیر برای درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سزیم انجام شد در حالی که غلظت اولیه یون سزیم حداکثر و مقدار جاذب حداقل بود. نمودار پاسخ‌های بررسی شده در معیارهای مورد نظر یعنی درصد حذف بیشتر از ۷۰ و ظرفیت جذب بزرگتر از ۴۰ میلی گرم در گرم در شکل ۵ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، برای به دست آوردن مقدار مطلوب درصد حذف یون‌های سزیم و ظرفیت جذب در مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و مدت زمان جذب ۹۰ دقیقه، pH اولیه و غلظت اولیه یون‌های سزیم باید به ترتیب در محدوده ۵-۶ و ۳۰۰-

۲۶۰ باشد. برای دستیابی به حداکثر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سزیم، غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم، pH ۵/۵ و زمان جذب ۹۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه معرفی شد. نتایج آزمایشی و پیش‌بینی‌شده درصد حذف و ظرفیت جذب در شرایط بهینه در جدول ۲ ارائه شده است، همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر تجربی به‌دست‌آمده با مقادیر پیش‌بینی‌شده از مدل‌ها مطابقت خوبی دارند.

جدول ۲: شرایط بهینه حاصل از DOE برای درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سزیم

ظرفیت جذب (میلی‌گرم در گرم)		درصد حذف (%)	
مقدار تجربی	مقدار پیش‌بینی شده	مقدار تجربی	مقدار پیش‌بینی شده
۴۶/۰۰	۴۶/۰۴	۷۰/۰۰	۷۰/۱۰



شکل (۵) بهینه‌سازی برای حداکثر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سزیم در مقدار جاذب ثابت ۰/۰۵ گرم و مدت زمان جذب ۹۰ دقیقه

۴ - بحث و نتیجه‌گیری:

در این مطالعه $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})/\text{rGO}$ به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف یون‌های سزیم از محلول‌های آبی استفاده شد. با استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی، اثرات پارامترهای مختلف به طور سیستماتیک بررسی شد. نتایج نشان داد که pH اولیه مهم‌ترین عامل مؤثر بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های سزیم بوده و شرایط بهینه pH ۵/۵، غلظت اولیه سزیم ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم و مدت زمان جذب ۹۰ دقیقه است. این تحقیق پتانسیل کامپوزیت‌های گرافن اکسید کاهش یافته MOF/ را برای کاربردهای پاکسازی زیست محیطی مشخص می‌سازد.

۵ - مراجع:

- [۱] M. R. Awual, T. Yaita, Y. Miyazaki, D. Matsumura, H. Shiwaku, T. Taguchi, ۲۰۱۶. A reliable hybrid adsorbent for efficient radioactive cesium accumulation from contaminated wastewater. Sci. Rep. ۶, ۱۹۹۳۷.
- [۲] M. Xing, S. Zhuang, J. Wang, ۲۰۲۰. Efficient removal of Cs(I) from aqueous solution using graphene oxide. Prog. Nucl. Energy. ۱۱۹, ۱۰۳۱۶۷.
- [۳] B. Zhang, R. Hu, D. Sun, T. Wu, Y. Li, ۲۰۱۸. Fabrication of chitosan/magnetite-graphene oxide composites as a novel bioadsorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from aqueous solution. Sci. Rep. ۸, ۱۵۳۹۷.
- [۴] P. Karthik, R. Vinoth, P. Zhang, W. Choi, E. Balaraman, B. Neppolian, ۲۰۱۸. π - π interaction between metal-organic framework and reduced graphene oxide for visible-light photocatalytic H_2 production. ACS Appl. Energy Mater. ۱, ۱۹۱۳-۱۹۲۳

شبیه سازی قلب و محاسبات مصرف سوخت یک راکتور هسته ای مناسب جهت استفاده در

تاسیسات شیرین سازی آب (کد مقاله : ۱۱۲۰)

ملکی، فاطمه^{*۱} - غلامی، مبینا^۱ - فقهی، سید امیرحسین^۲

۱. سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

۲. دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه کاربرد پرتوها

چکیده:

با توجه به کمبود آب شیرین در جهان، شیرینسازی آبهای شور، یک راه حل اساسی و پایدار میباشد. انرژی لازم جهت استفاده در واحدهای شیرینسازی آب میتواند از طریق سوخته‌های فسیلی و هسته‌های تأمین شود. با توجه به نوسان شدید قیمت سوخت فسیلی و کمبود آن، انرژی هسته‌ای جایگزین مناسبی برای آن میباشد. در این پژوهش، یک راکتور هسته‌ای فشار پایین تک منظوره با نام $LIND^{۳۶}$ جهت تأمین انرژی واحد شیرینسازی $MED^{۳۷}$ معرفی و با توجه به مشخصات قلب و با استفاده از کد $MCNP^{۳۸} X2.6$ قلب این راکتور شبیه‌سازی شد پس از آن برخی پارامترهای نوترونیکی مانند ضریب تکثیر موثر و شار نوترون بررسی و تحلیل گردید. نتایج تطابق بالای ۹۸٪ را با مرجع نشان داد. همچنین در طول سیکل راکتور، مصرف سوخت با استفاده از کد $ORIGEN^{۳۹}$ انجام شد و در نهایت با توجه به محاسبات انجام شده و میزان تولید و مصرف عناصر طول سیکل راکتور ۶ سال برآورد شد.

کلمات کلیدی: شیرینسازی آب، قلب راکتور $LIND$ طول سیکل، مصرف سوخت، کد $MCNPX$ کد $ORIGEN$

Simulation of the core and fuel consumption calculations of a nuclear reactor suitable for use in water desalination facilities

Maleki, Fatemeh^{*۱}, Gholami, Mobina^۱, Fegghi, Seyed Amir Hossein^۲

۱. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

۲. Shahid Beheshti University, Faculty of Nuclear Engineering, Radiation Application Department, Tehran, Iran

Abstract:

Desalination of saline waters is a fundamental and sustainable solution, given the shortage of fresh water in the world. The energy required for use in desalination units can be provided through fossil and nuclear fuels. Due to the sharp fluctuations in fossil fuel prices and its shortage, nuclear energy is a suitable alternative to it. In this study, a single-purpose low-pressure nuclear reactor named LIND was introduced to provide energy for the MED

^{۳۶} Low pressure Inherent heat sink Nuclear Desalination plant

^{۳۷} Multiple-Effect Distillation

^{۳۸} Monte-Carlo N-Particle

^{۳۹} The ORNL Isotope Generation and Depletion Code

desalination unit, and the reactor core was simulated according to the core specifications and using the MCNP X_{2.6} code. Then, some neutronic parameters such as the effective multiplication factor and neutron flux were investigated and analyzed. The results showed a high agreement of ۹۸٪ with the reference. Also, during the reactor cycle, fuel consumption was performed using the ORIGEN code. Finally, considering the calculations performed and the rate of element production and consumption, the reactor cycle length was estimated to be ۶ years.

Keywords: Water desalination, LIND reactor core, fuel consumption calculations, MCNPX code, ORIGEN code

۱- مقدمه :

۷۰ درصد زمین از آب پوشیده شده است، اما تنها ۲/۵ درصد از این مقدار، آب شیرین است. به طور کلی میتوان گفت تقریباً کمتر از ۰/۰۸ درصد آب شیرین جهان به طور مستقیم در دسترس است، که این مقدار هم غیرقابل یکنواخت توزیع شده است. بنابراین شیرینسازی آب دریاها و آبهای شور موجود در کره‌ی زمین، یک راه حل اساسی و پایدار برای حل این مشکل جهانی میباشد [۱].

انرژی لازم جهت استفاده در واحدهای شیرینسازی آب میتواند از طریق سوخته‌های فسیلی و یا انرژی هسته‌ای تأمین شود. از معایب استفاده از سوخت فسیلی جهت شیرینسازی آب، میتوان به نوسانات شدید در هزینه‌ی نهایی مربوط به شیرین سازی آب به دلیل تغییرات قیمت سوخت اشاره کرد [۲]. از سال ۲۰۰۶ کشورهای عضو GCC^{۴۰} به انرژی هسته‌ای جهت تأمین انرژی واحدهای شیرینسازی آب، روی آوردند [۳].

در این زمینه کارهای مختلفی در جهان انجام شده است که در ادامه به صورت اجمالی به تعدادی از آنها پرداخته شده است. راکتور ۲۰۰-^{۴۱}NHR با توان حرارتی ۲۰۰ MW در کشور چین در حال ساخت است تا به یک واحد شیرینسازی آب MED^{۴۲} با ظرفیت $100000 \frac{m^3}{day}$ متصل شود [۴]. همچنین در کشور چین، یک واحد هسته‌ای NHR-10 با توان حرارتی ۱۰ MW جهت شیرینسازی آب به روش هسته‌ای، به صورت آزمایشی تأسیس شده است، که متصل به واحد شیرینسازی آب VTFE^{۴۳} با ظرفیت $8000 \frac{m^3}{day}$ میباشد [۵].

ژاپن در حال طراحی مفهومی است که یک PWR^{۴۴} کوچک با توان حرارتی ۳۶MW به یک واحد شیرینسازی آب RO متصل شود [۶].

در این مطالعه، به معرفی یک راکتور هسته‌ای با نام اختصاری LIND جهت تأمین انرژی واحد شیرینسازی، پرداخته شده است. با توجه به مشخصات هندسی و ترکیبات قلب و محفظه این راکتور و استفاده از کد MCNPX2.6 قلب این راکتور شبیهسازی

^{۴۰} Cooperation Council for the Arab States of the Gulf

^{۴۱} Nuclear Heating Reactor

^{۴۲} Multiple-Effect Distillation

^{۴۳} Vertical Tube Foam Evaporation

^{۴۴} Pressurized Water Reactor

و برخی پارامترهای نوترونیکی محاسبه شده است. سپس محاسبات مصرف سوخت در طول سیکل راکتور با استفاده از کد ORIGIN انجام و تولید و مصرف عناصر مختلف بررسی شده است.

۲- روش کار :

۱-۲ شبیه‌سازی قلب راکتور LIND

راکتور پیشنهادی برای شیرینسازی، راکتور آبی تک منظوره‌ای است، که در امارات متحده عربی قرار دارد.

راکتور LIND اولین راکتور هسته‌ای است که دارای ویژگیهای ایمنی ذاتی HTGR هاست. این راکتور، یک راکتور استخری فشار پایین با توان حرارتی ۲۰۰ MW است که غنای سوخت آن ۴/۵ درصد و به‌صورت میله استوانه‌ای از جنس UO_2 می‌باشد. به‌دلیل خصوصیات ایمنی ساده، دوره‌ی طولانی سیکل، حداقل زمان بارگذاری سوخت در حین عملیات و تعمیر و نگهداری ساده‌ی آن از لحاظ اقتصادی به‌صرفه می‌باشد [۷].

قلب این راکتور به‌صورت رینگ مربعی است که دور تا دور آن مجتمعه‌های سوخت قرار دارند و وسط قلب خالی از سوخت است و این قلب در درون مخزن با فشار ۲ بار قرار دارد. خنک‌کننده و کندکننده در این راکتور، آب سبک می‌باشد. همچنین ۵ لوله هدایت‌کننده میله‌های کنترل^{۴۵} در هر مجتمع سوخت وجود دارد که در چهارتای آن، میله‌ی کنترل قرار می‌گیرد و از جنس B_4C می‌باشند [۷].

راکتور LIND از طریق سیستم میانی به یک سیستم شیرینسازی آب MED که به یک منبع حرارتی با دمای حدود ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد نیازمند است، متصل شده است. ظرفیت شیرینسازی این واحد هسته‌ای $\frac{m^3}{day}$ ۲۰۰۰۰ می‌باشد [۷]. در جدول ۱ خصوصیات مهم قلب راکتور، ذکر شده است [۷].

جدول ۱: پارامترهای قلب راکتور [7] LIND

قلب / محفظه		سوخت		مخزن مهارکننده ^{۴۶}	
توان (مگاوات حرارتی)	۲۰۰	چیدمان مجتمع سوخت	۱۴×۱۴	قطر (متر)	۷/۱۵
فشار (مگا پاسکال)	۳/۰	تعداد مجتمعه‌های سوخت	۵۶		
$T_{hot} (^{\circ}C)$	۱۲۰	قطر بیرونی غلاف (میلی‌متر)	۴۳۹۴/۱۰		
$T_{cold} (^{\circ}C)$	۷۵		۸۹/۸		

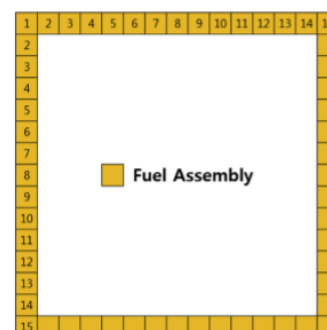
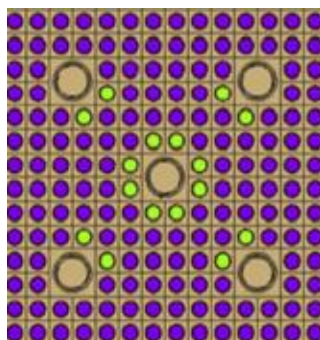
^{۴۵} guide thimble

^{۴۶} Containment

		قطر درونی غلاف (میلیمتر)		ارتفاع (متر)	۹/۲۷
قطر فعال قلب (متر)	۱۱/۳	پیچ (میلیمتر)	۷۵۷/۱۴		
قطر محفظه (متر) ارتفاع محفظه (متر)	۵۰/۵ ۸۱/۱۲	ارتفاع فعال سوخت (متر)	۸۱/۳		

نمای مجتمع‌های سوخت و قلب این راکتور در شکل ۱ و ۲ ارائه شده است [۷]. با استفاده از کد MCNPX2.6 و با توجه به اطلاعات ذکر شده، قلب راکتور شبیه‌سازی و به دلیل اهمیت پارامترهای نوترونیک در قلب راکتور به لحاظ ایمنی و اقتصادی، برخی از پارامترهای نوترونیک محاسبه شده است.

شماتیک قلب راکتور در شکل ۳ نمایش داده شده است [۷].



شکل (۲) قلب راکتور LIND [7]

شکل (۱) مجتمع سوخت راکتور LIND [۷]

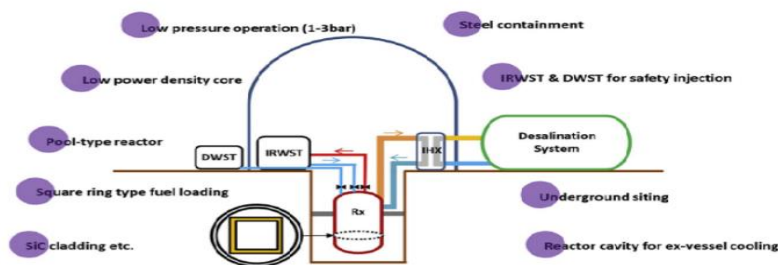


Fig. 1 – Basic design concepts of LIND system.

شکل (۳) شماتیک راکتور LIND [7]

۲-۲ مصرف سوخت

در فرآیند مصرف سوخت، تولید و یا کاهش برخی هسته‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. به‌عنوان مثال در طی فرآیند شکافت تعدادی از سموم شکافت مانند Sm و Xe تولید میشوند، که به دلیل سطح مقطع جذب حرارتی بالا، سبب جذب نوترونهای حرارتی خواهند شد، که اثرات مهمی در عملکرد راکتور دارند. همچنین ایجاد هسته‌های شکافت پذیر مخصوصاً U و Pu در عملکرد راکتور بسیار مهم می‌باشند. بررسی و ارزیابی این هسته‌ها در طی عملکرد راکتور، اطلاعات مفیدی در مورد تهی‌سازی سوخت، مصرف سوخت و توزیع توان در قلب را در اختیار قرار میدهد [۸، ۹]. از جمله کاربرد کد چند منظوره ORIGEN، میتوان به انجام محاسبات مربوط به تولید نوکلیدهای مختلف، محاسبات مربوط به واپاشی مواد مختلف تولید شده و بررسی مواد رادیواکتیو اشاره نمود [۷].

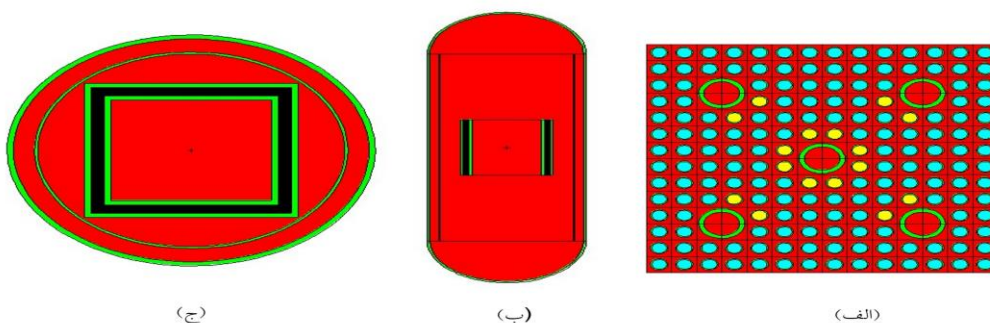
۳- نتایج :

۳-۱ شبیه سازی قلب راکتور LIND

با توجه به مشخصات هندسی و ترکیبات قلب راکتور [۷]، شبیه‌سازی مجتمع سوخت و قلب راکتور انجام و در شکل ۴ نمایش داده شده است. همچنین جهت راستی‌آزمایی شبیه‌سازی قلب، ضریب تکثیر محاسبه و با ضریب تکثیر مرجع این راکتور مقایسه گردید. نتایج در جدول ۲ ذکر شده است.

جدول ۲: مقایسه ی ضریب تکثیر در دو حالت شبیه‌سازی و مرجع

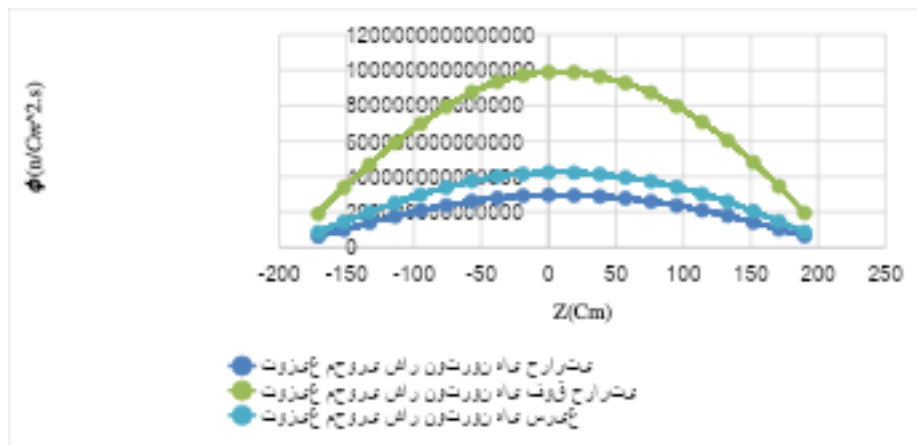
کمیت	شبیه‌سازی	مرجع	$k\Delta$
k_{eff} (میلۀ کنترل خارج)	$13486 \pm 100023/0$	$13680/1$	$00194/0$
k_{eff} (میلۀ کنترل داخل)	$91950 \pm 000024/0$	$91693/0$	$00257/0$



شکل (۴) (الف) مجتمع سوخت (ب) نمای محوری قلب راکتور (ج) نمای عرضی قلب راکتور

۳-۲ محاسبه شار در حالت سوخت تازه

طرح مناسب راکتور هسته‌ای نیازمند این است که بتوان توزیع نوترون‌ها را در حجم دستگاه پیش‌بینی نمود. با استفاده از کد MCNPX توزیع محوری شار نوترون در سه گروه انرژی در شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل (۵) توزیع محوری شار نوترون در سه گروه انرژی

۳-۳ محاسبات مصرف سوخت مجتمع‌های سوخت LIND

هر یک از مجتمع‌های سوخت راکتور توانهای متفاوتی دارند، در ادامه مصرف سوخت یک مجتمع سوخت از قلب راکتور (با توان میانگین) بررسی شده است. نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: روند تولید و مصرف عناصر در مجتمع سوخت

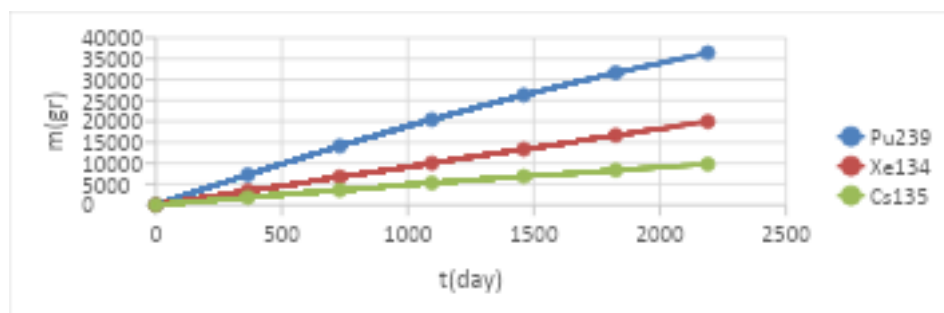
عناصر	مقدار اولیه (گرم)	پایان سال اول (گرم)	پایان سال دوم (گرم)	پایان سال سوم (گرم)	پایان سال چهارم (گرم)	پایان سال پنجم (گرم)	پایان سال ششم (گرم)
U235	$10^4 \times 64/1$	$10^4 \times 48/1$	$10^4 \times 32/1$	$10^4 \times 17/1$	$10^4 \times 02/1$	$10^3 \times 7/8$	$26/7 \times 10^3$
U238	$10^5 \times 472/3$	$10^5 \times 47/3$	$10^5 \times 469/3$	$10^5 \times 466/3$	$10^5 \times 464/3$	$10^5 \times 462/3$	$10^5 \times 461/3$
Cs135	.	$10^1 \times 23/3$	$10^1 \times 35/6$	$10^1 \times 34/9$	$10^2 \times 22/1$	$10^2 \times 49/1$	$10^2 \times 74/1$
I133	.	$10^{-1} \times 71/1$	$10^{-1} \times 7/1$	$10^{-1} \times 69/1$	$10^{-1} \times 68/1$	$10^{-1} \times 66/1$	$10^{-1} \times 66/1$
Xe135	.	$10^{-2} \times 63/4$	$10^{-2} \times 45/4$	$10^{-2} \times 25/4$	$10^{-2} \times 03/4$	$10^{-2} \times 78/3$	$10^{-2} \times 5/3$
Pu239	.	$10^2 \times 29/1$	$10^2 \times 51/2$	$10^2 \times 65/3$	$10^2 \times 69/4$	$10^2 \times 64/5$	$10^2 \times 5/6$

۳-۴ محاسبات مصرف سوخت قلب راکتور LIND

روند مصرف سوخت در پایان هر سال، در طول سیکل راکتور (۶ سال) نسبت به مقدار اولیه آن، در جدول ۴ و همچنین روند تولید برخی از عناصر در قلب راکتور در شکل ۶ ارائه شده است.

جدول ۴: روند مصرف سوخت در طول سیکل راکتور (۶ سال)

ماده	پایان سال اول (%)	پایان سال دوم (%)	پایان سال سوم (%)	پایان سال چهارم (%)	پایان سال پنجم (%)	پایان سال ششم (%)
U235	۶۵/۹	۲/۱۹	۵۹/۲۸	۸۳/۳۷	۸۷/۴۶	۶۵/۵۵
U238	۰۶/۰	۰۶/۰	۱۱/۰	۱۶/۰	۲۶/۰	۳/۰



شکل (۶) روند تولید عناصر در قلب راکتور

۳-۵ تخمین طول سیکل با توجه به محاسبات مصرف سوخت

در راکتورهای هسته‌ای باید به منظور رسیدن به بهترین بازده حرارتی و استفاده بهینه از سوخت، طول سیکل راکتور را با تغییر در چیدمان و ترکیبات سوخت افزایش دهند.

ضریب تکثیر مؤثر با احتساب سوخت مصرف شده در پایان هر سال (بدون در نظر گرفتن میله کنترل) در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵: ضریب تکثیر در پایان هر سال

سال	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم
ضریب تکثیر	۱۱۳۲۲/۱	۰۹۴۲۴/۱	۰۶۹۵۴/۱	۰۴۲۳۸/۱	۰۲۷۱۵/۱	۹۶۶۰۱/۰
	۰۰۰۲۳/۰ ±	۰۰۰۲۴/۰ ±	۰۰۰۲۴/۰ ±	۰۰۰۲۱/۰ ±	۰۰۰۲۲/۰ ±	۰۰۰۲۳/۰ ±

همانطور که مشاهده میشود، ضریب تکثیر مؤثر در پایان سال پنجم مقداری بیشتر از ۱ و در پایان سال ششم کمتر از ۱ دارد، پس در روزی از سال ششم راکتور خاموش خواهد شد، بنابراین طول سیکل با احتساب سوخت مصرف شده، ۶ سال تخمین زده شده که با مرجع مطابقت دارد.

۴- بحث و نتیجه گیری

با توجه به بحران کم آبی در کشور و لزوم راهاندازی یک نیروگاه هسته‌ای تک منظوره صرفاً برای شیرینسازی آب دریا، راکتور LIND به عنوان نمونه ای از راکتورهای آبی با مشخصات ایمنی و طراحی منحصر به فرد، انتخاب و بررسی شد. شبیهسازی قلب راکتور و مصرف سوخت انجام شد. نتایج حاصل از این شبیهسازی و محاسبات تطابق بالای ۹۸٪ با مرجع را نشان داد. اگر در آینده در کشور راکتوری با مشخصات طراحی راکتور LIND ساخته و به یک واحد شیرینسازی MED متصل گردد، میتواند بخش اعظمی از نیاز مردم به خصوص در جنوب کشور به آب شیرین را برطرف نماید.

۵- مراجع :

۱. Misra, B.M., *Status and prospects of nuclear desalination*. Atoms for Peace: an International Journal, ۲۰۰۶. ۱(۲-۳): p. ۲۱۶-۲۲۶.
۲. Khamis, I., *Overview of nuclear desalination technologies & costs*. Department of Nuclear Energy, Division of Nuclear Power, IAEA International Atomic Energy Agency, ۲۰۱۳.
۳. Jung, Y.H., et al., *Feasibility study of a small-sized nuclear heat-only plant dedicated to desalination in the UAE*. Desalination, ۲۰۱۴. ۳۳۷: p. ۸۳-۹۷.
۴. Zhang, Y., D. Zhang, and D. Dong, *Analysis of seawater desalination with NHR-200*. Nuclear Energy, ۱۹۹۹. ۳۸.
۵. AGENCY, I.A.E., *Design Concepts of Nuclear Desalination Plants*. IAEA TECDOC Series. ۲۰۰۲, Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.
۶. Shimamura, K., *Seawater desalination using small and medium light water reactors*. ۲۰۰۰.
۷. Kim, H.S., et al., *Feasibility study of a dedicated nuclear desalination system: Low-pressure Inherent heat sink nuclear desalination plant (LIND)*. Nuclear Engineering and Technology, ۲۰۱۵. ۴۷(۳): p. ۲۹۳-۳۰۵.
۸. Duderstadt, J.J., *Nuclear Reactor Analysis*. ۱۹۷۶, Wiley.
۹. Jernkvist, L.O. and A. Massih, *Analysis of the effect of UO₂ high burnup microstructure on fission gas release*. ۲۰۰۲.

بررسی اثر تابش گاما بر عایق حرارتی بازالتی و اندازه‌گیری میزان کلراید آن (کد مقاله : ۱۱۲۴)

یساول، نوشین^{۱*} - شهبزاری، شیوا^۲ - محسن آبادی، مهدی^۲

۱. سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

۲. سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز ملی نظام کیفیت و استانداردهای اتمی ایران، ارگان اصلی مواد،

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی مقاومت به تشعشع عایق‌های حرارتی از جنس پشم سنگ بازالت و تأثیر تابش پرتو گاما بر خواص آن است. نمونه‌هایی از عایق‌های حرارتی در ابعاد مشخص، تحت پرتوی گاما با نرخ دز ثابت 1 Gy/s و دزهای تجمعی 200 KGy و 250 KGy قرار گرفتند و ضریب انتقال حرارت آن‌ها در دماهای 38°C و 350°C اندازه‌گیری و با مقدار ضریب هدایت حرارتی عایق پرتونددیده مقایسه گردید، بر طبق نتایج، تغییرات قابل توجهی در ضریب انتقال حرارت نمونه‌ها مشاهده نشد و با توجه به معیار پذیرش بر اساس استاندارد GOST 25645.331-91 مورد پذیرش بود. همچنین میزان کلراید این عایق‌ها اندازه‌گیری شد که بر اساس استاندارد TU 5761-2-04001485-93 مورد قبول بود.

کلمات کلیدی: عایق حرارتی، پشم سنگ بازالت، ضریب انتقال حرارت، پرتو گاما، نرخ دز، دز تجمعی، کلراید

Investigating the effect of gamma radiation on basalt thermal insulation and measuring its chloride content

Yasavol, noushin^{۱*}, Shabsavari, shiva^۲, Mohsenabadi, mahdi^۲

۱. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute

۲. Atomic Energy Organization of Iran, National Center for Atomic Quality and Standards of Iran, Leading Materials Organization

Abstract

The aim of this research is to investigate the radiation resistance of thermal insulation made of basalt rock wool and the effect of gamma radiation on its properties. Samples of thermal insulation in certain dimensions were exposed to gamma radiation at a constant dose rate of 1 Gy/s and cumulative doses of 200 and 250 KGy , and their heat transfer coefficients were measured at temperatures of 38 and 350°C and compared with the thermal conductivity of the unirradiated insulation. According to the results, no significant changes were observed in the heat transfer coefficient of the samples and they were acceptable according to the acceptance criteria based on the GOST 25645.331-91 standard. Also, the chloride content of these insulations was measured, which was acceptable according to the TU 5761-2-04001485-93 standard.

Key words: Thermal insulation, basalt rock wool, heat transfer coefficient, gamma rays, dose rate, cumulative dose, chloride

۱. مقدمه

هدف عمده استفاده از عایق‌های حرارتی، کاهش انتقال حرارت از یک منبع دارای حرارت به محیط اطراف است. از این رو مهم‌ترین ویژگی عایق حرارتی، پایین بودن ضریب انتقال حرارت آن است. علاوه بر ضریب انتقال حرارت، الزامات دیگری مانند چگالی و مقاومت کششی نیز برای عایق حرارتی وجود دارد. عایق‌های گرید هسته‌ای علاوه بر الزامات مذکور، باید الزامات تکمیلی دیگری را نیز بر اساس استانداردهای مربوطه برآورده نمایند که این الزامات عبارت‌اند از: مقاومت در برابر تشعشع، درصد وزنی یون کلر، مقدار قليابیت ناشی از هیدروکسید سدیم، مقاومت در برابر آتش و طول عمر کاری [۱]. عایق‌های حرارتی از مواد دارای رسانایی حرارتی بسیار پایین مانند پشم، پشم‌شیشه، پشم سنگ، پلی‌استایرن، پلی‌اورتان، پر گاز و غیره ساخته شده‌اند که از این مواد به عنوان مواد عایق نام برده می‌شود. این مواد دارای رسانایی حرارتی بسیار ضعیفی هستند و همین خاصیت سبب شده تا عایق‌های حرارتی خوبی باشند.

بررسی پس از تابش یک گام مهم در درک اثرات تابش بر مواد عایق حرارتی است. این بررسی به محققان کمک می‌کند تا ساختار، خواص مکانیکی و حرارتی مواد را پس از قرارگرفتن در معرض تابش ارزیابی کنند. نتایج این آزمایش‌ها بینش ارزشمندی را در مورد چگونگی تأثیر تابش بر عملکرد و طول عمر مواد عایق حرارتی ارائه می‌دهد. با مطالعه تغییرات در این خواص، محققان می‌توانند طراحی و دوام مواد مورد استفاده در محیط‌هایی با سطوح بالای تابش، مانند نیروگاه‌های هسته‌ای یا فضاپیما را بهبود ببخشند. از طریق بررسی پس از تابش، پژوهشگران می‌توانند مواد عایق حرارتی انعطاف‌پذیر و قابل‌اعتمادتر را توسعه دهند که بتوانند شرایط سخت قرارگرفتن در معرض تابش را تحمل کنند.

انتخاب مواد عایق مناسب در نیروگاه اتمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. وجود مس، نیکل و فسفر در مقادیر کم (حتی کمتر از ۰/۳ درصد) ممکن است حساسیت به تردی را افزایش دهند. به همین دلیل عایق حاوی این عناصر ممکن است حین حوادث مخرب باشد [۲]. پلی‌تترافلورواتیلین (PTFE یا تفلون) به دلیل اینکه تحت تابش به سرعت تخریب می‌شود، علی‌رغم اینکه مقاومت بالایی در دمای بالا دارد، عایق مناسبی نیست [۳]. فوم فنولیک، فوم الاستومر، پلی‌استیرن و پلی‌اورتان عایق‌های خوبی هستند اما به دلیل دمای کاری پایین مناسب نیستند [۱]. رنگ‌ها و چسب‌های پایه ارگانیک و لاستیک‌ها به آسیب‌های تابشی حساس هستند [۳]. سرامیک‌ها که ترکیبات غیر فلزی و غیر آلی هستند کاندیدای مناسبی برای عایق هستند زیرا هدایت حرارتی بسیار پایین و خواص انتقال حرارتی مناسبی دارند و در دماهای بالا از مقاومت بالایی برخوردار هستند [۴]. یکی دیگر از مواد عایق در صنعت هسته‌ای بتن‌ها هستند که به صورت کامپوزیت با کاهش هدایت حرارتی به عنوان عایق کاربرد هسته‌ای شناخته شده‌اند [۵]. نوع دیگر از بتن‌های کامپوزیتی با الیاف بازالت-بور به منظور کاهش هدایت حرارتی عایق‌ها پیشنهاد شدند [۶]. سنگ‌ها نیز به صورت وسیعی در عایق‌های صنعت نیروگاهی استفاده شده‌اند [۷].

در تحقیقات دینگ^{۴۷} و همکاران نتایج چهار سنگ بازالت جهت تولید الیاف پیوسته و بررسی ضریب تضعیف جرم الیاف مختلف نشان داد در انرژی الکترون فرودی $0.1 \sim 0.01 \text{ MeV}$ ، ضریب تضعیف جرم فیبر با محتوای $\text{Wt}(\text{Fe}_2\text{O}_3 +$

^{۴۷} Ding

($\text{MnO} + \text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O}$) همبستگی مثبت دارد. ساختار و خواص فیبرهای تابش شده توسط دزهای مختلف جذب پرتو گاما با استفاده از SEM، EDX و FTIR نشان داد تابش، هیچ تأثیری بر ساختار فیبر بازالت، مورفولوژی سطح و محتویات عناصر سطحی ندارد، میزان ازدست‌دادن جرم الیاف بسیار کمتر از ۱٪ بوده است که این از دست دادن جرم ناشی از فرار مولکول‌های گاز و آب بوده و توسط پرتودهی به سطح الیاف اتفاق می‌افتد و نه با از دست دادن ماده‌ای که الیاف از آن ساخته شده‌اند. بر این اساس الیاف بازالت می‌توانند به عنوان مواد تقویت‌کننده برای بهبود مقاومت در برابر پرتو گاما برخی از کامپوزیت‌ها استفاده شوند. [8]

در پژوهش حاضر، به بررسی میزان کلراید عایق حرارتی بازالتی پرداخته و علاوه بر آن مقاومت به تشعشع عایق حرارتی مزبور را سنجیده و با استاندارد های مربوطه مطابقت داده تا مشخص شود که آیا برای استفاده در نیروگاه‌های هسته‌ای مناسب استفاده است یا خیر.

۲- روش کار

عایق حرارتی از جنس پشم سنگ بازالت به عنوان ماده اولیه در ابعاد $30 \times 30 \text{ cm}^2$ از شرکت جهان عایق پارس تهیه شد. آنالیز شیمیایی پشم سنگ تهیه شده طبق جدول ۱ می‌باشد. جهت اندازه‌گیری میزان کلراید، نمونه تحت آزمون تیتراسیون بر طبق استاندارد ۹۳-۲-۵۷۶۱-TU [۹] قرار گرفت. همچنین ضریب انتقال حرارت نمونه‌ها قبل و بعد از تابش توسط دزهای مختلف جذب ۲۰۰ (Kgy و 250 Kgy) پرتو گاما با استفاده از سنجش هدایت حرارتی، ارزیابی شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی عایق حرارتی بازالتی

K ₂ O	P ₂ O ₅	NaO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂
۸۴/۰	۱۵/۰	۶۶/۰	۱۸/۰	۶۲/۰	۸/۳	۸/۱۱	۹/۱۰	۲/۲۶	۸/۴۴

۲-۱- اندازه‌گیری میزان کلراید

مواد و تجهیزات مورد نیاز

- تجهیزات و شیشه‌آلات آزمایشگاهی نظیر بالن‌های حجمی، پیپت و میکروپورت
- آب مقطر، شناساگر برومو فنول آبی ۰/۱ درصد محلول آبی الکلی، شناساگر مالاویت گرین، محلول الکلی ۰/۵ درصد دی فنیل کاربازون، نیتریک اسید
- محلول ۰/۰۱ نرمال نیترات جیوه یک آبه (نرمالیتی محلول نیترات جیوه با محلول ۰/۱ مولار سیدیم کلرید چک می‌شود).

محلول ۰/۱ نرمال نیترات جیوه برای واکنش با دی فنیل کاربازون به روش زیر تهیه گردید:

۱۶/۳ g از نیترات جیوه یک آبه را در یک بالن ۱۰۰ ml که حاوی ۱/۵ ml از نیتریک اسید غلیظ ریخته و محلول حاصل را در یک بالن با حجم یک لیتر به حجم رسانیده تا محلول ۰/۱ نرمال (۰/۰۵ مولار) به دست آمد.

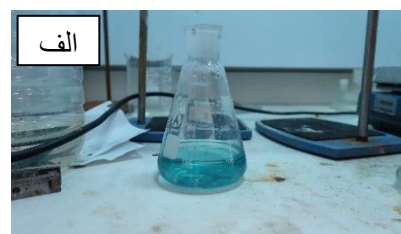
روش انجام آزمون

برای تعیین درصد کلر موجود در نمونه آب حاوی الیاف، ابتدا جرم نمونه عایق به منظور انجام آزمون بر حسب گرم از رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$M=0.712DS \quad (1) \quad [9].$$

که در این رابطه 0.712 ضریب به‌دست‌آمده از وزن مخصوص الیاف که برای مساحت سطح حدود 10000 cm^2 محاسبه گردیده است. DS قطر الیاف بر حسب میکرون می‌باشد.

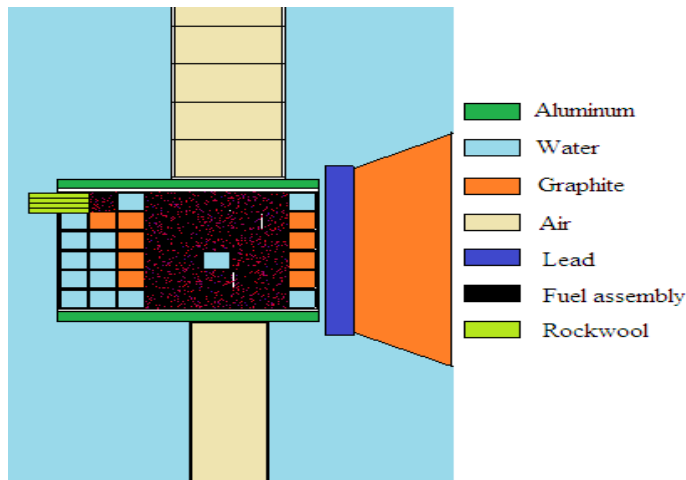
ابتدا مقداری از نمونه الیاف بر روی شیشه ساعت قرار داده و با استفاده از ترازوی دقیق تجزیه‌ای وزن شد. سپس به داخل یک بالن 750 میلی‌لیتری منتقل و با کمک یک استوانه مدرج، 250 ml از آب مقطر تازه تهیه‌شده برداشته و به داخل این بالن که دارای مقدار مشخصی از الیافی است، ریخته شد. بالن بلافاصله به رفلکس کندانسور متصل و آب درون آن به مدت سه ساعت جوشانده شد. بعد از سپری شدن این زمان بالن از کندانسور جدا گردید و به یک بالن با حجم 250 ml ریخته شد. بعد از خنک شدن آب 2 الی 3 قطره محلول آبی-الکی 0.1 درصد از بروموفنول آبی به 100 ml از محلول اضافه گردید. محلول حاصل با اسید نیتریک 0.05 مولار خنثی شد. به محلول حاصل یک قطره از محلول 0.1 درصد از مالاشیت گرین و 10 قطره از محلول 0.5 درصد دی فنیل کاربازون اضافه گردید و محلول نهایی با محلول 0.1 نرمال نیترات جیوه تیترا شد تا تغییر رنگ از رنگ سبز به رنگ آبی متمایل به بنفش حاصل گردید. در شکل ۱ رنگ محلول قبل و بعد از تیتراسیون مشاهده می‌شود.



شکل ۱- الف) تصویر محلول قبل از تیتراسیون ب) تصویر محلول بعد از تیتراسیون

۲-۲- پرتودهی نمونه‌ها

در ابتدا جعبه‌های آلومینیومی جهت قرارگیری نمونه‌ها در قلب رآکتور ساخته شد. به‌منظور بررسی دز دریافتی نمونه پشم سنگ پتویی با چگالی 0.055 g/cm^3 ، آخرین قلب رآکتور تحقیقاتی تهران مطابق شکل ۲ با استفاده از کد MCNPX2.7 شبیه سازی شد و دسته‌های سوخت بعنوان چشمه گاما تعریف گردید (نقاط قرمز-رنگ روی دسته‌های سوخت، چشمه گاما تعریف شده در کد محاسباتی را نشان می‌دهد).



شکل ۲. مدلسازی نمونه پشم سنگ (Rockwool) در کنار آخرین قلب ۱۴۰۲ چیدمان شده رآکتور تحقیقاتی تهران.

طیف انرژی پرتوهای گاما ساطع شونده از سوخت‌های مصرفی رآکتور تحقیقاتی تهران در مدت‌زمان‌های مختلف پس از خاموشی رآکتور با استفاده از کد ORIGEN2.1 محاسبه گردید و به‌عنوان ورودی در تعریف چشمه جهت محاسبات دز جذبی نمونه‌های پشم سنگ در کد MCNPX مورد استفاده قرار گرفت. از تالی F8* برای محاسبات دز جذبی نمونه‌ها استفاده شد. در نهایت نمونه‌ها با آهنگ دز ۱ Gy/S و دزهای تجمعی ۲۰۰ KGy و ۲۵۰ KGy توسط اشعه گاما در رآکتور تحقیقاتی تهران پرتودهی شدند.

۳-۲- آزمون ضریب هدایت حرارتی

در این مرحله آزمون تعیین ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها قبل از پرتودهی و بعد از آن در دماهای ۳۸ °C و ۳۵۰ °C مطابق استاندارد ASTM C177 به شرح زیر انجام شد.

نمونه‌ها در ابعاد ۳۰*۳۰ Cm² و با ضخامت مورد نظر بین دو فک دستگاه قرارداده شدند، در پایان خروجی دستگاه مطابق فرمولاسیون استاندارد ASTM C177 ضریب هدایت حرارتی را ثبت نمود.

۳- نتایج

۳-۱- تعیین کلراید

کسر جرمی یون‌های کلر در آب با داشتن مقدار جرم الیاف (X) بر حسب درصد با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید: [۹].

$$X = \frac{(C - C_1) \times K \times 0.0003546 \times A}{M} \quad (2)$$

که در آن C مقدار حجم مصرفی محلول ۰/۰۱ نرمال نیترات جیوه بر حسب میلی‌لیتر در تیتراسیون با آب حاوی الیاف، C₁ مقدار حجم مصرفی محلول ۰/۰۱ نرمال نیترات جیوه در تیتراسیون با آب مقطر بدون الیاف (آزمون کنترل) بر حسب میلی‌لیتر، K فاکتور نرمالیتی، A مقدار جرم الیاف وزن شده با ترازو و M وزن الیاف باشد. نتایج می‌تواند تا مقدار ۰/۰۰۱ اعشار گرد شود.

$$X = \frac{(0.46 - 0.40) \times K \times 0.0003546 \times 0.8765}{0.712 \times 12} = 2.18 \times 10^{-6} \text{ k}$$

با توجه به استفاده از روش محلول سازی استاندارد در رابطه فوق مقدار K را می‌توان با تقریب معادل ۱ در نظر گرفت:

$$X = 2.18 \times 10^{-6} \%$$

با توجه به استاندارد TU 5761-2-04001485-93 که معیار پذیرش را ماکزیمم ۰/۰۳ درصد اعلام کرده است، این مقدار کلراید مورد پذیرش خواهد بود.

۳-۲- ضریب هدایت حرارتی

نتایج آزمون ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها مطابق با جدول ۲ ارائه شده است:

جدول ۲. نتایج آزمون ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها

ردیف	کد نمونه	دمای آزمون (°C)	میانگین ضریب هدایت حرارتی (W/m.K)	درصد تغییر ضریب هدایت حرارتی بعد از پرتودهی (%)	معیار پذیرش مقاومت در برابر تشعشع (%) max
۱	مرجع (پرتو ندیده)	۳۸	۰.۱۶/۰	-	-
۲	تجمعی ۲۰۰ کیلوگری	۳۵۰	۰.۸۳۵/۰	-	-
۳	پرتودیده با دز	۳۸	۰.۱۵/۰	۲۵/۶-	۲۵
۴	تجمعی ۲۵۰ کیلوگری	۳۵۰	۰.۸۴۵/۰	۱۹/۱	۲۵
۵	پرتودیده با دز	۳۸	۰.۱۷/۰	۲۵/۶	۲۵
۶	تجمعی ۲۵۰ کیلوگری	۳۵۰	۰.۸۶/۰	۳	۲۵

همان‌گونه که مشاهده می‌گردد تغییرات قابل توجهی در ضریب هدایت حرارتی نمونه‌های پرتودیده مشاهده نمی‌شود. به‌منظور تعیین مقاومت در برابر تشعشع عایق‌های حرارتی، باید میزان تغییرات یک آزمون کمی پیش‌و پس از پرتودهی بررسی شود. بر اساس استاندارد [10] GOST 25645.331-91 در مورد ویژگی ضریب هدایت حرارتی، میزان تغییرات باید کمتر از ۲۵٪ باشد (یعنی ضریب هدایت حرارتی نمونه‌های پرتودیده بیش از ۲۵٪ افزایش نیابد) (بر اساس رابطه ۳). [10]

$$= \frac{N - N_0}{N_0} \quad (3)$$

N_0 : ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها قبل از پرتو دهی

N : ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها بعد از پرتو دهی

که باتوجه به نتایج حاصل، این نمونه عایق‌های حرارتی مقاوم به تشعشع هستند.

با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود در دز تجمعی 200 KGy میزان تغییر ضریب هدایت حرارتی $6/25$ درصد در دمای 38 درجه سانتی‌گراد کاهش یافت در صورتی که در دمای 350°C درجه میزان تغییرات برابر $1/19$ درصد تغییر نشان داد که میزان این تغییر بسیار کم می‌باشد. در دز تجمعی 250 KGy میزان تغییرات در دماهای 38 و 350°C به ترتیب $6/25$ و 3 درصد است که با توجه به معیار پذیرش تغییر کمی محسوب می‌شود.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

تغییرات قابل توجهی در میزان ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها بعد از پرتودهی مشاهده نشد و طبق نتایج حاصل براساس استاندارد GOST 25645.331-91 این عایق‌ها مقاوم در برابر تشعشع هستند.

میزان کلراید محلول در آب نمونه‌ها بر اساس استاندارد TU 5761-2-04001485-93 اندازه‌گیری شد که مقادیر به‌دست‌آمده بر طبق استاندارد مزبور مورد پذیرش بودند.

با استفاده از نتایج به دست آمده از این پژوهش و همچنین انجام سایر آزمون‌های تکمیلی جهت بررسی خواص عایق‌های حرارتی مورد استفاده در نیروگاه‌های هسته‌ای، مانند آزمون میزان قلیائیت ناشی از هیدروکسید سدیم و آزمون‌های مرتبط با نسوز بودن این عایق‌ها، می‌توان عایق‌های مزبور را برای مناسب بودن جهت استفاده در نیروگاه‌های هسته‌ای مطالعه و معرفی کرد و بدین ترتیب به استفاده از محصولات بومی کشور در صنعت هسته‌ای به خصوص نیروگاه‌های هسته‌ای کمک کرد.

۵- مراجع

- [۱] Tirola, M. (۲۰۱۹). External insulation of nuclear reactor pressure vessel to mitigate pressurized thermal shock.
- [۲] DEBARBERIS, L., & SEVINI, F. (۲۰۰۹). Integrity of Reactor Pressure Vessels in Nuclear Power Plants: Assessment of Irradiation Embrittlement Effects in Reactor Pressure Vessel Steels.
- [۳] FILE, C. (۱۹۷۰). NUCLEAR AND SPACE RADIATION EFFECTS ON MATERIALS.
- [۴] The Ceramic Society of Japan. (۲۰۱۲). Advanced Ceramic Technologies & Products. Springer Science & Business Media.
- [۵] Anish, M., Arunkumar, T., Jayaprabakar, J., Al Obaid, S., Alfarraraj, S., Raj, M. M., & Belay, A. (۲۰۲۲). [Retracted] Thermal Conductivity of Thermally Insulated Concretes in a Nuclear Safety Vessel of Reactor Vault: Experimental Interpretation. Advances in Materials Science and Engineering, ۲۰۲۲(۱), ۴۴۹۳۹۱۰.
- [۶] Zorla, E., Ipbüker, C., Biland, A., Kiisk, M., Kovaljov, S., Tkaczyk, A. H., & Gulik, V. (۲۰۱۷). Radiation shielding properties of high performance concrete reinforced with basalt fibers infused with natural and enriched boron. Nuclear engineering and Design, ۳۱۳, ۳۰۶-۳۱۸.
- [۷] Kukkonen, I. T., Jokinen, J., & Seipold, U. (۱۹۹۹). Temperature and pressure dependencies of thermal transport properties of rocks: implications for uncertainties in

thermal lithosphere models and new laboratory measurements of high-grade rocks in the central Fennoscandian shield. *Surveys in Geophysics*, ۲۰, ۳۳-۵۹.

- [۸] B. Ding, L. Zhang, and J. Liu, "Study on Shielding and Radiation Resistance of Basalt Fiber to Gamma Ray," *Materials (Basel)*, vol. ۱۵, no. ۷, ۲۰۲۲, doi: ۱۰.۳۳۹۰/ma۱۵۰۷۲۵۲۲.
- [۹] TU ۵۷۶۱-۲-۰.۴۰.۰۱۴۸۵-۹۳
- [۱۰] GOST ۲۵۶۴۵,۳۳۱-۹۱ "Polymeric materials. Requirements for radiation resistance estimation"

تکنیک بذریاشی در سنتز سوخت هسته‌ای - مطالعه موردی: توریم اکسید (کد مقاله : ۱۱۴۰)

باقری، نرگس^۱ - نصرتی‌نیا، فریال^{۱*} - ضحاک‌فر، فاضل^{۲*} - یوسفی، طاهر^۲

۱. دانشکده مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران.

چکیده:

این مقاله به بررسی دقیق فرآیند تولید توریم اکسید از طریق رسوب‌گذاری اگزالات توریم می‌پردازد و به نقش تکنیک بذریاشی در شکل‌گیری ویژگی‌های محصول نهایی تمرکز دارد. آزمایش‌ها نشان دادند که بذریاشی تأثیرات قابل توجهی بر اندازه و ویژگی‌های فیزیکی ذرات دارد. به‌طور خاص، استفاده از این تکنیک منجر به افزایش اندازه ذرات، کاهش سطح ویژه و افزایش آگلومراسیون در محصول نهایی شد. این تغییرات می‌توانند تأثیر مستقیم بر خواص کاربردی توریم اکسید داشته باشند، چرا که اندازه و سطح ویژه ذرات نقش مهمی در رفتار شیمیایی و فیزیکی مواد ایفا می‌کنند. علاوه بر این، نتایج نشان داد که مشخصات بلورینی در این فرآیند تغییر چندانی نداشته و این ویژگی از ثبات ساختاری ذرات در شرایط مختلف حکایت دارد. به‌منظور مشخصه‌یابی محصولات، از آنالیزهای SEM، XRD و BET استفاده شده است که اطلاعات دقیقی در رابطه با ساختار بلوری، مورفولوژی و سطح ویژه ذرات ارائه می‌دهند. نتایج به‌دست‌آمده می‌تواند به بهینه‌سازی فرآیندهای تولید سوخت‌های هسته‌ای کمک کند و درک بهتری از رفتار و خواص توریم اکسید فراهم آورد.

کلمات کلیدی: چرخه سوخت هسته‌ای؛ پودر توریم اکسید؛ اگزالات؛ بذریاشی؛ مشخصه‌یابی.

Seeding Technique in Nuclear Fuel Synthesis - Case Study: Thorium Oxide

Narges Bagheri^۱, Ferial Nosratinia^{۱*}, Fazel Zahakifar^{۲*}, Taher Yousefi^۲

۱. Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

۲. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran- Iran.

Abstract

This paper examines the thorium oxide production process by thorium oxalate precipitation and focuses on the role of the seeding technique in shaping the properties of the final product. Experiments showed that seeding has significant effects on the size and physical properties of the particles. In particular, the use of this technique led to an increase in particle size, a decrease in specific surface area, and increased agglomeration in the final product. These changes can have a direct impact on the functional properties of thorium oxide, since the size and specific surface area of the particles play an important role in the chemical and physical behavior of the materials. In addition, the results showed that the crystallinity characteristics did not change

much in this process, indicating the structural stability of the particles under different conditions. In order to characterize the products, XRD, SEM, and BET analyses were used, which provide detailed information regarding the crystal structure, morphology, and specific surface area of the particles. The results obtained can help optimize nuclear fuel production processes and provide a better understanding of the behavior and properties of thorium oxide.

Keywords: Nuclear fuel cycle; Thorium oxide powder; Oxalate; Seeding; Characterization.

۱- مقدمه

توریم یک عنصر رادیواکتیو با ویژگی‌های منحصر به فرد است که به عنوان سوخت هسته‌ای می‌تواند نقش مؤثری در تولید انرژی ایفا کند. این ماده به دلیل دسترس‌پذیری بالا، تولید ضایعات کم و قابلیت تبدیل به اورانیم-۲۳۳، در مقایسه با سوخت‌های هسته‌ای سنتی نظیر اورانیم، دارای مزایای قابل توجهی است. به ویژه در شرایطی که نگرانی‌ها در مورد حفظ محیط زیست و ایمنی انرژی هسته‌ای روز به روز افزایش می‌یابد، استفاده از توریم به عنوان سوخت هسته‌ای در کلاس جدیدی از نیروگاه‌ها مورد توجه قرار گرفته است. [۱-۳]

رسوب‌گذاری توریم اگزالات یکی از روش‌های مؤثر برای سنتز توریم اکسید است. در این روش، اگزالیک اسید به عنوان پیش‌ساز شیمیایی برای رسوب‌گذاری توریم از محلول‌های آبی استفاده می‌شود. این فرایند شامل مراحل زیر است: [۴, ۵]
تهیه محلول‌های اگزالیک اسید و توریم: در ابتدا، محلول‌های اگزالیک اسید و توریم نیترات آماده می‌شوند.
ترکیب و رسوب‌گذاری: با افزودن اگزالیک اسید به محلول توریم، رسوب توریم اگزالات تشکیل می‌شود. این رسوب تحت تأثیر عواملی نظیر pH و دما قرار دارد و می‌توان خواص آن را کنترل نمود.
تجزیه حرارتی: رسوب به‌دست‌آمده حرارت داده می‌شود تا توریم اگزالات به توریم اکسید تبدیل شود.

۱-۱- تکنیک بذریابی

تکنیک بذریابی به عنوان یک روش نوین در بهبود فرایند تولید اکسیدها، امروزه مورد توجه قرار گرفته است. این روش شامل افزودن نانوذرات به واکنش‌های شیمیایی جهت تحریک تشکیل ساختارهای کریستالی می‌باشد. در این روش نانوذرات اولیه به عنوان بذرها، به محلول واکنش‌زا اضافه می‌شوند. این نانوذرات اولیه می‌توانند به عنوان هسته‌های کریستالی عمل کنند و فرایند رشد نانوذرات جدید را تسهیل نمایند. بذرها می‌توانند به شکل کنترل‌شده‌ای اندازه و توزیع اندازه نانوذرات نهایی را تحت تأثیر قرار دهند [۶, ۷]. تکنیک بذریابی می‌تواند تأثیرات مثبت و منفی متعددی داشته باشد. در زیر به برخی از این تأثیرات اشاره می‌شود:

تأثیرات مثبت:

- بهبود اندازه ذرات: با افزودن بذرها، می‌توان اندازه ذرات نهایی محصول را کنترل کرد و از نانوذرات با اندازه‌ی یکنواخت‌تر و خواص بهتری به دست آورد.
- افزایش پایداری فاز: استفاده از بذرها می‌تواند به پایداری فاز کمک کند و موجب کاهش تمایل به تشکیل فازهای ناخواسته یا ناخالصی‌ها شود.

- کاهش زمان رسوب: به دلیل وجود بذر، می‌توان فرآیند رسوب را تسریع کرد و در نتیجه زمان کلی سنتز را کاهش داد.
- افزایش خلوص محصول نهایی: بذر ممکن است به جذب و حذف ناخالصی‌ها کمک کند، که می‌تواند منجر به تولید محصول خالص‌تری شود [۶-۹].
- تأثیرات منفی:
- تراکم بیش از حد: اگر مقدار بذر به درستی کنترل نشود، ممکن است منجر به تجمع ذرات و در نتیجه آگلومره‌های متراکم و نامطلوب شود.
- افزایش هزینه‌ها: اگر بذر یا ماده مورد نیاز برای بذریابی گران باشد، می‌تواند هزینه‌های تولید محصول نهایی را افزایش دهد.
- تأثیر بر خواص نهایی: بسته به نوع و مقدار بذر استفاده شده، ممکن است که خواص نهایی محصول (مانند کریستالیت‌ها یا ویژگی‌های الکتریکی) تحت تأثیر قرار گیرند.
- امکان ایجاد ناهمگنی: در برخی موارد، توزیع غیر یکنواخت بذر می‌تواند منجر به پراکندگی خواص در میان ذرات حاصل شود [۱۰].

۲- روش کار

جهت بررسی اثر روش بذریابی، توریم نیترات با توریم اگزالات (به مقدار ۰.۱٪ وزنی) مخلوط شده و با نیتریک اسید ۱/۵ مولار به غلظت ۱۵۰ g/L رسیده و در دمای ۱۰ °C توسط اگزالیک اسید ۰/۸ مولار رسوب داده شد. پس از ۱۵ دقیقه هم خوردن توسط همزن مغناطیسی، صاف شده و به‌منظور دی‌آگلومراسیون با ۴۰ cc آب مقطر مخلوط شده و در همزن اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. دوغاب حاصل مجدداً صاف شده و در آون ۵۵ °C به مدت یک‌شب خشک شد. سپس در کوره ۷۰۰ °C به مدت ۴ h کلسینه شد. پودر حاصل جهت مشخصه‌یابی و مقایسه با حالت بدون بذریابی آنالیز شد.

۲-۱- مشخصه‌یابی

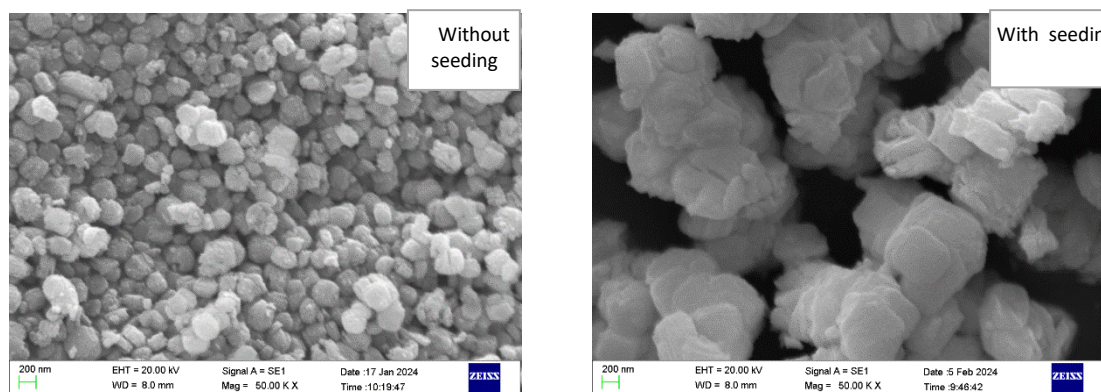
جهت شناسایی و بررسی ساختار پودر، الگوهای XRD بر روی دستگاه پراش سنج STOE STADI MP انجام شد. تعیین سطح ویژه، اندازه و درصد تخلخل پودر بوسیله‌ی آنالیز تخلخل‌سنجی پودر (BET یا BJH) توسط دستگاه Nova ۲۲۰۰، محصول شرکت Quantachrome Instruments انجام شد. آنالیز تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی (SEM) و آنالیز عنصری (EDX) جهت تعیین ابعاد، بررسی مورفولوژی پودر و همچنین ترکیب درصدهای مواد، از دستگاه ZEISS EVO ۱۸ استفاده شد. پوششی از طلا با دستگاه (Ion-Coater (KIC-IA, COXEM روی نمونه‌های آماده شده، نشانده شد و سپس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه نگار میکروسکوپ الکترونی (ZEISS EVO) بررسی شدند.

۳- نتایج

نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتوایکس، تشکیل توریم دی‌اکسید را در هر دو حالت تأیید کرد (شکل ۱). تصاویر آنالیز

میکروسکوپ الکترونی در شکل ۲ نمایش داده شده است. مشاهده می‌گردد که انجام تکنیک بذریاشی سبب بزرگ شدن ذرات تا حدود ۳ برابر، شکسته و نازک شدن و افزایش آگلومراسیون ذرات شده است.

شکل ۱: اثر تکنیک بذریاشی بر الگوی پراش پرتوایکس پودر توریم اکسید

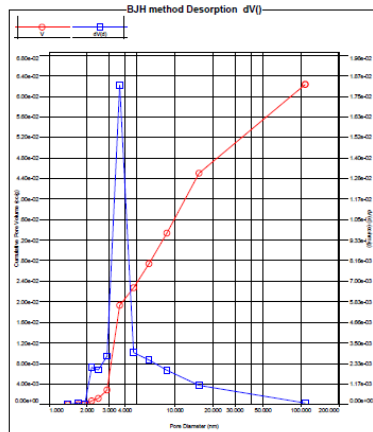


شکل ۲: تأثیر تکنیک بذریاشی بر تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر اکسید توریم

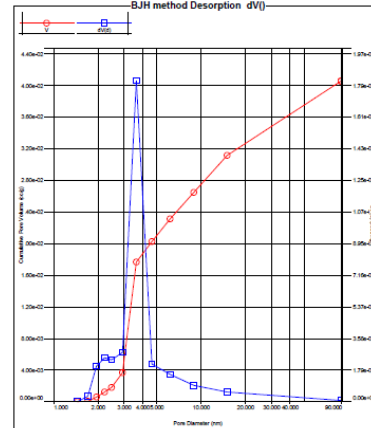
نتایج آنالیز تخلخل‌سنجی در شکل ۳ و جدول ۱ نمایش داده شده است. سطح ویژه در اثر بذریاشی از مقدار m^2/g ۳۴۸ به m^2/g ۲۸ کاهش یافته است. حجم حفرات نیز حدود ۳۰٪ کاهش یافته است. قطر حفرات در هردو پودر ثابت و برابر 63 nm است. هر دو محصول دارای تخلخل‌هایی در ناحیه مزوپور هستند.

به‌طورکل بذریاشی اثر مطلوبی بر ساختار ذرات نگذاشته است. دلیل این پدیده این است که بذریاشی همیشه منجر به نتایج مطلوب نبوده و در مواردی نتیجه دلخواه قابل دستیابی نیست. بذریاشی می‌تواند به‌عنوان یک بستر برای آگلومره شدن مولکول‌ها عمل کند و باعث می‌شود که این فرآیند به نتیجه مطلوب منجر نگردد.

بدون بذریاشی



همراه با بذریاشی



شکل ۳: تأثیر تکنیک بذریاشی بر نمودارهای واجذب روش BJH آنالیز تخلخل سنجی پودر توریم اکسید

جدول ۱: تأثیر بذریاشی بر خواص توریم اکسید

نوع سنتز	متوسط اندازه ذرات (μm)	متوسط ضخامت ذرات (μm)	ساختار ذرات	سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفرات (cc/g)	قطر حفرات (nm)
بدون بذریاشی	۲۵/۰	۱۲۵/۰	کروی	۸/۳۴	۰۶۲/۰	۶۳/۳
همراه با بذریاشی	۸/۰	۳/۰	صفحه‌ای	۶/۲۸	۰۴۱/۰	۶۳/۳

دلایل عدم موفقیت تکنیک بذریاشی در بهبود رسوب‌گیری و ویژگی‌های ساختاری توریم اکسید (ThO_2) می‌تواند شامل عوامل زیر باشد:

در فرآیند بذریاشی، احتمال تشکیل فازهای مختلف یا ناپایدار افزایش می‌یابد. این ناپایداری‌ها می‌توانند بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ذرات تأثیر منفی بگذارند و منجر به کاهش یکنواختی و کیفیت نانوساختارها شوند.

در برخی موارد، تکنیک بذریاشی می‌تواند به افزایش اندازه ذرات منجر شود، زیرا ذرات کوچکتر ممکن است در فرآیند رسوب‌گیری به هم متصل شوند و حجم بزرگتری را تشکیل دهند که به شکل نادرست و ساختاری نامناسب باشد.

اگر بذرها به‌طور یکنواخت در محلول توزیع نشوند، نواحی غیر همگن در فرآیند رسوب‌گیری ایجاد می‌شود که می‌تواند منجر به تشکیل ذرات ناهموار و با ساختار غیر یکنواخت شود.

به‌طور کلی، در حالی که بذریاشی می‌تواند فرصتی برای بهبود ویژگی‌های نانوذرات فراهم کند، چالش‌هایی در ریزش و ناپایداری ذرات، توزیع ناهمگن، و کاهش یکنواختی می‌تواند منجر به نتایج نامطلوب شود.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

تکنیک بذریاشی، با اینکه به عنوان یک ابزار مفید در فرایند سنتز مواد شناخته می‌شود، می‌تواند تأثیرات منفی غیرقابل انکاری بر تولید توریم اکسید به عنوان سوخت هسته‌ای در روش رسوب‌گذاری اگزالات توریم داشته باشد. کاهش سطح ویژه، افزایش ۳ برابری اندازه ذرات، افزایش آگلومراسیون و توزیع غیر یکنواخت ذرات، نشان‌دهنده این واقعیت هستند که برای بهبود کیفیت و کارایی سوخت هسته‌ای، لازم است تکنیک‌های به کار گرفته شده به دقت مورد بررسی و تحلیل قرار گیرند. لذا نیاز به پژوهش‌های بیشتر در زمینه بهینه‌سازی روش‌های سنتز و همچنین توسعه شیوه‌های نوین و کم ریسک از اهمیت بالایی برخوردار است تا بتوان به تولید سوخت‌های هسته‌ای با کیفیت بالا و پایداری بیشتر دست یافت.

۵- مراجع

- [۱] S. Banerjee, R. Sinha, and S. Kailas, "Thorium utilization for sustainable supply of nuclear energy," in *Journal of Physics: Conference Series*, ۲۰۱۱, vol. ۳۱۲, no. ۶: IOP Publishing.
- [۲] J. S. Alexander, G. W. Edwards, B. P. Bromley, and K. Lane, "The effects of typical thorium impurities on thorium-based nuclear fuels," *CNL Nuclear Review*, vol. ۹, no. ۱, pp. ۲۷-۳۸, ۲۰۲۰.
- [۳] Z. Dai, "Thorium molten salt reactor nuclear energy system (TMSR)," in *Molten salt reactors and thorium energy*: Elsevier, ۲۰۱۷, pp. ۵۳۱-۵۴۰.
- [۴] A. Alemayehu, A. Zakharanka, and V. Tyrpekl, "Homogeneous Precipitation of Lanthanide Oxalates," *ACS omega*, vol. ۷, no. ۱۴, pp. ۱۲۲۸۸-۱۲۲۹۵, ۲۰۲۲.
- [۵] M. Kanno, S. Kokubo, and H. Furuya, "Preparation of thorium-uranium mixed oxide pellets," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. ۱۹, no. ۱۱, pp. ۹۵۶-۹۵۸, ۱۹۸۲.
- [۶] T. Bergfors, "Succeeding with seeding: some practical advice," *Evolving Methods for Macromolecular Crystallography*, vol. ۲۴۵, pp. ۱-۱۰, ۲۰۰۷.
- [۷] C. M. Kim, S. R. Kim, and J. H. Ahn, "Development of auto-seeding system using image processing technology in the sapphire crystal growth process via the Kyropoulos method," *Applied Sciences*, vol. ۷, no. ۴, p. ۳۷۱, ۲۰۱۷.
- [۸] X. Ni and A. Liao, "Effects of mixing, seeding, material of baffles and final temperature on solution crystallization of l-glutamic acid in an oscillatory baffled crystallizer," *Chemical Engineering Journal*, vol. ۱۵۶, no. ۱, pp. ۲۲۶-۲۳۳, ۲۰۱۰.
- [۹] L. Codan, E. Sirota, and A. Cote, "Improving the filterability of particles by healing the seed particles," *Organic Process Research & Development*, vol. ۲۲, no. ۹, pp. ۱۱۳۱-۱۱۴۲, ۲۰۱۸.
- [۱۰] J. W. Mullin, *Crystallization*. Elsevier, ۲۰۰۱.

تأثیر سورفکتانت SDS بر ویژگی‌های رسوبی و ساختاری توریم اکسید حاصل از رسوب اگزالات‌ها (کد مقاله: ۱۱۴۱)

باقری، نرگس^۱ - نصرتی‌نیا، فریال^{۱*} - ضحاک‌فر، فاضل^{۲*} - یوسفی، طاهر^۲

^۱. دانشکده مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

^۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران.

چکیده:

در این مطالعه، تأثیر سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) بر ویژگی‌های رسوبی و ساختاری توریم اکسید (ThO_2) که از طریق روش رسوب اگزالات سنتز می‌شود، مورد بررسی قرار گرفته است. توریم اکسید به دلیل خواص منحصر به فرد خود، نظیر هدایت حرارتی بالا و پایداری شیمیایی، در کاربردهای مختلفی مانند صنایع هسته‌ای و سرامیک‌های پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا، استفاده از SDS به عنوان یک سورفکتانت می‌تواند تأثیرات قابل توجهی بر روی فرآیندهای رسوب‌گذاری و همچنین ویژگی‌های میکروسکوپی ذرات نهایی بگذارد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در حضور این سورفکتانت، اندازه ذرات توریم اکسید تولید شده کاهش می‌یابد. لیکن، با افزایش غلظت سورفکتانت، ناهمگنی در ساختار ذرات افزایش و سطح ویژه ذرات کاهش یافت. به منظور مشخصه‌یابی دقیق محصولات، از آنالیزهای پیشرفته‌ای نظیر XRD، SEM و BET استفاده شده است. این نتایج اهمیت بررسی تأثیر سورفکتانت‌ها در سنتز مواد نانو را روشن می‌سازد و ضرورت مطالعه دقیق‌تر بر روی روش‌های جایگزین و بهینه‌سازی شرایط سنتز را نمایان می‌کند.

کلمات کلیدی: توریم اکسید؛ چرخه سوخت هسته‌ای؛ سورفکتانت آنیونی؛ SDS؛ رسوب اگزالات‌ها.

The effect of SDS surfactant on the precipitation and structural properties of thorium oxide derived from oxalates

Narges Bagheri^۱, Ferial Nosratinia^{۱*}, Fazel Zahakifar^{۲*}, Taher Yousefi^۲

^۱. Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^۲. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran- Iran.

Abstract

In this study, the effect of the surfactant sodium deoxydecyl sulfate (SDS) on the deposition and structural properties of thorium oxide (ThO_2) synthesized using the oxalate precipitation

method was investigated. Thorium oxide has attracted attention in various applications for various applications, including nuclear industries and advanced ceramics, due to its unique properties, such as high thermal conductivity and chemical stability. Therefore, the use of SDS as a surfactant can have significant effects on the precipitation processes as well as the microscopic properties of the final particles. The results indicate that in the presence of this surfactant, the size of the produced thorium oxide particles decreases. However, with increasing surfactant concentration, the heterogeneity in the particle structure increased and the specific surface area of the particles decreased. Advanced analyses such as XRD, SEM, and BET were used to accurately characterize the products. These results highlight the importance of investigating the effect of surfactants in the synthesis of nanomaterials and highlight the need for more detailed studies on alternative methods and optimization of synthesis conditions.

Keywords: Thorium oxide; nuclear fuel cycle; anionic surfactant, SDS; oxalate precipitation.

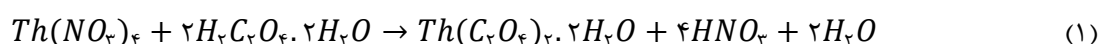
۱- مقدمه

سنتر توریم اکسید (ThO_2) در صنایع هسته‌ای به دلیل خواص ویژه‌ای که دارد، از اهمیت بالایی برخوردار است [۱]. این ماده به عنوان یک سوخت هسته‌ای مبتنی بر توریم، دارای مزایایی چون پایداری حرارتی بالا و مقاومت در برابر دماهای شدید است که امکان استفاده در راکتورهای هسته‌ای نسل آینده را فراهم می‌آورد [۲]. همچنین، توریم اکسید به دلیل تولید کمتر پسماندهای پرتوزا در مقایسه با سوخت‌های اورانیومی، به عنوان یک انتخاب پایدار و ایمن‌تر شناخته می‌شود [۳]. به علاوه، با توجه به وفور معادن توریم در بسیاری از کشورها، استفاده از این ماده می‌تواند به تقویت استقلال انرژی و کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی کمک کند [۴، ۵].

توریم نیز مانند اورانیم برای استفاده در راکتورهای هسته‌ای به حالت اکسید درآمده و سپس تبدیل به قرص می‌شود و در نهایت در مجتمع‌های سوخت مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۶]. عمده روش‌های تبدیل توریم نیترات (به عنوان ماده اولیه اصلی) به پودر توریا (ThO_2) شامل روش تجزیه حرارتی رسوب اگزالات [۷]، تشکیل و پودر کردن سل-ژل‌های خشک شده [۸] و [۹]، تجزیه حرارتی رسوب هیدروکسید [۱۰] و تجزیه حرارتی محلول نیترات در بستر سیال [۱۱] هستند [۱۲]. از این پنج روش، تنها فرآیند رسوب اگزالات به علت مزایای آن از جمله راندمان بالای رسوب‌دهی، فیلتراسیون و شستشوی آسان رسوب، بلورینه بودن محصول نهایی، تعداد مراحل محدود و عدم نیاز به تجهیزات و عملیات پیچیده و هزینه‌بر و امکان کنترل دقیق ویژگی‌های اکسید نهایی از طریق بهینه‌سازی شرایط رسوب و عملیات حرارتی، به‌طور گسترده برای تولید ThO_2 استفاده شده است.

در این فرآیند توریم اگزالات با اضافه نمودن اگزالیک اسید به محلول حاوی توریم طی واکنش زیر رسوب‌گیری می‌شود

[۷]:



توریم اگزالات به‌دست آمده توسط تجزیه حرارتی به توریم اکسید تبدیل می‌شود. اگرچه اکسید توریم ماده‌ای مقاوم است اما خواصی نظیر دانسیته، فعالیت کاتالیستی و شیمیایی آن و مهم‌ترین ویژگی یعنی اندازه ذرات آن به شرایط تشکیل این



ترکیب یعنی واحد رسوب‌گیری وابسته است [۱۳]. در سالهای اخیر، اثر سورفکتانت یا ماده فعال سطحی نیز برای به‌دست آوردن ساختار مناسب، اندازه ذرات ریزتر مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۱۴].

سورفکتانت‌ها مواد شیمیایی هستند که می‌توانند خصائص سطحی بین دو فاز (مانند فاز مایع و فاز جامد) را تغییر دهند. سورفکتانت SDS^{۴۸} یکی از سورفکتانت‌های یونی است که در صنایع مختلف، از جمله در فرآیندهای شیمیایی و سنتزی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از SDS می‌تواند به طور قابل توجهی در فرآیند رسوب‌دهی تأثیر بگذارد. SDS به دلیل خاصیت آنیونی خود با یون‌های موجود در محلول واکنش داده و بر روی شکل‌گیری و رفتار رسوب اثر می‌گذارد. حضور SDS ممکن است باعث تغییر در ساختار و اندازه ذرات رسوب شود که به نوبه خود می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رسوب تأثیر بگذارد [۱۵-۱۷].

در تحقیقات گذشته تأثیر سورفکتانت‌ها (به خصوص سورفکتانت‌های یونی) در فرآیند سنتز توریم اکسید چندان مورد بررسی قرار نگرفته است، در حالی که در مورد سنتز فلزات دیگر، به‌طور مثال اکسید منیزیم، تحقیقات گسترده‌ای انجام شده و نتایج مثبتی به‌دست آمده است [۳، ۴]. تحقیق ما تلاش می‌کند تا نقش سورفکتانت‌های یونی، به‌ویژه SDS، در سنتز توریم اکسید را بررسی کند. به عبارتی، ما به دنبال شناسایی چالش‌ها و بررسی تأثیرات مثبت و منفی این مواد هستیم تا بتوانیم پایه‌ای برای تحقیقات بیشتر ایجاد کنیم.

۲- روش کار

به‌منظور بررسی تأثیر استفاده از سورفکتانت بر پودر توریم اکسید، سورفکتانت SDS با غلظت ۰.۲۵٪ و ۰.۷۵٪ غلظت بحرانی میسل (CMC) در محلول توریم نیتрат ۱۵۰ g/L حل شدند. سپس رسوب‌دهی با اگزالیک اسید 0.8 M به‌صورت مستقیم صورت گرفت. دوغاب حاصل صاف شده، در آون با دمای 55°C به مدت یک‌شب خشک شد. سپس به مدت ۴ ساعت در 70°C تجزیه حرارتی شد. ضمن آنکه یک نمونه بدون حضور سورفکتانت و در شرایط مشابه جهت مقایسه سنتز شد.

۲-۱- مشخصه‌یابی

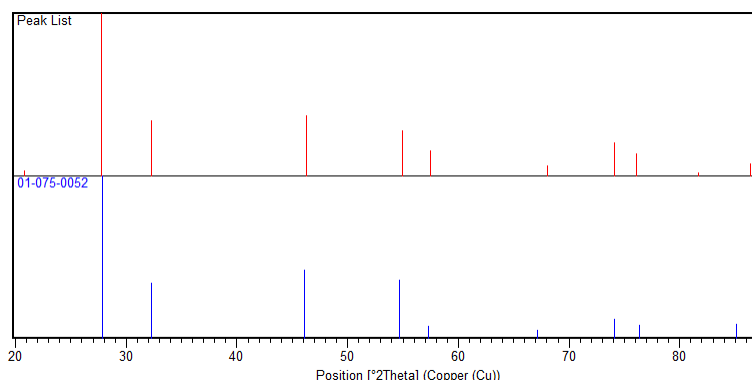
جهت شناسایی و بررسی ساختار پودر، الگوهای XRD بر روی دستگاه پراش سنج STOE STADI MP، انجام شد. تعیین سطح ویژه، اندازه و درصد تخلخل پودر بوسیله‌ی آنالیز تخلخل‌سنجی پودر (BET یا BJH) توسط دستگاه Nova ۲۲۰۰، محصول شرکت Quantachrome Instruments انجام شد. آنالیز تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی (SEM) و آنالیز عنصری (EDX) جهت تعیین ابعاد، بررسی مورفولوژی پودر و همچنین ترکیب درصدی مواد، از دستگاه ZEISS EVO ۱۸ استفاده شد. پوششی از طلا با دستگاه Ion-Coater (KIC-IA, COXEM) روی نمونه‌های آماده شده، نشانده شد و سپس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه نگار میکروسکوپ الکترونی (ZEISS EVO ۱۸ Special Edition) بررسی شدند.

۳- نتایج

نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس و مقایسه با طیف مرجع (کد ۰۰۵۲-۰۱۰۷۵) در شکل ۱ نشان داد که پیک‌های شاخص همگی بر نمونه مرجع منطبق هستند. شکل ۲ تأثیر کاربرد سورفکتانت SDS بر الگوی پراش پرتو ایکس پودر توریم

^{۴۸}) Sodium Dodecyl Sulfate

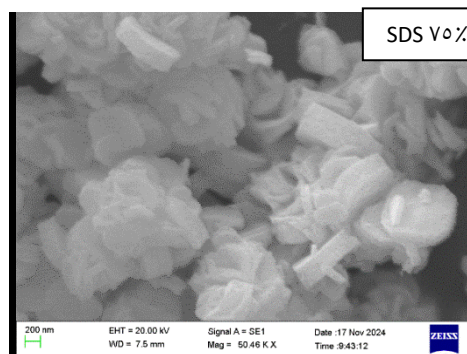
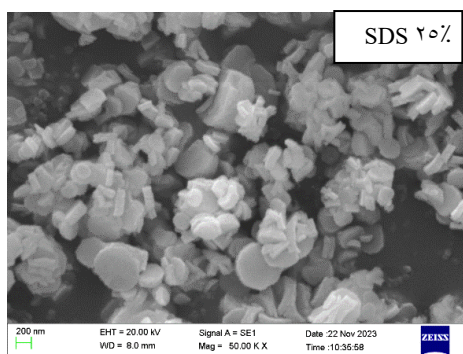
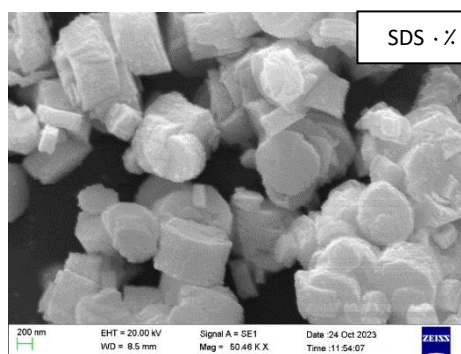
اکسید را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استفاده از SDS منجر به کاهش اندازه پیک‌ها و در نتیجه کاهش اندازه کریستال‌ها و اندازه ذرات می‌شود. به دلیل یونی بودن SDS، پیش‌بینی می‌شود که این ماده به یون‌های توریم متصل شده و مانع از دسترسی کامل آن‌ها به محیط واکنش گردیده است. کاهش کشش سطحی می‌تواند تأثیرات متفاوتی بر هسته‌زایی و رشد بلور داشته باشد. پایین بودن کشش سطحی به هسته‌زایی نامناسب منجر می‌شود، زیرا قابلیت برقراری تعادل در سطح کمتر می‌شود. برای هسته‌زایی، وجود کشش سطحی پایین می‌تواند موجب تسهیل در تشکیل هسته‌های جدید شود، چراکه جابه‌جایی مولکول‌ها در سطح راحت‌تر خواهد بود. به همین دلیل اندازه ذرات کاهش پیدا می‌کند. با این حال، در مرحله رشد بلور، کاهش در کشش سطحی باعث می‌شود که ذرات نتوانند به راحتی به یکدیگر بچسبند و به تشکیل بلورهای بزرگ‌تر کمک کنند. این امر به ویژه در مراحل اولیه رسوب‌گیری و تعادل بین اسمز و تعادل سطحی مهم است. کاهش در نرخ تشکیل بلور، در نهایت منجر به تولید ذرات کوچک‌تر و غیر یکنواخت‌تری می‌شود [۱۵]. بنابراین، نداشتن کشش سطحی به معنای افزایش هسته‌زایی و در عین حال کاهش کیفیت و یکنواختی بلورهای حاصل شده است. به این ترتیب، این دو فرآیند ممکن است به‌طور همزمان تحت تأثیر قرار بگیرند.



شکل ۱: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پایه با نمونه مرجع

نتایج SEM این مسئله را تأیید می‌کند. تصاویر SEM پودرهای سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت SDS، متوسط اندازه ذرات کاهش می‌یابد. کاهش اندازه ذرات در سوخت هسته‌ای می‌تواند بهبودهای قابل توجهی در کارایی، ایمنی و کیفیت سوخت هسته‌ای از طریق افزایش سطح تماس در فرایندهای شیمیایی، بهبود حل‌پذیری و واکنش‌پذیری ایجاد کند.

شکل ۲: تأثیر کاربرد سورفکتانت SDS بر الگوی پراش پرتوایکس پودر توریم اکسید



شکل ۳: تأثیر کاربرد سورفکتانت SDS با غلظت‌های ۰، ۲۵ و ۷۵ درصد غلظت بحرانی میسل بر تصاویر SEM پودر توریم اکسید

نتایج تخلخل‌سنجی نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است. با افزایش غلظت SDS، سطح ویژه ذرات کاهش می‌یابد. این امر احتمالاً به علت کاهش بلورینگی و افزایش آگلومراسیون است. قابل ذکر است که تغییر غلظت سورفکتانت تأثیر چندانی بر حجم و قطر حفرات نداشته و همه آن‌ها در ناحیه مزوپور قرار دارند.

جدول ۱: تأثیر کاربرد سورفکتانت SDS بر خواص پودر توریم اکسید

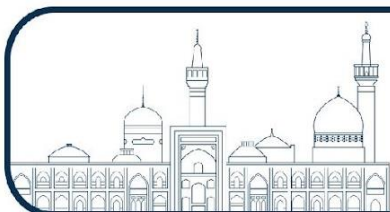
غلظت SDS (CMC%)	متوسط اندازه ذرات (nm)	متوسط ضخامت ذرات (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cc/g)	قطر حفرات (nm)
صفر	۷/۰	۳/۰	۸/۲۱	۰/۳۲/۰	۶۳/۳
۲۵٪	۴/۰	۲/۰	۹/۱۴	۰/۲۸/۰	۶۳/۳
۷۵٪	-	-	۳/۱۰	۰/۲۴/۰	۶۳/۳

۴- بحث و نتیجه‌گیری

تأثیر سورفکتانت SDS بر رسوب توریم اگزالات یک موضوع علمی مهم و پیچیده است که نیاز به پژوهش‌های بیشتری دارد. در حالی که SDS در بسیاری از زمینه‌ها مانند بهبود حل‌پذیری و افزایش اثربخشی فرآیندها استفاده می‌شود، نتایج این پژوهش نشان داد که حضور این سورفکتانت سبب کاهش اندازه و ضخامت ذرات می‌گردد. آگلومراسیون افزایش یافته و حضور سورفکتانت سبب تجمع ذرات می‌گردد. ساختار ذرات نیز نامنظم و همگن می‌گردد. این نتایج اهمیت بررسی تأثیر سورفکتانت‌ها در سنتز مواد نانو را روشن می‌سازد و ضرورت مطالعه دقیق‌تر بر روی روش‌های جایگزین و بهینه‌سازی شرایط سنتز را نمایان می‌کند.

۵- مراجع

- [۱] H. György and S. Czifrus, "Investigation on the potential use of thorium as fuel for the Sodium-cooled Fast Reactor," *Annals of Nuclear Energy*, vol. ۱۰۳, pp. ۲۳۸-۲۵۰, ۲۰۱۷.
- [۲] M. Siddique, A. Iqbal, A. U. Rahman, S. Azam, Z. Zada, and N. Talat, "Mechanical and thermodynamic stability, structural, electronics and magnetic properties of new ternary thorium-phosphide silicides ThSixP^{۱-x}: First-principles investigation and prospects for clean nuclear energy applications," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. ۵۳, no. ۲, pp. ۵۹۲-۶۰۲, ۲۰۲۱.
- [۳] R. K. Jyothi, L. G. T. C. De Melo, R. M. Santos, and H.-S. Yoon, "An overview of thorium as a prospective natural resource for future energy," *Frontiers in Energy Research*, vol. ۱۱, p. ۱۱۳۲۶۱۱, ۲۰۲۳.
- [۴] V. K. Manchanda, "Thorium as an abundant source of nuclear energy and challenges in separation science," *Radiochimica Acta*, vol. ۱۱۱, no. ۴, pp. ۲۴۳-۲۶۳, ۲۰۲۳.
- [۵] J. S. Alexander, G. W. Edwards, B. P. Bromley, and K. Lane, "The effects of typical thorium impurities on thorium-based nuclear fuels," *CNL Nuclear Review*, vol. ۹, no. ۱, pp. ۲۷-۳۸, ۲۰۲۰.
- [۶] S. A. AllahYari, "Experimental investigation and modeling of thorium (IV) extraction process by hollow fiber liquid membrane (HFRLM)," Ph.D, Beheshti, ۲۰۱۶.



- [۷] R. d'Eye and P. Sellman, "The thermal decomposition of thorium oxalate," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. ۱, no. ۱-۲, pp. ۱۴۳-۱۴۸, ۱۹۵۵.
- [۸] B. Kanrar, K. Sanyal, A. Sarkar, and R. V. Pai, "An X-ray fluorescence and machine learning based methodology for the direct non-destructive compositional analysis of (Th ۱- x U x) O ۲ fuel pellets," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. ۳۸, no. ۹, pp. ۱۸۴۱-۱۸۵۰, ۲۰۲۳.
- [۹] Z. Lu *et al.*, "Facile Preparation of Macro-Microporous Thorium Oxide via a Colloidal Sol-Gel Route toward Safe MOX Fuel Fabrication," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. ۱۴, no. ۴۷, pp. ۵۳۱۶۵-۵۳۱۷۳, ۲۰۲۲.
- [۱۰] P. Asplanato *et al.*, "Hydrothermal synthesis of homogenous and size-controlled uranium-thorium oxide micro-particles for nuclear safeguards," *Journal of Nuclear Materials*, vol. ۵۷۳, p. ۱۵۴۱۴۲, ۲۰۲۳.
- [۱۱] S. Mishra, J. Banerjee, and J. P. Panakkal, "Fabrication of Nuclear Fuel Elements," in *Nuclear Fuel Cycle*: Springer, ۲۰۲۳, pp. ۸۱-۱۱۶.
- [۱۲] P. Hart, C. Griffin, K. Hsieh, R. Matthews, and G. White, "ThO ۲-based pellet fuels-their properties, methods of fabrication, and irradiation performance: a critical assessment of the state of the technology and recommendations for further work," ۱۹۷۹.
- [۱۳] V. Tyrpekl, M. Beliš, T. Wangle, J. Vleugels, and M. Verwerft, "Alterations of thorium oxalate morphology by changing elementary precipitation conditions," *Journal of Nuclear Materials*, vol. ۴۹۳, pp. ۲۵۵-۲۶۳, ۲۰۱۷.
- [۱۴] S. J. Darzi and N. Mohseni, "Preparation of ThO₂ as a Structural Analogue for Nuclear Fuel via Surfactant-Templated Sol-Gel Route."
- [۱۵] G. Hanley, "Surfactant sensitised colorimetric reactions in inorganic analysis," Dublin City University, ۱۹۸۸.
- [۱۶] K. S. Al-Thubaiti, Z. Khan, and S. A. Al-Thabaiti, "Effects of CTAB and SDS on the nucleation and growth of MnO₂ and Ag-doped MnO₂ nanoparticles formation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. ۳۵۵, p. ۱۱۸۹۱۰, ۲۰۲۲.
- [۱۷] A. Upadhyaya, E. Acosta, J. Scamehorn, and D. Sabatini, "Adsorption of anionic-cationic surfactant mixtures on metal oxide surfaces," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. ۱۰, pp. ۲۶۹-۲۷۷, ۲۰۰۷.

پوشش دهی زیر کونیوم به منظور استفاده در میله های سوخت هسته ای مقاوم در برابر حوادث (کد مقاله : ۱۱۴۳)

امیر رئیس دانا^۱، داود سهرابی^۱، سولماز جمالی^۱، آمنه کارگریان^۱

^۱ پژوهشکده پلاسما و گداحت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

چکیده:

سوخت مقاوم در برابر حوادث^{۴۹} یا *ATF* نوعی فناوری پیشرفته در طراحی سوخت‌های هسته‌ای است که هدف آن بهبود ایمنی و کارایی نیروگاه‌های هسته‌ای است. این نوع سوخت برای کاهش خطرات مرتبط با حوادث شدید مانند زلزله‌ها، سیل‌ها و یا حوادثی مانند حادثه نیروگاه فوکوشیما، طراحی میشود. زیر کونیوم یکی از مواد کلیدی در ساخت غلاف‌های سوخت هسته‌ای در راکتورهای شکافت هسته‌ای است. در این پژوهش، پوشش دهی کروم بر روی زیر کونیوم با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی انجام شده است که موجب بالا رفتن مقاومت در برابر خوردگی در دماهای بالا میشود. آزمایشها با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی *IR-MPF-100* انجام شده است که دارای ساختار معکوس است و کروم کنده شده از ناحیه سر آند بر روی زیر لایه زیر کونیوم رسوب کرده و یک پوشش با استحکام بالا را موجب میشود. آنالیز *EDX* نمونه‌ها طیف کروم را با دامنه بزرگ نشان میدهد و آنالیز *SEM* تشکیل بالکهای کروم بر روی زیر لایه زیر کونیوم را نشان میدهد.

کلید واژه ها: سوخت مقاوم در برابر حوادث، پوشش دهی کروم بر روی زیر کونیوم، دستگاه پلاسمای کانونی، آنالیز *SEM*، آنالیز *EDX*

Zirconium Coating for Using in Accident Tolerant Fuels Rods

Amir Raeisdana^۱ , Solmaz Jamali^۱ , Ameneh Kargarian^۱

^۱Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research
Institute, Tehran, Iran

Abstract

^{۴۹} Accident-Tolerant Fuel

Accident Tolerant Fuel or ATF is an advanced technology in nuclear fuel design that aims to improve the safety and efficiency of nuclear power plants. This type of fuel is designed to reduce the risks associated with extreme events such as earthquakes, floods, or events such as the Fukushima power plant accident. Zirconium is one of the key materials in the construction of nuclear fuel rods in the nuclear fission reactors. In this research, chromium coating on zirconium was done using a plasma focus device, which increases the corrosion resistance of fuel rods at high temperatures. Experiments have been performed using the IR-MPF-۱۰۰ plasma focus device, which has an inverted structure, and the sputtered chromium from the anode head is deposited on the zirconium substrate and creates a high-strength coating. The EDX analysis of the samples shows the chromium peak with a large range, and the SEM analysis shows the formation of chromium blocks on the zirconium substrate.

Key Words: Accident Tolerant Fuel, Chromium Coating on Zirconium, Plasma Focus Device, SEM Analysis, EDX Analysis

۱- مقدمه:

زیرکونیوم یکی از مواد کلیدی در ساخت غلاف‌های سوخت هسته‌ای در راکتورهای شکافت هسته‌ای است. این ماده به دلیل خواص برجسته‌ای مانند مقاومت در برابر خوردگی، پایداری شیمیایی، و سطح مقطع نوترون پایین، برای استفاده در محیط‌های پرتوزا بسیار ایده‌آل است. پس از حادثه فوکوشیما پژوهشها در خصوص سوخت‌های جایگزین زیرکونیوم آغاز شد. معایب زیرکونیوم عبارتست از: ۱- واکنش با آب در دمای بالا: در دماهای بالا (مانند شرایط بحرانی در راکتور)، زیرکونیوم با آب واکنش داده و هیدروژن تولید می‌کند که می‌تواند به انفجار منجر شود (مانند حادثه فوکوشیما) ۲- محدودیت‌های حرارتی: غلاف‌های زیرکونیومی در دماهای بسیار بالا ناپایدار می‌شوند ۳- بهبود ایمنی: توسعه مواد جدید می‌تواند ایمنی راکتورها را افزایش داده و خطرات ناشی از حوادث را کاهش دهد [۱] [۲] [۳]. پیشنهاد‌های مختلفی در خصوص مواد جایگزین زیرکونیوم ارائه شده است. تحقیقات در زمینه جایگزین‌های زیرکونیوم بر روی موادی متمرکز است که دارای مقاومت بالا در برابر خوردگی، پایداری حرارتی بیشتر و جذب مقطع نوترون پایین باشند. برخی از مهم‌ترین جایگزین‌ها عبارتند از: ۱- سوپرآلیاژهای پایه نیکل^{۵۰} ۲- فولادهای ضد زنگ پیشرفته^{۵۱} ۳- آلیاژهای کبالت-کروم^{۵۲} ۴- سیلیکون کاربید^{۵۳} ۵- مواد سرامیکی پیشرفته اکسیدهای آلومینیوم (Al_2O_3) و اکسیدهای دیگر ۶- آلیاژهای تیتانیوم ۷- مواد بر پایه مولیبدن^{۵۴} ۸- پوشش دهی زیرکونیوم با کروم خالص، نیکل کروم و یا کاربید آلومینیوم کروم [۴] [۵]. ویژگی‌های اصلی میله‌های سوخت مقاوم در برابر حوادث عبارتند از: ۱- پوشش مقاوم‌تر: استفاده از مواد مقاوم‌تر به حرارت و خوردگی، مانند آلیاژهای خاص (مانند سیلیکون-کاربید یا آلیاژهای زیرکونیوم اصلاح‌شده). ۲- کاهش تولید هیدروژن: در صورت از بین رفتن سیستم‌های خنک‌کننده، این نوع سوخت مقدار کمتری هیدروژن تولید می‌کند و خطر انفجار هیدروژنی را کاهش می‌دهد. ۳- پایداری حرارتی بیشتر: این سوخت در دماهای بالاتر نسبت به سوخت‌های سنتی پایدارتر است و زمان بیشتری برای مداخله در شرایط بحرانی فراهم می‌کند. ۴- کاهش انتشار مواد

^{۵۰} Nickel-based Alloys

^{۵۱} Advanced Stainless Steels

^{۵۲} Cobalt-Chromium Alloys

^{۵۳} SiC

^{۵۴} Molybdenum-based Alloys

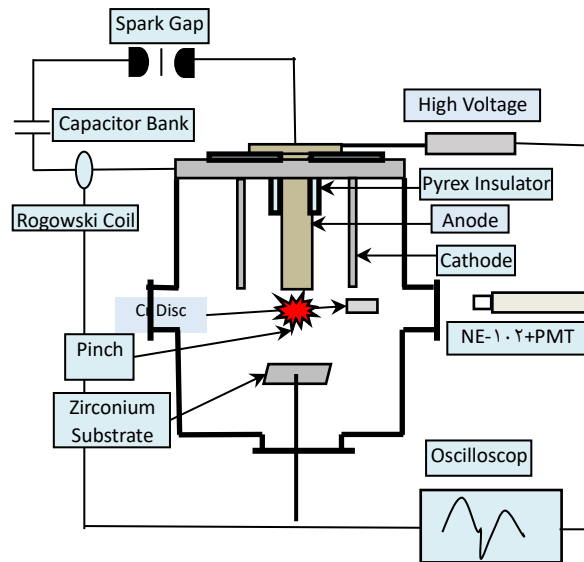
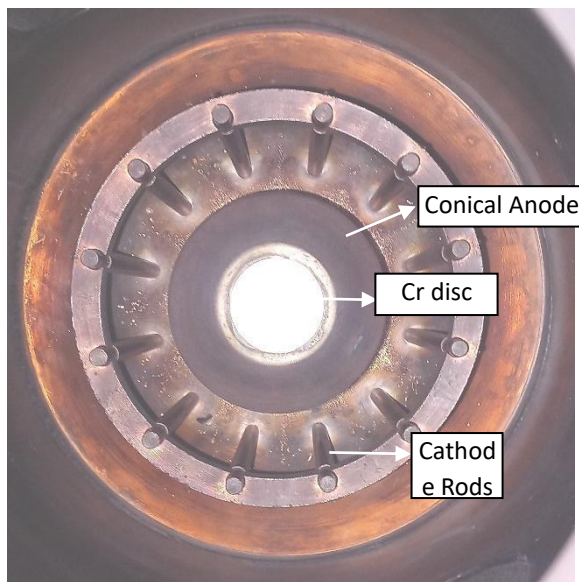


رادیواکتیو : در شرایط بحرانی، این سوخت‌ها تمایل کمتری به آزادسازی مواد رادیواکتیو به محیط دارند [۱] [۲]. در این پژوهش، لایه نشانی کروم بر روی زیرکونیوم با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی انجام شده است. مزایای لایه نشانی با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی عبارتند از: ۱- کیفیت بالا: لایه‌های نازک حاصل از این روش معمولاً دارای کیفیت بالا و چسبندگی خوب به سطح زیرین هستند ۲- کنترل دقیق: با استفاده از تکنیک‌های پلاسمایی، می‌توان کنترل دقیقی بر روی ضخامت و ترکیب شیمیایی لایه‌ها داشت ۳- تنوع مواد: این روش امکان استفاده از مواد مختلف (فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و ...) را فراهم می‌کند. این روش در حقیقت اسپاترینگ کروم سر آند با برخورد الکترونها پر شدت و پرانرژی و رسوب آن بر روی زیرلایه زیرکونیوم است. در حالیکه در روش مگنترون اسپاترینگ، برخورد یون‌هایی مانند یون آرگون موجب کندوپاش و رسوب بر روی زیرلایه میشود. در مقایسه با روش پلازما اسپری، در این روش یکنواختی پوشش بهتر است، چسبندگی لایه به زیرلایه بسیار بیشتر است چون لایه نشانی به صورت اتمی انجام میشود و همچنین دارای ساختار متراکم و همگن است.

۲- چیدمان آزمایشگاهی

دستگاه پلاسمای کانونی IR-MPF-۱۰۰ با بیشینه انرژی ۱۱۵ kJ دارای ساختار معکوس است و آند، کاتد و محفظه خلأ در جهت رو به پایین قرار دارند (شکل ۱). ساختار معکوس موجب میشود ماده کنده شده از سر آند بر روی زیرلایه رسوب کند و یک لایه با استحکام و چسبندگی بالا بر روی زیر لایه تشکیل گردد. در شکل ۱ چیدمان آزمایشگاهی دیده میشود. محفظه خلأ دستگاه تا فشار ۱۰-۲ mbar خلأ میشود و سپس گاز نیتروژن تا فشار ۱ mbar به داخل محفظه تزریق میگردد. خازنها تا ولتاژ ۱۷ kV معادل انرژی ۲۰.۸ kJ شارژ میشوند. با فشردن کلید تریگر، انرژی ذخیره شده در خازنها به آند و کاتد دستگاه منتقل میشود و تخلیه الکتریکی گاز نیتروژن داخل محفظه خلأ را موجب میشود. لایه جریان تشکیل شده ابتدا در جهت محوری و سپس در جهت شعاعی شتاب میگیرد و پلاسمای پینچ در ناحیه سر آند متمرکز میشود. پینچ تشکیل شده در اثر انواع ناپایداریها به سرعت فرو میپاشد و الکترونها به سمت آند شتاب میگیرند و موجب اسپاترینگ ماده سر آند میشوند. یونهای نیتروژن در خلاف جهت الکترونها به سمت تارگت زیرکونیوم شتاب میگیرند و کاشت یون انجام میشود.

کروم دایره‌های شکل به قطر ۵ cm مطابق شکل ۲ در قسمت انتهایی آند نصب شده است. شکل ۲ تصویر پایین به بالا را از آند مخروطی شکل، میله‌های کاتد و کروم نصب شده نشان می‌دهد. نمونه‌های زیرکونیوم در ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ برش داده شده و در فاصله ۳۵ cm تا سر آند بر روی فیدترو نصب میشوند.

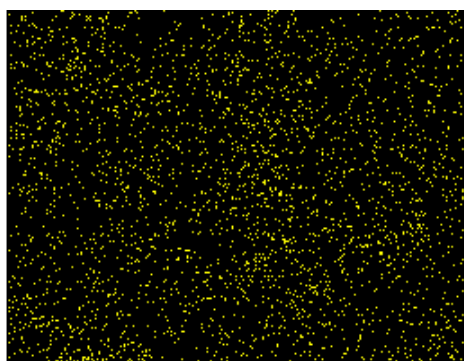


شکل ۱. شماتیک دستگاه پلاسمای کانونی IR-MPF-۱۰۰. نصب کروم در ناحیه سر آند و قرار گیری زیرلایه زیرکونیوم در فاصله ۳۵ cm تا سر آند.

شکل ۲. تصویر پایین به بالا از آند و کاتد. کروم خالص در ناحیه سر آند نصب شده است.

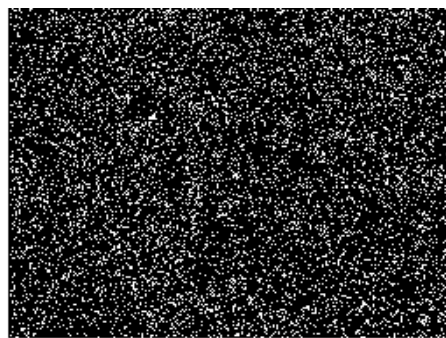
۳- نتایج

پس از فروپاشی پلاسمای پینچ، الکترونهای پرشدت و پراثری به سر آند برخورد کرده و موجب کندوپاش کروم نصب شده در ناحیه سر آند میگردد. کروم کنده شده بر روی زیرلایه زیرکونیوم رسوب کرده و پوشش نازکی از کروم بر روی زیرکونیوم شکل میگیرد. همزمان یونهای نیتروژن (گاز پر شده در داخل محفظه خلأ) در خلاف جهت حرکت الکترونها به سمت زیرلایه زیرکونیوم شتاب میگیرند و کاشت یون انجام میشود. نفوذ یونهای نیتروژن در عمق زیرلایه، موجب استحکام چسبندگی لایه به زیرلایه میگردد. نمونههای زیرکونیوم پس از لایه نشانی کروم و کاشت نیتروژن، تحت آنالیز SEM قرار گرفتند. نتایج آنالیز SEM در شکلهای ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است. شکل ۳ نقشه توزیع کروم، شکل ۴ نقشه توزیع نیتروژن و شکل ۵ نقشه توزیع زیرکونیوم را نشان میدهند. مطابق شکلهای ۳ و ۴، با این روش، لایه نشانی کروم و کاشت نیتروژن با موفقیت انجام شده است. شکل ۶ آنالیز EDX نمونه را نشان میدهد. در آنالیز EDX نمونه، طیف کروم با دامنه بسیار بزرگ (بزرگتر از طیف زیرکونیوم) دیده میشود که نشاندهنده لایه نشانی موفق کروم بر روی زیرکونیوم با این روش است. شکل ۷ تصویر سطح نمونه را با وضوح بالا نشان میدهد. بالکهای سفید رنگی به قطر $0.4\ \mu\text{m}$ تا $1.4\ \mu\text{m}$ بر روی سطح نمونه مشاهده میشوند. برای تعیین جنس بالکها، آنالیز EDX در محل بالک و در نقطهای غیر از بالک انجام شدند و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. جدول ۱ و جدول ۲ درصد وزنی و درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده را به ترتیب برای نقطه بالک و نقطه غیر بالک نشان میدهد. درصد وزنی کروم برای بالک 74.22% و برای غیر بالک 48.84% است بنابراین تجمع بیشتر کروم در بالکها مشاهده میشود. شکل ۸، SEM روی مقطع نمونه را نشان میدهد. در این شکل دو لایه مشاهده میشود که لایه اول مربوط به کروم پوشش دهی شده به ضخامت $37.33\ \mu\text{m}$ و لایه دوم، زیرکونیوم به ضخامت $308.5\ \mu\text{m}$ است.



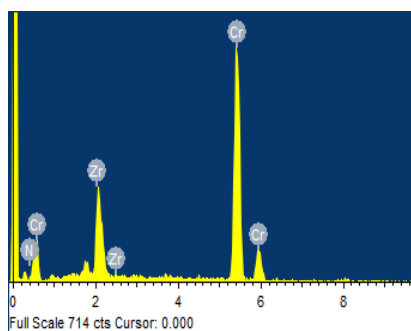
Zr La1

شکل ۵. آنالیز SEM و نقشه توزیع زیرکونیوم بر روی زیرلایه

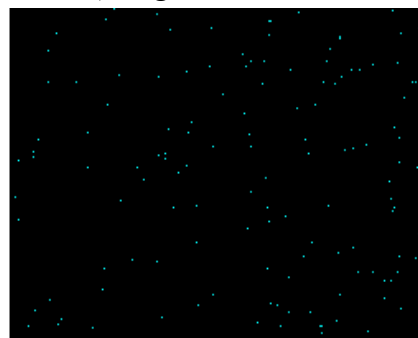


Cr Ka1

شکل ۳. آنالیز SEM و نقشه توزیع کروم بر روی زیرلایه

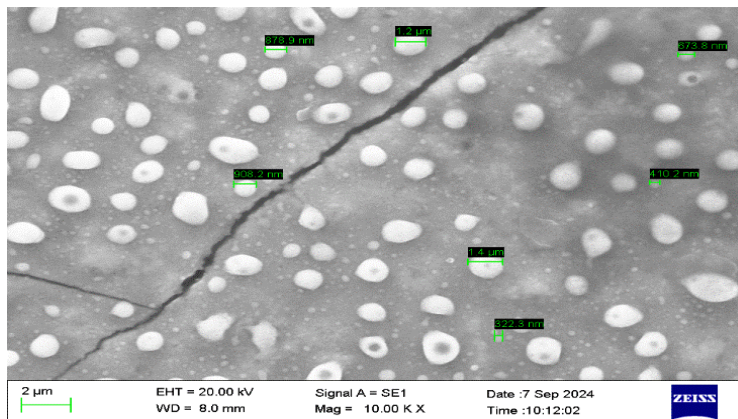


شکل ۶. آنالیز EDX نمونه پیک کروم با دامنه بسیار بزرگ



N Ka1_2

شکل ۴. آنالیز SEM و نقشه توزیع نیتروژن بر روی زیرلایه



شکل ۷. آنالیز SEM تشکیل بالکهای کروم و اندازه بالکها را نشان می دهد

جدول ۱. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده بالک

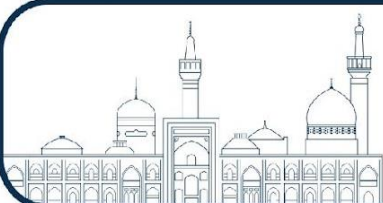
Element	Weight %	Atomic %
Cr K	۷۴.۲۲	۷۴.۷۷
Zr L	۱۸.۰۱	۱۰.۳۴
Al K	۵.۲۵	۱۰.۱۹
Si K	۲.۵۲	۴.۷۰
Totals	۱۰۰.۰۰	

جدول ۲. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده غیر بالک

Element	Weight %	Atomic %
Cr K	۴۸.۸۴	۴۷.۲۵
Zr L	۳۸.۸۹	۲۱.۴۵
Al K	۵.۹۴	۱۱.۰۸

Si K	۱.۳۹	۲.۴۹

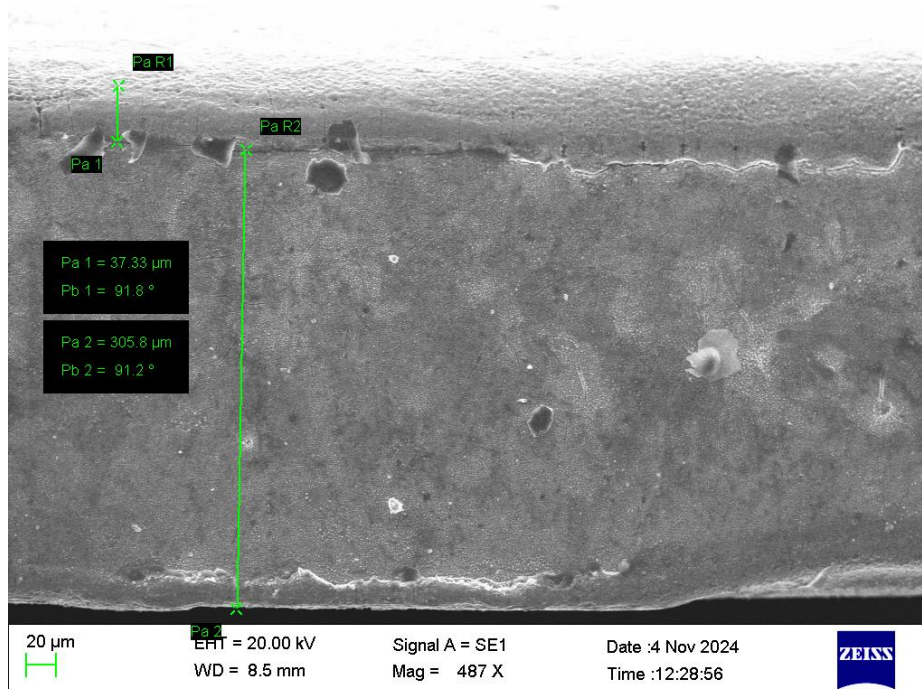
N K	۴.۹۴	۱۷.۷۳



سی و یکمین
کنفرانس هسته‌ای ایران
۲۳-۲۵ اردیبهشت ۱۴۰۴ | مشهد



Totals	۱۰۰.۰۰	



شکل ۸. آنالیز SEM روی مقطع نمونه، ضخامت لایه کروم و زیرلایه زیرکونیوم را نشان می‌دهد

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش لایه نشانی کروم بر روی زیرکونیوم با استفاده از دستگاه پلاسمای انجام شد. صفحهای از کروم با خلوص ۹۵٪ بر روی آند دستگاه پلاسمای کانونی IR-MPF-۱۰۰ نصب شد. با شات دستگاه، کروم کنده شده از ناحیه سر آند بر روی زیرلایه زیرکونیوم رسوب کرده و لایه نشانی کروم انجام میشود. در این پژوهش از آنالیزهای SEM و EDX برای بررسی لایه پوشش دهی شده استفاده شده است. آنالیز SEM تصویر سطح و تشکیل بالکهای کروم و اندازه بالکها را نشان میدهد. اندازه بالکها در محدوده ۰.۴ μm تا ۱.۴ μm اندازه‌گیری شده است. آنالیز EDX طیف عناصر، درصد وزنی عناصر و درصد اتمی عناصر روی سطح را نتیجه میدهد. طیف EDX نمونه، کروم را با دامنه بزرگ نشان میدهد (شکل ۶). درصد وزنی کروم برابر ۷۴.۲۲٪ و درصد اتمی کروم برابر ۷۴.۷۷٪ است. مقایسه‌های بین آنالیز EDX بالک و نقطهای غیر بالک انجام شده است. این مقایسه تراکم بیشتر کروم در بالکهای تشکیل شده را نشان میدهد و از طرف دیگر نیتروژن را تنها در نقاط غیر بالک نشان میدهد (جدول ۱ و جدول ۲). آنالیز SEM روی مقطع نمونه، تشکیل لایه کروم بر روی زیرکونیوم به ضخامت ۳۷.۳۳ μm را نشان میدهد.

۵- مراجع

- [۱] J. Yang and e. al, "Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. ۸۹۵, ۲۰۲۲.
- [۲] D. V. Sidelev and e. al, "Nickel-chromium (Ni-Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings," *Surface and Coatings Technology*, vol. ۳۶۹, pp. ۶۹-۷۸, ۲۰۱۹.



- [۳] A. Ryabchikov and e. al, "High-intensity chromium ion implantation into Zr-¹Nb alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. ۳۸۳, ۲۰۲۰.
- [۴] D. Jin and e. al, "A study of the zirconium alloy protection by Cr C –NiCr coating for nuclear reactor application," *Surface and Coatings Technology* , vol. ۲۸۷, pp. ۵۵-۶۰, ۲۰۱۶.
- [۵] J. Ko and e. al, "Review of manufacturing technologies for coated accident tolerant fuel cladding," *Journal of Nuclear Materials* , vol. ۵۶۱, ۲۰۲۲.



طراحی آبشارهای دو جزئی در حالت نامتقارن و غیر ایده‌ال به منظور جداسازی ایزوتوپ

های اورانیوم (کد مقاله : ۱۱۵۲)

خواجه نوری، مسعود^۱ - یوسفی‌نسب، صادق^۲ - صفدری، سیدجابر^۲، کریمی ثابت، جواد^۲

۱. دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

چکیده:

در طراحی آبشارهای غنی سازی با استفاده از تعداد داده معلوم از جمله مشخصات یک ماشین، نرخ جریان و غنای خوراک، محصول و پسماند و نیز به کارگیری روش های مبتنی بر محاسبات رایانه و کد نویسی، یکسری از مشخصات زنجیره به عنوان خروجی بدست می آید که با استفاده از این مشخصات می توان یک آبشار غنی سازی از ماشین های را طراحی و جداسازی ایزوتوپی را تا غلظت مشخصی به انجام رساند. در این مقاله طراحی یک آبشار فرضی نامتقارن و غیر ایده ال در حالت ثابت بودن ضرایب غنی و سازی، تهی سازی و برش انجام شده و نتایج به وسیله قانون بقای جرم برای جزء مطلوب صحه گذاری شده است.

کلمات کلیدی: طراحی، زنجیره های غنی سازی، نامتقارن، غیر ایده آل، ضریب برش

Design of two-component cascades in asymmetric and non-ideal conditions for uranium isotope separation

Khajenoori, Masoud^۱; Yousefi-Nasab, Sadegh^۲; Safdari, Seyed-Jaber^۲; Karimi-Sabet, Javad

۱. University of Kashan, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering.

۲. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Research School.

Abstract:

In the design of enrichment cascades, using a known set of data including machine specifications, flow rate, and the enrichment of feed, product, and waste, as well as employing computer-based calculation and coding methods, a series of cascade specifications are obtained as output. With these specifications, an enrichment cascade of machines can be designed, and isotope separation can be carried out up to a specified concentration. In this paper, the design of a hypothetical asymmetric and non-ideal cascade is performed under the condition of constant enrichment, depletion, and cut coefficients. The results are validated using the mass conservation law for the desired component.

Keywords: Design, Enrichment cascades, Asymmetric, Cut coefficients



۱- مقدمه:

در سال های اخیر به دلیل کاربردهای روزافزون ایزوتوپ ها در زمینه های تولید رادیوایزوتوپ ها در درمان و تشخیص بیماری ها، تحقیقات علوم مختلف از جمله فیزیک، شیمی، داروسازی و ... نیاز مبرم به دستیابی به روش های مناسبی برای جداسازی آن ها بوجود آمده است. از اینرو، جداسازی به روش سانتریفیوژ در قالب زنجیره های غنی سازی، برای جداسازی ایزوتوپ ها از مزایای قابل توجهی برخوردار بوده و در سال های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۳].

یکی از پارامترهای مهم در طراحی آبشار نرخ کل جریان های میان مرحله ای است. هر اندازه که بتوان نرخ کل جریان های میان مرحله ای در آبشار را کاهش داد تعداد ماشین های سانتریفیوژ مورد استفاده در زنجیره و موجودی کل اجزاء خوراک در زنجیره کم و از نظر اقتصادی هزینه ها کاهش می یابد. در طراحی یک آبشار، برای آنکه بتوان تعداد سانتریفیوژهای مورد استفاده را به حداقل ممکن رساند نیاز به شناخت دقیق رفتار گاز در یک ماشین سانتریفیوژ می باشد. قبل از پیاده سازی یک مجموعه غنی سازی باید محاسبات دقیق انجام گرفته و پارامترهای جداسازی یک ماشین سانتریفیوژ تعیین شوند تا از این طریق اهداف مورد نظر جهت دستیابی به یک غنای خاص مورد نظر در جریان محصول و پسماند تامین شده و در عین حال آبشار طراحی شده به لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد. معمولاً آبشارهای به کار رفته در مقیاس صنعتی برای غنی سازی ایزوتوپ ها بسیار بزرگ است و از چندین سانتریفیوژ گازی تشکیل شده است. از آنجائیکه اختلاف یک درصدی در تعداد ماشین ها، سود اقتصادی قابل توجهی را به همراه دارد. بنابراین، ارزشمند است تا به طور دقیق بهینه سازی یک آبشار را در فاز طراحی بر مبنای مشخصات و خصوصیات جداسازی سانتریفیوژ گازی مورد استفاده در نظر گرفته شود. اولین بار در سال ۱۹۹۸ پالکین با ارائه تابع مربوط به فاکتور جداسازی در ماشین سانتریفیوژ، غنی سازی اورانیوم را با استفاده از الگوریتم جستجوی مستقیم مورد بررسی قرار داد [۱]. در سال ۲۰۱۱ نوروزی و همکاران با محاسبه مستقیم فاکتور جداسازی ماشین سانتریفیوژ عملکرد یک آبشار غنی سازی را مورد بررسی قرار دادند که در آن از الگوریتم ژنتیک استفاده شده است [۴-۵]. همچنین در سال ۲۰۱۴ نوروزی و همکاران با استفاده از الگوریتم ازدحام ذرات به جداسازی ایزوتوپ های گوگرد پرداخته شد و نتایج آن برای الگوریتم ژنتیک و الگوریتم ازدحام ذرات مقایسه شد [۴]. بهینه سازی یک آبشار مستلزم شناخت صحیح و دقیق رفتار گاز در یک ماشین می باشد. در سال ۲۰۲۲ خواجه نوری و همکارانش دو نوع ورودی (تست کیس) از یک ماشین را ارائه کردند. در نمونه اول پارامترهای جداسازی حاصل از معادلات اولاندر و در نمونه دوم اثر ورود خوراک به یک ماشین و اثر گذاری آن در ناحیه پیوسته با روش *DSMC* بررسی کردند و پارامترهای جداسازی حاصل از آن را ارائه کرده اند. پارامترهای جداسازی حاصل از دو نمونه در یک آبشار بهینه شده با الگوریتم علف های هرز به عنوان ورودی استفاده شده و نتایج زنجیره بهینه در دو حالت با یکدیگر مقایسه شده است [۲]. در این مقاله طراحی یک آبشار فرضی نامتقارن و غیرایده ال در حالت ثابت بودن ضرایب غنی سازی، تهی سازی و برش انجام شده و جهت صحت گذاری با برقراری قانون بقای جرم برای ماده مطلوب انجام شده است.



۲- روش کار

۲-۱- معرفی زنجیره نامتقارن و غیر ایده آل

ساده ترین شکل عملی یک زنجیره با جریان برگشتی، زنجیره متقارن است. در این زنجیره خوراک با شدت جریان مولی F و کسر مولی Z_F وارد و جریان محصول با شدت جریان مولی P و کسر y_p و پسماند پسماند با شدت جریان مولی W و کسر مولی X_w خارج می گردند [۲].

در بسیاری از فرآیندها، جریان محصول به مرحله بعد و جریان پسماند برای بازیافت بلافاصله به مرحله قبلی برگردانده می شود. زنجیره هایی که بدین شکل عمل می کنند به زنجیره های متقارن شناخته می شوند. در این حالت یک محصول نهایی و یک پسماند نهایی داریم که زنجیره را زنجیره متقارن یا one-up و one-down می نامند و مقدار ضریب برش در این نوع زنجیره ها کمتر از ۰/۵ می باشد. [۳و۲]. زنجیره های غنی سازی با مقادیر دیگر برای p و q را زنجیره نامتقارن می نامند. در این حالت زنجیره به تعداد p جریان محصول و به تعداد q جریان پسماند خواهد داشت. به عنوان مثال در حالت ۲-up و ۱-down، جریان محصول هر مرحله به دو مرحله بعد و جریان پسماند به یک مرحله قبل فرستاده می شود. زنجیره ای که دارای حداقل جریان میان مرحله ای در یک جداسازی معین و در نتیجه با حداقل هزینه باشد، اصطلاحاً زنجیره ایده آل گفته می شود [۱]. زنجیره ایده آل زنجیره ای است که دارای شرایط زیر باشد:

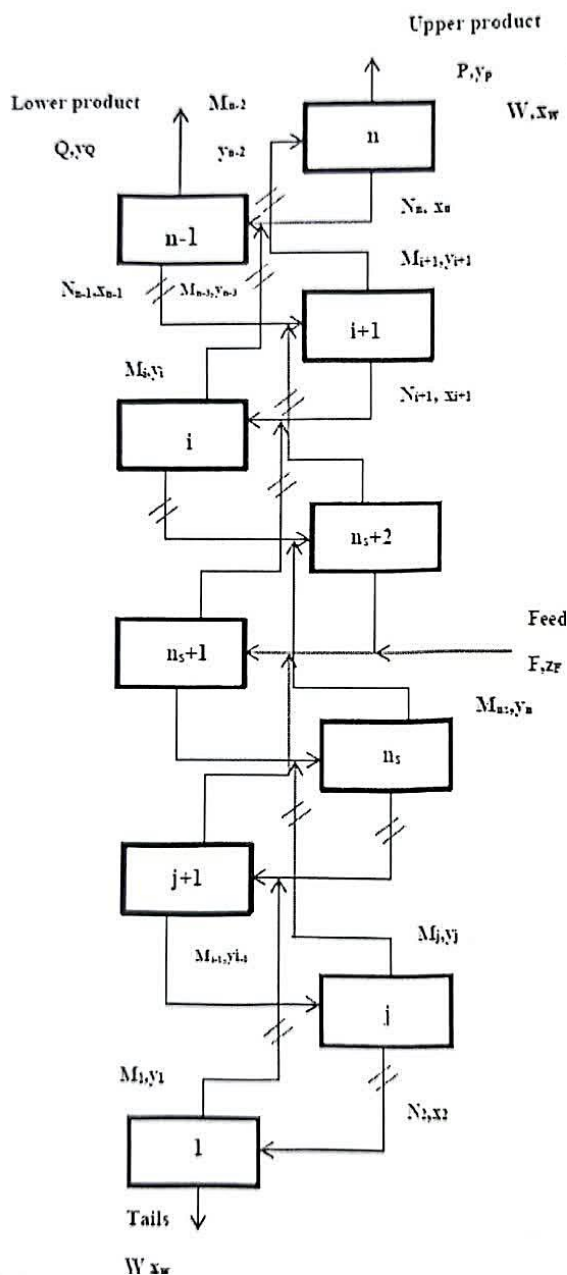
- فاکتور جداسازی جریان غنی شده از جزء مطلوب (β) یا ضریب غنی سازی در تمامی مراحل ثابت و برابر است.
- جریان های ورودی به و خروجی از یک گره که جریان ورودی به مرحله بعد از گره را تشکیل می دهند دارای ترکیب یکسانی باشند که با رابطه (۵۲) نشان داده می شود:

$$x_{i+1} = y_{i-1} = z_i \quad (1)$$

شرط مربوط به یک زنجیره ایده آل در بالا ممکن است بر حسب نسبت های فراوانی به صورت رابطه (۶-۲) بیان گردد.

$$\xi_{i+1} = \eta_{i-1} = \zeta_i \quad (2)$$

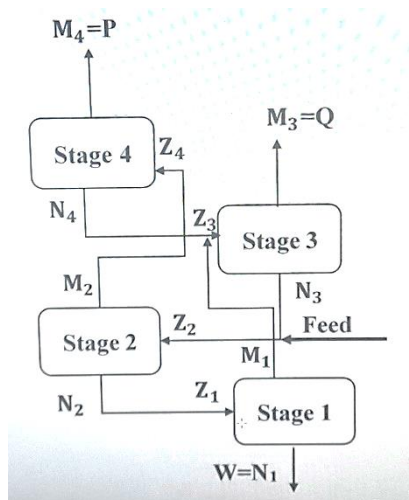
زنجیره غیر ایده آل زنجیره ای است که یکی از شروط زنجیره ایده آل در آن نقض شده باشد به این صورت که در محل اختلاط جریان ها در نقاط گره غلظت ها متفاوت باشد و یا ضریب غنی سازی مراحل با یکدیگر متفاوت باشند. مناسب ترین شماتیک ارتباطی مراحل و فهرست علائم و اختصارات مورد استفاده در حل معادلات مربوط به غنی سازی زنجیره نامتقارن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱) شماتیک زنجیره نامتقارن با جریان برگشتی

۲-۲- شبیه سازی زنجیره نامتقارن غیر ایده آل

در بحث شبیه سازی زنجیره میزان دبی و غنا خوراک تعداد مراحل و دبی خوراک بهینه یا چیدمان ماشین ها مقدار p و q مشخص می باشد و هدف بدست آوردن نرخ جریان های میان مرحله ای غلظت های ورودی و خروجی مراحل، توان جداسازی هر یک از مراحل، توان جدا سازی کلی زنجیره و برش هر مرحله است که با استفاده از این اطلاعات می توان نحوه عملکرد زنجیره را تحلیل و بررسی نمود. شکل ۲ آرایش یک زنجیره نامتقارن ۴ مرحله ای $up-1down2$ را نشان می دهد.



شکل (۲) شماتیک زنجیره نامتقارن ۴ مرحله‌ای ۲up-۱down

با توجه به شکل (۲) در حالتی که زنجیره غیر ایده‌ال و ورودی‌ها شامل ضریب غنی‌سازی و ضریب تهی‌سازی باشد، با نوشتن قوانین بقای جرم در این زنجیره روابط زیر حاصل می‌شود:

$$N_1 \theta_1 - M_1 = 0 \quad (3)$$

$$Z_1 \theta_1 - M_1 = 0 \quad (4)$$

$$Z_2 \theta_2 - Q = 0 \quad (5)$$

$$M_2 \theta_2 - P = 0 \quad (6)$$

$$N_1 (1 - \theta_1) - W = 0 \quad (7)$$

$$Z_1 (1 - \theta_1) - N_1 = 0 \quad (8)$$

$$Z_2 (1 - \theta_2) - N_2 = 0 \quad (9)$$

$$M_2 (1 - \theta_2) - N_2 = 0 \quad (10)$$

$$Feed + N_1 + M_1 - Z_1 = 0 \quad (11)$$

همچنین با نوشتن قوانین بقای جرم برای جزء مطلوب برای مراحل (معادله ۱۲ تا ۱۵) و گره مراحل (معادله ۱۶ تا ۲۰) زنجیره، معادلات زیر را خواهیم داشت:

$$Z_1 z_1 - M_1 y_1 - W x_W = 0 \quad (12)$$

$$Z_2 z_2 - M_2 y_2 - N_2 x_2 = 0 \quad (13)$$

$$Z_3 z_3 - Q y_Q - N_3 x_3 = 0 \quad (14)$$

$$Z_4 z_4 - P y_P - N_4 x_4 = 0 \quad (15)$$



$$N_1 x_1 - W x_W = 0 \quad (16)$$

$$x_r N_r - Z_1 z_1 = 0 \quad (17)$$

$$Feed Z_F - x_r N_r - M_1 y_1 - Z_r z_r = 0 \quad (18)$$

$$N_f x_f + M_1 y_1 - Z_r z_r = 0 \quad (19)$$

$$M_r y_r - Z_f z_f = 0 \quad (20)$$

همچنین از معادلات غیر خطی فاکتور غنی‌سازی (۲۱) یا تهی‌سازی (۲۲) برای محاسبه غناها استفاده می‌شود:

$$\frac{y_i}{1 - y_i} = \beta_i \frac{z_i}{1 - z_i} \quad (21)$$

$$\frac{z_i}{1 - z_i} = \gamma_i \frac{x_i}{1 - x_i} \quad (22)$$

در این معادلات ضرایب غنی‌سازی معلوم می‌باشد و ورودی مسئله محسوب می‌گردد. با حدس برش مراحل، معادلات خطی مربوط به قوانین بقای جز مطلوب و معادلات غیرخطی فوق‌الذکر به کمک غناها را در مراحل مختلف بدست می‌آید و سپس با روش‌های تکرار عددی می‌توان برش مراحل را تصحیح نمود.

۳- نتایج

نتایج طراحی زنجیره نامتقارن و غیر ایده‌آل برای آبشار فرضی زیر آورده شده است.

جدول ۱: پارامترها و مقادیر ورودی طراحی آبشار

فاکتور غنی	فاکتور تهی	غناي خوراک	غناي محصول	غناي پسماند	دبی خوراک	دبی بهینه خوراک تک ماشین (gr/h)	up	dow n
۵/۱	۲	۰/۱	۳/۰	۰۰۲/۰	۸۰۰	۲۰۰	۱	۲

جدول ۲: پارامترهای و مقادیر خروجی طراحی

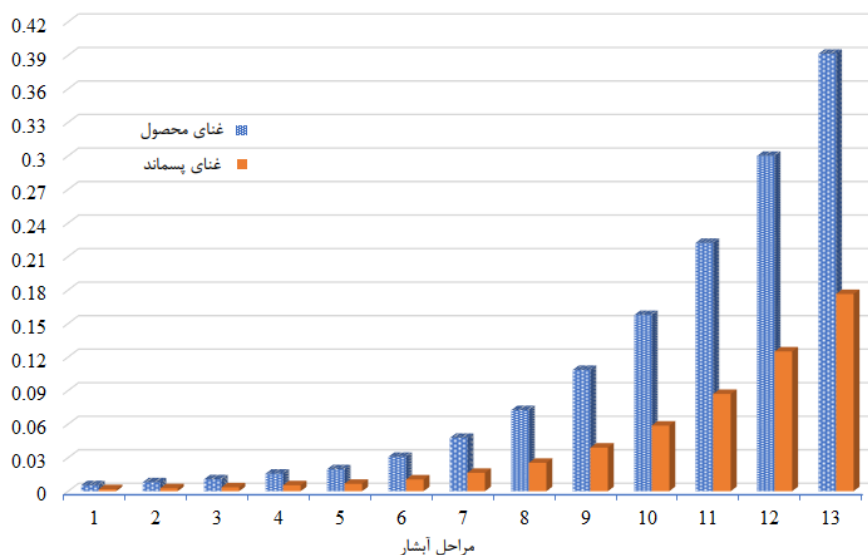
Cascade Kg SWU /yr	غناي محصول	غناي پسماند دوم	غناي پسماند اول	دبی محصول (gr/h)	دبی پسماند دوم (gr/h)	دبی پسماند اول (gr/h)	مرحله ورود خوراک	تعداد مراحل کل	تعداد کل ماشین
۲/۱۰۱۱	۳۹۱۳/۰	۰۰۲۷/۰	۰۰۱۸/۰	۸۴/۱۵	۴۶/۴۵۷	۷۰/۳۲۶	۴	۱۳	۶۰

جدول ۳: نتایج غناها و برش و صحه گذاری قانون بقای جرم برای جزء مطلوب



بقای جزئی جرم مراحل	برش	N_F	N_p	N_w	مراحل
$1e-13 >$	۵۰۰۶۶۶/۰	۰۰۵۳۶۴/۰	۰۰۵۳۳۷/۰	۰۰۱۷۸۵/۰	۱
$1e-13 >$	۵۰۱۳۲۹/۰	۰۰۵۳۱۷/۰	۰۰۷۹۵۴/۰	۰۰۲۶۶۶/۰	۲
$1e-13 >$	۵۰۱۷۷۶/۰	۰۰۷۱۰۲/۰	۰۱۰۶۱۶/۰	۰۰۳۵۶۴/۰	۳
$1e-13 >$	۵۰۲۶۳۹/۰	۰۱۰۵۵۵/۰	۰۱۵۷۵/۰	۰۰۵۳۰۶/۰	۴
$1e-13 >$	۵۰۳۳/۰	۰۱۳۱۹۹/۰	۰۱۹۶۶۸/۰	۰۰۶۶۴۳/۰	۵
$1e-13 >$	۵۰۵۱۸۶/۰	۰۲۰۷۴۳/۰	۰۳۰۷۹۵/۰	۰۱۰۴۸/۰	۶
$1e-13 >$	۵۰۸۰۷۴/۰	۰۳۲۲۹۵/۰	۰۴۷۶۷۳/۰	۰۱۶۴۱۳/۰	۷
$1e-13 >$	۵۱۲۴۰۶/۰	۰۴۹۶۲۳/۰	۰۷۲۶۳۲/۰	۰۲۵۴۴۳/۰	۸
$1e-13 >$	۵۱۸۷۶۳/۰	۰۷۵۰۵۳/۰	۱۰۸۵۰۸/۰	۰۳۸۹۹/۰	۹
$1e-13 >$	۵۲۷۷۲۶/۰	۱۱۰۹۰۵/۰	۱۵۷۶۱۷/۰	۰۵۸۷۰۸/۰	۱۰
$1e-13 >$	۵۴۰۰۰۶/۰	۱۶۰۰۲۴/۰	۲۲۲۲۵۳/۰	۰۸۶۹۷۱/۰	۱۱
$1e-13 >$	۵۵۵۵۶۳/۰	۲۲۲۲۵۳/۰	۳۰۰۰۳۷/۰	۱۲۵۰۱۹/۰	۱۲
$1e-13 >$	۵۷۵۰۰۹/۰	۳۰۰۰۳۷/۰	۳۹۱۳۴۷/۰	۱۷۶۴۹۶/۰	۱۳

در شکل ۳ غنای محصول و پسماند در طی مراحل آبشار نشان داده شده است. غنای پسماند و محصول مورد نظر در طی ۱۳ مرحله حاصل شده است.



شکل (۳) غنای محصول و پسماند در طی مراحل آبشار



۴- بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله، به طراحی آبشارهای دوجزئی در شرایط نامتقارن و غیر ایده‌آل پرداخته شد. هدف اصلی، درک و ارائه‌ی راهکارهایی برای طراحی این آبشارها در شرایطی بود که جریان‌های سیال نامتقارن بوده و از شرایط ایده‌آل فاصله دارند. یافته‌های این پژوهش نشان داد که عدم تقارن در جریان‌های سیال و شرایط غیر ایده‌آل می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر عملکرد آبشار داشته باشد. بنابراین، این مقاله بر اهمیت توجه به شرایط غیر ایده‌آل و نامتقارن در طراحی آبشارهای دوجزئی تأکید می‌کند. رویکردهای طراحی ارائه شده در این مقاله می‌تواند به طراحان سیستم‌های دوجزئی کمک کند تا با چالش‌های ناشی از این شرایط مقابله کرده و به عملکرد بهتری دست یابند. در نهایت، توصیه می‌شود که در تحقیقات آینده، به بررسی دقیق‌تر اثرات متقابل عوامل مختلف و ارائه راهکارهای طراحی بهینه‌تر برای این نوع آبشارها پرداخته شود. همچنین، آزمایش‌های تجربی به منظور اعتبارسنجی نتایج شبیه‌سازی‌ها و بررسی عملکرد آبشارها در شرایط واقعی می‌تواند به تکمیل این تحقیقات کمک کند.

۵-مراجع:

- [۱] Palkin, V.A., ۱۹۹۸. "Determination of the optimal parameters of a cascade of gas centrifuges." At. Energy ۸۴ (۳), ۱۹۰-۱۹۵.
- [۲] Khajenoori, M., Safdari, J., Yousefi-Nasab, S., Mallah, M.H., Karimi-Sabet, J., Askari, M.H., ۲۰۲۱. "Optimization of a conical cascade using invasive weed optimization (IWO) algorithm for multi-component systems: Investigation of the effect of feed flow on the separation factor of centrifuge machines in the cascade by DSMC method.", Annals of Nuclear Energy, Vol. ۱۶۲, ۱۰۸۴۹۷.
- [۳] Norouzi, A., Minuchehr, A.H., Zolfaghari, A., Hagighattalab, A., ۲۰۱۱. "Parameters optimization of a counter-current cascade based on using a real coded genetic algorithm." Sep. Sci. Tech. ۴۶ (۱۴), ۲۲۲۳-۲۲۳۰.
- [۴] Morteza Zadeh, Kh., Norouzi, A., Zolfaghari, A., Mostafa, A. ۲۰۱۴. "Optimization of refueling cycle length by an enhanced PSO with novel mutation operator". Progress in Nuclear Energy. ۷۸, ۲۵۱-۲۵۷.
- [۵] Safdari, J., Norouzi, A., Tumari, R. ۲۰۱۷, "Using a Real Coded PSO Algorithm in the Design of a Multi-Component Counter-Current Cascade". Separation Science and Technology, ۵۲ (۱۸), ۲۸۵۵-۲۸۶۲.



سنتز و کاربرد پلیمرهای قالب یونی به عنوان جاذب جهت استخراج ایتربیوم از محلول های

آبی (کد مقاله: ۱۱۵۶)

کریمی، مریم^۱ - گرایلی، علیرضا^۱ - رفیعی سرمزده، زهرا^۲ - دیانتي، امین^۱

۱. پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها

۲. پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

چکیده:

در این مطالعه، سنتز و بکارگیری پلیمرهای نانوساختار قالب یونی ایتربیوم به عنوان جاذبهای انتخابی جهت جداسازی و استخراج یونهای ایتربیوم از محلولهای آبی ارائه شده است. این پلیمرها طی دو مرحله سنتز شدند. در مرحله اول، کمپلکسهای دوتایی و سه تایی ایتربیوم در حضور یون ایتربیوم و لیگاندهای مناسب سنتز شدند، سپس کمپلکسهای حاصله با استفاده از مونومر عاملی و پیوند دهنده عرضی در حضور آغازگر به روش رسوبی پلیمریزه شدند. ویژگیهای پلیمرهای سنتز شده توسط روشهای طیفسنجی مرئی-فرابنفش و طیفسنجی نشری اتمی-پلاسما جفت شده القایی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که بالاترین درصد استخراج یونهای ایتربیوم از محلول مربوط به پلیمر سنتز شده با استفاده از لیگاند ۱ و ۴-دی هیدروکسی-۹ و ۱۰-آنتراکوئینون بود.

کلمات کلیدی: ایتربیوم، پلیمر قالب یونی، استخراج

Synthesis and application of ion imprinted polymers as adsorbents for the extraction of ytterbium from aqueous solutions

Karimi, Maryam^{۱*}, Grayeli, Alireza^۱, Rafiei-Sarmazdeh, Zahra^۲, Dianati, Amin^۱

۱. Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: ۱۴۳۹۹-۵۱۱۱۳, Tehran, Iran

۲. Nuclear Fuel Cycle School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Po. Box: ۱۴۳۹۹-۵۱۱۱۳, Tehran, Iran

Abstract:

This study presents the synthesis and application of ytterbium ion-imprinted nanostructured polymers, utilized as selective adsorbents for the efficient separation and extraction of ytterbium ions from aqueous solutions. The synthesis of these polymers involved a two-step process. Initially, binary and ternary ytterbium complexes were formed in the presence of ytterbium ions and appropriate ligands. The resultant complexes underwent polymerization via a precipitation method, utilizing a functional monomer and a crosslinker in the presence of an initiator. The properties of the synthesized polymers were investigated by UV-Vis spectroscopy and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. The findings revealed that the highest percentage of ytterbium ion extraction from the solution corresponded to the polymer synthesized with the QZ ligand.

Keywords: Ytterbium, Ion-imprinted polymer, Extraction.



۱- مقدمه

ایتربیوم طبیعی دارای هفت ایزوتوپ پایدار (۱۶۸-۱۷۰-۱۷۱-۱۷۲-۱۷۳-۱۷۴-۱۷۶) با درصد فراوانی (۱۳-۳/۰۴-۱۴/۲۸-۱۴/۸۳) می‌باشد. با تابش نوترونی ایزوتوپ Yb^{171} در راکتور، رادیوایزوتوپ Lu^{177} تولید می‌شود که برای تولید رادیودارو استفاده خواهد شد. بیشتر رادیوداروهای درمانی به صورت چشمه‌ای در خارج از بدن بیمار قرار دارند و از بیرون بر بدن بیمار تابیده می‌شوند ولی رادیوداروهای درمانی که با لوتسیم ساخته می‌شوند قابل تزریق بوده و از داخل بدن (با تجمع در سلول هدف و تابش پرتو بتا) سلولهای سرطانی را نابود می‌کند.

جداکننده الکترومغناطیسی ایزوتوپها (CI-۱۴۰) مستقر در گروه پژوهشی پرتوهای یونی مرکز کرج یکی از سیستمهای تک مرحله‌ای برای جداسازی اکثر ایزوتوپهای پایدار عناصر جدول تناوبی در حدود میلیگرم تا چند گرم می‌باشد. در این سیستم از یک میدان مغناطیسی برای جداسازی ایزوتوپها استفاده می‌شود. به این صورت که ایزوتوپهای یک عنصر را از هم جدا نموده و در داخل پاکتهایی از جنس مس یا گرافیت جمع‌آوری مینماید. از آنجایی که حضور ناخالصی در ماده اولیه Yb^{171} (ایزوتوپ پایدار) منجر به انجام واکنشهای هستهای ناخواسته در پروسه تولید رادیو ایزوتوپ می‌شود، لذا بایستی عملیات بازیافت ایزوتوپ پایدار از پاکتهای مسی و یا گرافیتی و خالصسازی آنها انجام شده و ایزوتوپ مورد نظر به صورت یک ترکیب شیمیایی پایدار و قابل توزین تبدیل شود. در واقع به هنگام استخراج ایتربیوم از پاکتها علاوه بر مس، ناخالصیهای دیگری مانند نیکل، آهن که از طریق صفحه جلوی وارد پاکتها شده و موجب آلودگی ایتربیوم می‌شود نیز بایستی حذف گردد. روشهای مختلفی مانند رسوبگیری [۱]، استخراج با حلال [۲] و تبادل یونی [۳] برای جداسازی و بازیابی یونهای فلزی به کار گرفته شده‌اند که در اغلب این روشها به دلیل مصرف مقادیر زیاد حلال، منجر به آلودگیهای زیست محیطی گردیده و احتمال استخراج همزمان گونههایی که دارای خواص شیمی فیزیکی مشابهی می‌باشند، نیز وجود دارد. به منظور رفع معایب فوق، استفاده از روش استخراج فاز جامد که در آن، گونه آنالیت از یک فاز مایع به مکانهای فعال یک فاز جامد جذب می‌شود مطرح و رایج شده است [۴].

در میان فازهای جامد بکار رفته در استخراج فاز جامد، پلیمرهای سنتزی قالب یونی گزینشپذیر به عنوان جاذبهایی با انتخابپذیری بالا میتوانند این مشکل را تا حد زیادی مرتفع کنند. مواد پلیمری قالب یونی از طریق کوپلیمریزاسیون گروههای عاملی موجود بر کمپلکس یون فلزی به عنوان قالب^{۵۵}، مونومرهای عاملی^{۵۶} و مونومرهای اتصال دهنده عرضی^{۵۷} تشکیل میشوند، به طوری که فلز بر روی پلیمر حک می‌شود. سپس یون فلزی حکاکی شده با استفاده از اسیدهای معدنی از ذرات پلیمری خارج شده و حفرهای تشکیل می‌شود، درحالی که گروههای عاملی مربوط به مونومر همچنان باقی است (دارای مکانهای تشخیص یون فلزی است) و این حفره قادر است به طور کاملاً انتخابی توسط آنالیت موجود در ماتریس که از نظر شکل و اندازه مشابه قالب است، اشغال گردد. مزایای فاز جامد پلیمرهای قالب یونی نسبت به سایر فازهای جامد بکاررفته عبارت از [۵]: پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، قابلیت بکارگیری مکرر آن بدون از دست دادن فعالیتش، قدرت مکانیکی بالا، مقاوم نسبت به فشار و حرارت، قابل استفاده در محیطهای شیمیایی خشن، ساختار محکم، قابلیت نگهداری آن به فرم خشک در دمای اتاق برای مدت طولانی، مقاوم نسبت به محدوده گستردهای از pH، رطوبت و دما، ارزان بودن روش تهیه و سادگی روش تولید می‌باشد.

تاکنون، مطالعات بسیار کمی در زمینه استفاده از پلیمرهای قالب یونی جهت تخلیص شیمیایی یون ایتربیوم انجام شده است. در سال ۲۰۱۹ لی و همکاران با استفاده از تکنولوژی قالب یونی، مونومر عاملی خطی پلی اتیلن ایمین را با اتصال دهنده ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان بر روی سطح غربال مولکولی MCM-۴۱ قرار دادند. یون ایتربیوم به عنوان الگو و

^{۵۵} Template

^{۵۶} Functional Monomers

^{۵۷} Cross Linkers



اپیکلروهیدرین به عنوان اتصال دهنده عرضی برای تهیه پلیمرهای قالب یونی ایتربوم بر روی سطوح MCM-۴۱ استفاده شد. نتایج نشان دادند که این جاذب با ترکیب کردن مزایای MCM-۴۱ و پلیمر قالب یونی، ظرفیت جذب و گزینشپذیری بالایی نسبت به عنصر ایتربوم نشان داد. ماکزیمم ظرفیت جذب برای پلیمر قالب یونی سنتز شده ۲۲۹/۹۳ میلیگرم برگرم و برای پلیمر غیر قالب یونی ۹۹/۲۷ میلیگرم برگرم گزارش شده است [۶].

در این پژوهش، ابتدا پلیمرهای قالب یونی ایتربوم با استفاده از لیگاندهای مناسب از طریق روش پلیمریزاسیون رسوبی سنتز شدند. سپس، اثر لیگاندهای متفاوت در سنتز پلیمر قالب یونی به منظور جداسازی و استخراج یونهای ایتربوم از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. تشکیل کمپلکسها توسط طیفسنجی ماوراء بنفش- مرئی تأیید شد. غلظت یون ایتربوم در محلول با استفاده از دستگاه طیف سنجی نشری اتمی-پلاسما جفت شده القایی تعیین شد.

۲- روش کار

۲-۱- مواد شیمیایی

کلرید ایتربوم ۶ آبه $(YbCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA)، ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (۲-HEMA)، ۲ و ۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN)، هیدروکلریک اسید، دی سدیم هیدروژن فسفات، سدیم هیدروکسید، ۲-متوکسی اتانول (۲-ME)، ۵ و ۷-دی کلروکوئینولین ۸-ال (DCQ) و ۴ و ۱-دی هیدروکسی-۹ و ۱۰-آتراکوئینون (QZ) با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شده‌اند.

۲-۲- تجهیزات

طیفهای ناحیه فرابنفش- مرئی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی پرکین المر مدل Lambda-۳۵ مورد مطالعه قرار گرفتند. از دستگاه طیف سنجی نشری اتمی- پلاسما جفت شده القایی مدل VISTA-PRO ساخت شرکت ورین ایالات متحده به منظور تعیین غلظت عناصر در محلول استفاده شد. همچنین تنظیمات pH با استفاده از پی اچ متر شرکت متروم مدل ۶۹۱ انجام شد و از دستگاه سانتریفوژ هتیج^{۵۸} ساخت کشور آلمان مدل ROTOFIX ۳۲ A جهت جداسازی جاذبها از محلول استفاده شد.

۲-۳- روش سنتز پلیمرهای نانو ساختار قالب یونی

سنتز پلیمر قالب یونی طی دو مرحله انجام شد. در مرحله اول محلول ایتربوم با حل کردن ۱/۰ میلی مول کلرید ایتربوم ۶ آبه (۳۸۷/۰ گرم) در ۵ میلی لیتر ۲-متوکسی اتانول تهیه شد. سپس این محلول، قطره قطره به مخلوط لیگاندهای دیگر مطابق با جدول ۱ در ۵ میلی لیتر ۲-متوکسی اتانول اضافه شد. محلول حاصل به مدت یک ساعت و نیم بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا واکنش به طور کامل انجام شود و کمپلکس تشکیل شود. تشکیل کمپلکس توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-vis تأیید شد (شکل ۱).

در مرحله دوم، محلول کمپلکس تشکیل شده با EGDMA، ۲-HEMA و AIBN به ترتیب به عنوان مونومر عاملی، پیونددهنده عرضی و آغازگر در ۳۰ میلیلیتر حلال ۲-متوکسی اتانول مخلوط شده و تحت دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط حاصله تا ۰ درجه سانتیگراد سرد شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت اتمسفر گاز نیتروژن قرار داده شد. سپس درب آن بسته شد و در یک حمام روغن تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت بر روی یک همزن

^{۵۸}. Hettich



مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه حرارت داده شد. پس از پلیمریزاسیون حلال اضافی توسط سانتریفوژ حذف شد. پلیمر حاصله چندین بار با مخلوط آب/متانول با نسبت حجمی ۱:۴ شسته شده و تحت دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

این جاذب شسته نشده، U-IIP نامگذاری شد. سپس، به منظور خارج شدن یون ایتربوم به دام افتاده در ساختار پلیمر، جاذب توسط هیدروکلریک اسید ۳ مولار چندین بار به مدت ۲ ساعت شسته شد تا زمانی که محلول شویش فاقد ایتربوم باشد. نهایتاً جاذب فاقد ایتربوم توسط آب مقطر تا حصول pH خنثی، شسته شد. این جاذب شسته شده، L-IIP نامگذاری شد. سپس این جاذب خشک شد تا جهت مطالعات جذب و واجذب مورد استفاده قرار گیرد. پلیمر غیر قالب یونی NIP به طریق مشابه در غیاب یون ایتربوم تهیه شد و در آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شد.

۲-۴- روش کلی به منظور مطالعات جذب و واجذب

ابتدا به ۱۰ mL محلول ایتربوم با غلظت ۱ mg ۱۰ mg L⁻¹ جاذب پلیمری در pH مناسب (تنظیم شده توسط بافر فسفات)، اضافه شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. به این ترتیب یونهای ایتربوم جذب پلیمر شدند. پس از آن محلول سانتریفوژ شد (۵ دقیقه، ۶۰۰۰ rpm) و محلول رویی در ویالی جمع‌آوری می‌شود. غلظت یون ایتربوم در این محلول توسط ICP اندازه‌گیری می‌شود. راندمان استخراج توسط رابطه ۱ محاسبه می‌شود:

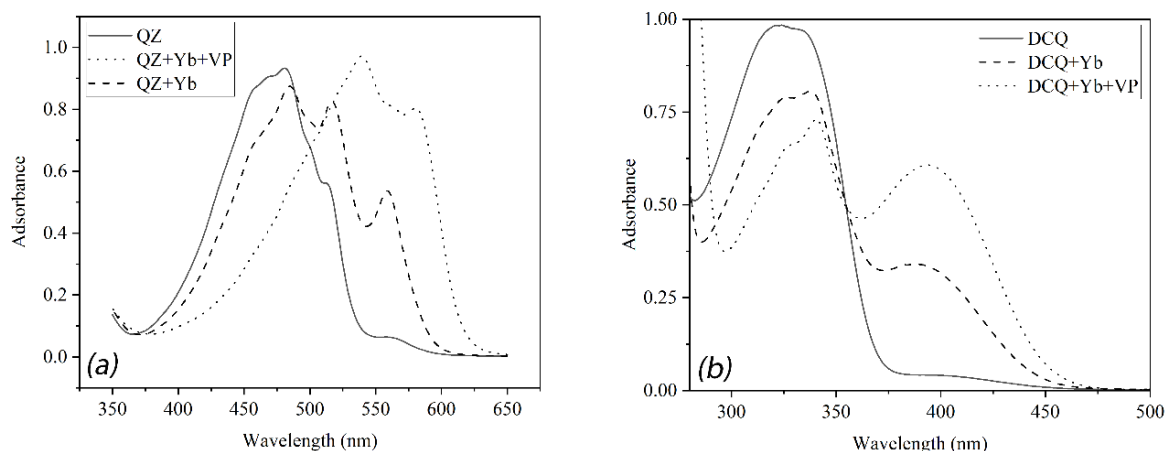
$$\%E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که C_i و C_f غلظت قبل و بعد از استخراج یون فلز ($\mu\text{g mL}^{-1}$) است.

۳- نتایج

۳-۱- تشکیل کمپلکسهای ایتربوم

به منظور تأیید تشکیل کمپلکسهای دوتایی $\text{Yb}^{3+}\text{-QZ}$ و $\text{Yb}^{3+}\text{-DCQ}$ و سه تایی $\text{Yb}^{3+}\text{-QZ-VP}$ و $\text{Yb}^{3+}\text{-DCQ-VP}$ ، طیف جذبی لیگاندها و کمپلکسهای تشکیل شده در حلال ۲-متوکسی اتانول توسط اسپکتروفوتومتر در محدوده طول موج ۳۵۰-۶۵۰ nm و ۲۵۰-۵۰۰ nm ثبت شد (شکل ۱). همانطور که در شکل ۱ (a) مشاهده می‌شود، QZ دارای پیک پهنی با جذب ماکزیمم در طول موج ۴۷۶ نانومتر است، پس از اضافه شدن محلول ایتربوم، شدت پیک جذبی ۴۷۶ نانومتر کاهش یافته در حالیکه دو پیک جدید در ۵۱۷ و ۵۶۰ نانومتر پدیدار می‌شود که مربوط به تشکیل کمپلکس دوتایی $\text{Yb}^{3+}\text{-QZ}$ می‌باشد. با اضافه شدن VP-۴ شدت طول موجها افزایش یافته و به سمت طول موجهای بلندتر شیفت پیدا میکنند که مربوط به تشکیل کمپلکس سه تایی $\text{Yb}^{3+}\text{-QZ-VP}$ می‌باشد. همچنین، در شکل ۱ (b) مشاهده می‌کنیم که با اضافه شدن ایتربوم به محلول DCQ پیک جذبی در طول موج ۴۰۰ نانومتر پدیدار شد و با افزایش VP-۴ شدت این پیک افزایش یافت که به تشکیل کمپلکسهای دوتایی و سه تایی $\text{Yb}^{3+}\text{-DCQ}$ و $\text{Yb}^{3+}\text{-DCQ-VP}$ اشاره می‌کند.



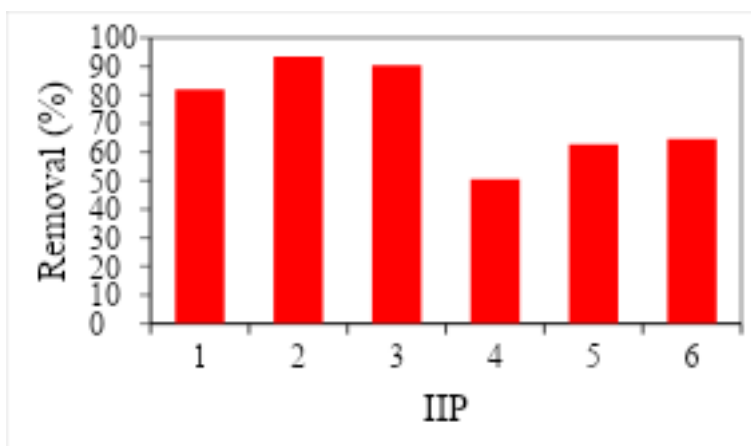
شکل ۱. طیفهای جذبی (a) $Yb^{3+}+QZ$, $QZ+Yb^{3+}+VP$, QZ و (b) $Yb^{3+}+DCQ$, $DCQ+Yb^{3+}+VP$, DCQ در حلال ۲-متوکسی اتانول.

۳-۲- مطالعات جذب پلیمرهای قالب یونی سنتز شده

به طور معمول ساختار لیگاندهای DCQ و QZ مستعد تشکیل کمپلکس با یونهای لانتانید می باشد. برای بدست آوردن جایگاههای قالب زده شده ویژه با قدرت جذب بالا برای یون ایتربیموم ۶ پلیمر قالب یونی توسط روش پلیمریزاسیون رسوبی با لیگاندهای متفاوت و نسبتهای متفاوتی از لیگاندها تهیه شدند. جدول ۱ مشخصات پلیمرهای قالب یونی ایتربیموم سنتز شده را نشان میدهد.

جدول ۱- مشخصات پلیمرهای قالب یونی ایتربیموم سنتز شده.

پلیمر	Yb^{3+} (میلیمول)	DCQ (میلیمول)	QZ (میلیمول)	ϵ -VP (میلیمول)	EGDMA (میلیمول)	۲-HEMA (میلیمول)	AIBN (میلیمول)
IIP ^۱	۱	-	۱	۱	۲۰	۵	۰.۴/۰
IIP ^۲	۱	-	۱	-	۲۰	۵	۰.۴/۰
IIP ^۳	۱	۳	-	-	۲۰	۵	۰.۴/۰
IIP ^۴	۱	-	۱	۲	۲۰	۵	۰.۴/۰
IIP ^۵	۱	۳	-	۲	۲۰	۵	۰.۴/۰
IIP ^۶	۱	۲	-	۲	۲۰	۵	۰.۴/۰



شکل ۲- نمودار درصد جذب یون ایتربوم با استفاده از پلیمرهای قالب یونی سنتز شده مطابق با جدول ۱ (شرایط آزمایش: ۰/۰۱ گرم IIP، ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۰ میکروگرم یون ایتربوم)

به منظور مقایسه، مطالعات جذب، توسط پلیمرهای قالب یونی و غیر قالب یونی سنتز شده انجام شد. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده میشود پلیمرهای قالب یونی ۲ و ۳ که تنها یک لیگاند در ساختار پلیمر استفاده شده، عملکرد بهتری نسبت به پلیمرهای قالب یونی ۱، ۴، ۵ و ۶ که وینیل پیریدین به عنوان لیگاند دوم در ساختار پلیمر استفاده شده، نشان دادند. در مقایسه دو لیگاند QZ و DCQ، بالاترین درصد استخراج ایتربوم توسط پلیمر قالب یونی ۲ مشاهده شد که برتری لیگاند QZ را جهت استخراج یون ایتربوم از محلول نشان داد. همچنین، مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از میزان درصد استخراج ایتربوم از محلولهای آبی توسط IIP^۲ و NIP^۲، به ترتیب ۹۳/۴٪ و ۷۶/۸٪، به‌روشنی تأثیر حاکای یون در بهبود درصد استخراج را نشان میدهد.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه، پلیمرهای نانوساختار قالب یونی ایتربوم به عنوان جاذب با استفاده از فلز ایتربوم و لیگاندهای متفاوت در حضور مونومر عاملی HEMA-۲ و پیوند دهنده عرضی EGDMA با استفاده از آغازگر رادیکالی ABIN به روش پلیمریزاسیون رسوبی سنتز شدند. از میان پلیمرهای نانو ساختار سنتز شده، پلیمر سنتز شده با لیگاند QZ بالاترین درصد استخراج برای ایتربوم از خود نشان داد که این نه تنها به تمایل ذاتی لیگاند QZ بلکه به توزیع یکنواخت مکانهای پیوندی لیگاند در ساختار پلیمر در مقایسه با توزیع تصادفی لیگاند در پلیمر غیرقالب یونی مربوط میشود. در نهایت میتوان نتیجه‌گیری کرد که با بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر جذب و واجذب میتوان از پلیمر قالب یونی نانوساختار ایتربوم سنتز شده به عنوان جاذبی مناسب برای جداسازی و بالا بردن راندمان تخلیص شیمیایی ایزوتوپهای فلز ایتربوم غنی شده به‌وسیله جداکننده الکترومغناطیسی ایزوتوپها استفاده نمود.

۵- مراجع

- [۱] X.Wang, M.Du, H.Liu, Sep. Purif. Technol. ۹۳ (۲۰۱۲) ۴۸-۵۱.
- [۲] M.S. Lee, G.S. Lee, J.Y. Lee, S.D. Kim, J.S. Kim, Mater. Trans. ۴۶ (۲۰۰۵) ۶۴-۶۸.
- [۳] W.Brzyska, I.Soltysiak, J.Cygan, Przem. Chem. ۶۶ (۱۹۸۷) ۳۷-۳۹.
- [۴] M. M. Rahman, Md. R. Awual, A. M. Asiri, Sep. Purif. Technol. ۲۵۳ (۲۰۲۰) ۱۱۷۵۱۵.
- [۵] Z. Xiangbing, C. Yuemei, Ch. Xijun, Z. Xiaojun, L. Zhenhua, Microchim. Acta, ۱۶۴ (۲۰۰۹) ۱۲۵-۱۳۲.
- [۶] X. Li, M. Tian, Y. Cheng, X. Wang, Chin. J. Chem. ۳۶ (۲۰۱۹) ۲۰۳-۲۱۱.



مقایسه استخراج اورانیوم از محلول سنتزی و فروشویی سولفات‌ها بندرعباس با استخراج‌کننده

آمینی نوع سوم (کد مقاله : ۱۱۶۶)

فرشته خان‌رمکی *

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

چکیده:

فرآیند خالص‌سازی اورانیوم یکی از فرآیندهای اصلی و حائز اهمیت چرخه سوخت می‌باشد. برای خالص‌سازی اورانیوم روش‌های متعددی وجود دارد که یکی از مهمترین روش‌ها، روش استخراج با حلال می‌باشد آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶ در جهت بهینه کردن پارامترهای فرآیندی اثرگذار بر استخراج اورانیوم در دو بخش از محلول آبی سنتزی و محلول واقعی حاصل از فرآیند فروشویی سنگ معدن بندرعباس انجام شد. پارامترهای فرآیندی مؤثر مانند غلظت استخراج‌کننده، غلظت سولفات در محلول آبی، pH اولیه محلول آبی، زمان تعادل فازها و نسبت فاز آبی به آبی برای رسیدن به حداکثر استخراج اورانیوم از محلول سنتزی و فروشویی به ترتیب برابر با مقادیر 0.1 M ، 0.15 M ، 1 min ، 30 ، 1 و 0.125 M ، 0.2 M ، 1.5 min ، 60 و 1 بدست آمد. با بررسی اثر دما، پارامترهای ترمودینامیکی استخراج اورانیوم نیز تعیین شدند. نتایج نشان داد که در pH محلول فروشویی، هر چه میزان غلظت سولفات کمتر باشد بازده استخراج بالاتری برای اورانیوم با استفاده از این استخراج‌کننده حاصل می‌گردد و مزاحمت‌ها منجر به کاهش بازده استخراج اورانیوم می‌شوند.

کلمات کلیدی: اورانیوم، محلول فروشویی بندرعباس، استخراج حلالی، استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶

Comparison of uranium extraction from synthetic and sulfate leaching solutions of Bandar Abbas with a third type amine extractant

Fereshte Khanrmaki

Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract:

Uranium extraction process is one of the main and important processes in nuclear fuel cycle. There are several methods for uranium purification, one of the most important of which is the solvent extraction method. Laboratory-scale experiments were conducted using the Alamine ۳۳۶ as extractant to optimize the process parameters affecting uranium extraction in two parts of a synthetic aqueous solution and a real solution obtained from the Bandar Abbas ore leaching process. Effective process parameters such as extractant concentration, sulfate concentration in aqueous solution, initial pH of aqueous solution, phase equilibrium time, and organic-to-aqueous phase ratio to achieve maximum uranium extraction from synthetic and leaching solution were obtained as 0.1 M ، 0.15 M ، 1 min ، 30 ، 1 ، and 0.125 M ، 0.2 M ، 1.5 min ، 60 ، and 1 ، respectively. By examining the effect of temperature, the thermodynamic parameters of uranium extraction were also determined. The results showed that the lower the sulfate concentration in the leaching solution, the higher the extraction efficiency for uranium is obtained using this extractor, and disturbances lead to a decrease in uranium extraction efficiency.

Keywords: uranium, leaching solution, solvent extraction, Alamine ۳۳۶



۱- مقدمه

یکی از اساسی‌ترین کاربردهای اورانیوم تولید سوخت برای راکتورهای قدرت به منظور تولید انرژی و در راکتورهای تحقیقاتی به منظور تولید رادیو دارو و مصارف کشاورزی می‌باشد. در حلقه‌های "کانه‌آرایی و تولید کیک زرد" و "فرآوری اورانیوم" یکی از واحدهای اصلی، "واحد خالص‌سازی ترکیبات اورانیوم" می‌باشد. تکنیک‌های مختلف برای استخراج و بازیابی اورانیوم از محلول‌های آبی شامل روش‌های بیولوژیکی، استخراج مایع-مایع، تبادل یونی (استخراج به کمک رزین)، الکترولیز، استخراج با استفاده از رسوب دادن، فرآیندهای غشائی و غیره می‌باشند. استخراج حلالی یکی از تکنیک‌های اصلی در جداسازی، خالص‌سازی و بازیابی ترکیب‌های فلزی در مقیاس صنعتی می‌باشد که در مقایسه با سایر روش‌ها یک روش بسیار آسان و کم‌هزینه است. بطوریکه استخراج‌کننده، یکی از مهم‌ترین اجزای اصلی در فرآیند استخراج با حلال است [۱]. سه دسته از استخراج‌کننده‌ها که برای استخراج فلزات از جمله اورانیوم استفاده می‌شوند شامل استخراج‌کننده‌های اسیدی، استخراج‌کننده‌های بازی و استخراج‌کننده‌های خنثی هستند. استخراج اورانیوم از کانی‌های آن برای اولین بار در سال ۱۹۵۵ با استفاده از استخراج‌کننده D₂EHPA صورت گرفت و در سال ۱۹۵۷ از آمین‌های نوع دوم و سوم استفاده شد [۲، ۳]. بنابراین آمین‌های نوع سوم برای استخراج اورانیوم از محلول‌های بدست آمده از فرآیند لیچینگ اسیدی با اسید سولفوریک بطور گسترده استفاده می‌شوند، اما برای استخراج اورانیوم از محلول بدست آمده از فرآیند لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک استفاده از آلکیل فسفات خنثی (تری بوتیل فسفات) بعنوان استخراج‌کننده می‌تواند موثرتر باشد [۴-۷].

بنابراین جداسازی اورانیوم از محیط سولفات به دلیل کاربردی بودن این مرحله برای تولید کنسانتره اکسید اورانیوم، به منظور تولید سوخت از اهمیت ویژه‌ای در صنعت هسته‌ای برخوردار است. ضرورت انجام این تحقیق، شناسایی و تعیین پارامترهای فرآیندی مؤثر در استخراج بهینه اورانیوم با استخراج‌کننده آلآمین ۳۳۶ از محلول سولفات سنتزی و محلول فروشویی شده بندرعباس در حضور ناخالصی‌ها و اثر ناخالصی‌ها بر این پارامترهای در مقیاس آزمایشگاهی به روش استخراج با حلال است.

۲- روش انجام آزمایش‌ها و محاسبات

آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی به روش ناپیوسته به منظور استخراج اورانیوم از محیط سولفات در دو شرایط مختلف (محلول سنتزی و محلول فروشویی بندرعباس) با استفاده از آلآمین ۳۳۶ انجام شدند. در بخش اول، محلول سنتزی بدون حضور ناخالصی‌ها شامل محلول آبی حاوی یون‌های اورانیوم با غلظت نزدیک به غلظت این عنصر در محلول فروشویی (۲۵۰ ppm) با انحلال استات اورانیل در آب مقطر تهیه شد. در بخش دوم از محلول فروشویی بندرعباس با غلظت‌های مشخص از اورانیوم و عناصر همراه که عمده‌ترین آنها آهن با غلظت ۱۰۸۰ ppm بود، استفاده گردید و pH فاز آبی با استفاده از آمونیاک و هیدروکسید سدیم (با درجه آزمایشگاهی) تنظیم شد. فاز آلی شامل آلآمین ۳۳۶ بعنوان استخراج‌کننده و کروزن صنعتی بعنوان رقیق‌کننده بکار گرفته شد. همچنین به علت تشکیل فاز سوم در هنگام استفاده از محلول فروشویی واقعی، از ایزودکانول بعنوان اصلاح‌کننده نیز استفاده گردید. به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی مؤثر بر استخراج از روش تک متغیر استفاده شده است. پارامترهایی مانند ضریب توزیع (D) و بازده استخراج (E%) توسط معادلات زیر محاسبه شدند:

$$D = \frac{[M]_t - [M]_{aq}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad (2)$$

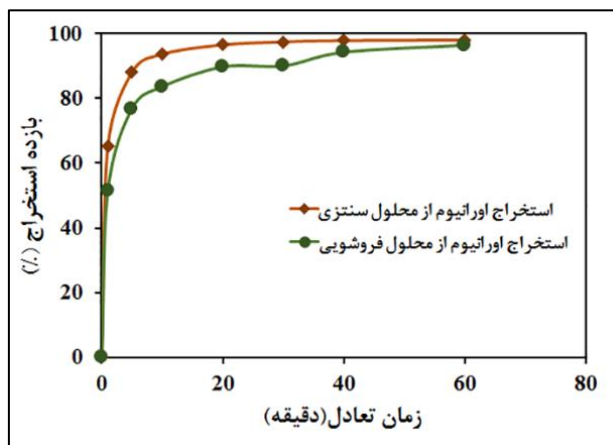
در این معادلات $[M]_{aq}$ و $[M]_t$ غلظت اولیه و نهایی باقی مانده فلز در فاز آبی، V_{aq} و V_{org} حجم فازهای آلی و آبی بوده $[M]_{aq,org}$ غلظت تعادلی فلز در محلول بازیابی و $[M]_{org,t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی در مرحله استخراج می‌باشد.



۳- نتایج و بحث

۳-۲- زمان تعادل

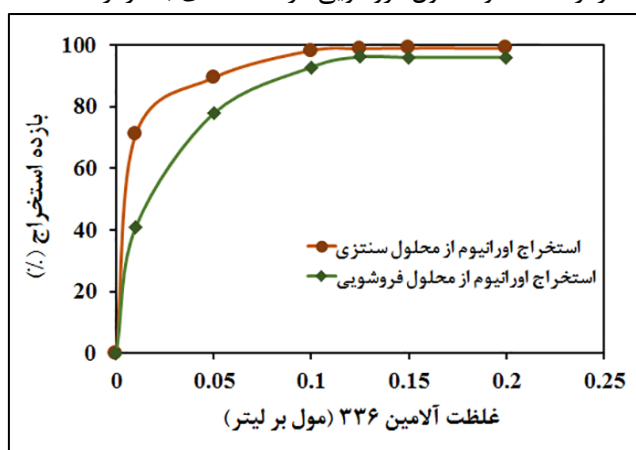
زمان استخراج به عنوان یکی از پارامترهای فرآیندی در استخراج اورانیوم از محیط سولفات با استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶ بررسی شد که تغییرات درصد استخراج اورانیوم از محلول سنتزی و محلول فروشویی برحسب زمان در شکل (۱) آورده شده است، مطابق این نمودارها مشاهده شد که ماکزیمم درصد استخراج برای محلول سنتزی در مدت ۳۰ min و برای محلول فروشویی بندرعباس ۶۰ min حاصل شد.



شکل ۱- اثر زمان بر بازده استخراج اورانیوم از محیط سولفات با استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶

۳-۲- غلظت استخراج‌کننده

اثر تغییرات غلظت استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶ در میزان استخراج اورانیوم از محلول سنتزی و فروشویی واقعی بررسی و در شکل (۲) آورده شده است. مطابق با این نمودارها مشاهده شد که بیشینه استخراج برای عنصر اورانیوم با آل‌امین ۳۳۶ در محلول سنتزی در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱ M و محلول فروشویی در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱۲۵ M بدست آمد.



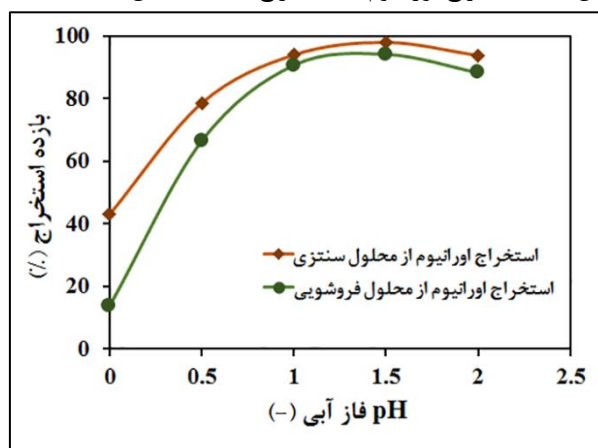
شکل ۲- اثر غلظت استخراج‌کننده بر بازده استخراج اورانیوم

۳-۳- غلظت سولفات و pH اولیه فاز آبی

به منظور تنظیم pH محلول آبی از ترکیبات هیدروکسیدپتاسیم یا اسید سولفوریک استفاده شد. باید دقت شود که اضافه کردن سولفوریک اسید نه تنها باعث افزایش اسیدیته (کاهش pH) محلول آبی می‌شود بلکه غلظت سولفات (SO_4^{2-}) را نیز در محلول آبی افزایش می‌دهد. سولفات‌های اضافی با استخراج اورانیوم رقابت می‌کنند و به همین خاطر با افزایش غلظت سولفات، استخراج اورانیوم کاهش می‌یابد. یکی از پارامترهای فرآیندی مهم در استخراج اورانیوم از محیط سولفات با استخراج‌کننده



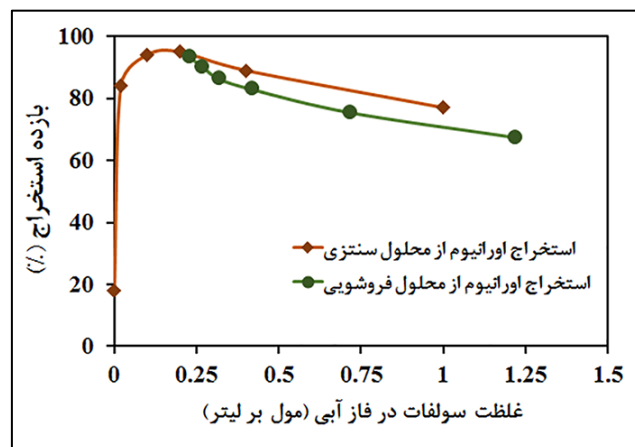
آمینی، pH اولیه محلول آبی است که نمودار تغییرات غلظت pH اولیه فاز آبی در استخراج اورانیوم با آلومین ۳۳۶ در شکل (۳) آورده شده است. تغییرات pH اولیه فاز آبی در این نمودار نشان می‌دهد که ماکزیمم درصد استخراج در محدوده pH های ۱ تا ۱/۵ مشاهده می‌شود، بطوریکه در pH های کمتر از ۱ و بیشتر از ۲، درصد استخراج اورانیوم کاهش می‌یابد. بنابراین $pH=1$ به عنوان pH مناسب برای استخراج از محلول سنتزی و $pH=1.5$ (pH محلول فروشویی) به عنوان pH مناسب برای استخراج از محلول واقعی برای انجام آزمایش‌های استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده آلومین ۳۳۶، انتخاب گردید.



شکل ۳- اثر pH اولیه محلول آبی بر استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده آلومین ۳۳۶

۴- اثر غلظت یون سولفات در فاز آبی

تغییرات غلظت یون سولفات در محدوده صفر تا ۱ مولار برای محلول سنتزی و در محدوده ۰/۲ تا ۱/۲ برای محلول فروشویی بر میزان بازده استخراج اورانیوم از محلول سولفاته با استخراج‌کننده آلومین ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. افزایش غلظت یون سولفات منجر به افزایش گونه‌های سولفات اورانیل در فاز آبی که قابل استخراج با استخراج‌کننده آمینی می‌باشند، می‌شود. اما افزایش بیش از حد غلظت یون سولفات، منجر به رقابت بین این گونه و گونه‌های سولفات اورانیل در فاز آبی شده و در نتیجه میزان استخراج گونه اورانیوم کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت که با افزایش غلظت یون سولفات در محدوده صفر تا ۰/۲ مولار درصد استخراج اورانیوم افزایش قابل توجهی داشت، اما با افزایش بیشتر در غلظت یون سولفات درصد استخراج اورانیوم کاهش یافت. بنابراین غلظت ۰/۱۵ M برای محلول سنتزی و غلظت ۰/۲۲ M برای محلول فروشویی (غلظت اولیه سولفات در محلول فروشویی) بعنوان غلظت بهینه یون سولفات برای دو حالت انتخاب شد.

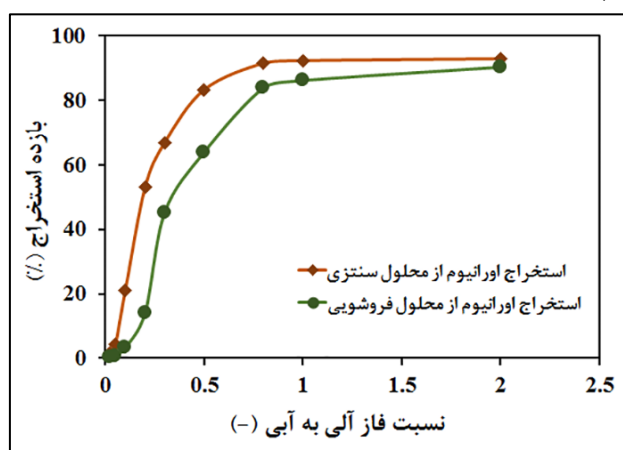


شکل ۴- اثر غلظت سولفات در فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم



۵- نسبت فاز آلی به آبی

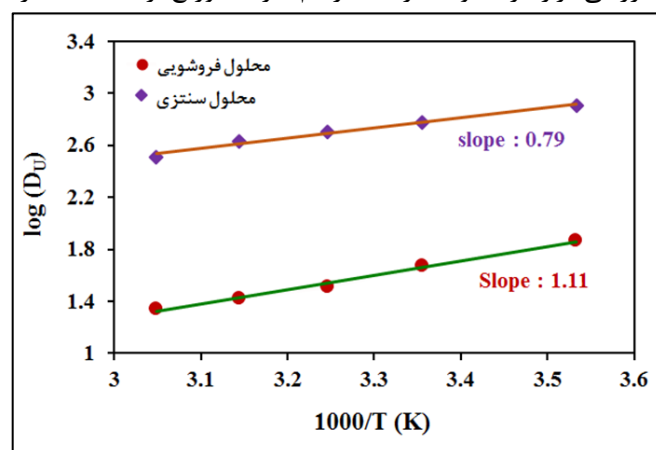
مطابق نتایج میزان تغییرات نسبت فاز آلی به آبی بر روی درصد استخراج (شکل ۶) مشاهده شد که در نسبت‌های بالاتر از یک به یک، میزان استخراج به مقدار بیشینه خود می‌رسد، بنابراین نسبت O/A برابر با یک به عنوان مناسب‌ترین نسبت برای انجام آزمایش‌های استخراج انتخاب شد.



شکل ۵- اثر نسبت فاز آلی به آبی بر استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶

۶- اثر دمای واکنش

بررسی اثر دما بر میزان استخراج اورانیوم از محیط سولفات سنتزی و فروشویی با استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶ و رقیق‌کننده کروزن در بازه (۵-۵۵ °C) مورد بررسی قرار گرفت و تغییرات لگاریتم توزیع برحسب دما در شکل (۸) آورده شده است.



شکل ۸- اثر دما بر استخراج اورانیوم از محیط سولفات با استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶

(شرایط آزمایش محلول سنتزی: $[Alamine\ 336]=0.1\ M$, $[U]=250\ ppm$, $[SO_4^{2-}]=0.2\ M$, $pH=1$, $(O/A=1, time=1\ h)$)

(شرایط آزمایش محلول فروشویی: $[Alamine\ 336]=0.125\ M$, $[Isodecanol]=5\% (v/v)$, $[SO_4^{2-}]=0.22\ M$, $[U]=240\ ppm$, $Time=5\ min$, $pH=1.4$, $O/A=1$)

همچنین پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) و تغییرات آنتروپی (ΔS) واکنش استخراج در هر دو شرایط محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱- بررسی اثرات دما و تعیین پارامترهای ΔH ، ΔG و ΔS در استخراج اورانیوم از محیط سولفات با آلامین ۳۳۶



نوع فاز آبی	فلز	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
محلول سنتزی	اورانیوم	-۱۵/۱	-۱۴/۵	-۲/۱
محلول فروشویی	اورانیوم	-۲۱/۳	-۶/۸	-۴۸/۵

با توجه به منفی بودن مقدار ΔG براساس نتایج بدست آمده در جدول (۱) در هر دو شرایط مشخص می‌شود که استخراج اورانیوم از محلول سنتزی و فروشویی با استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶ فرآیند خودبه‌خودی می‌باشد. همچنین منفی بودن مقدار ΔH براساس نتایج بدست آمده، نشان‌دهنده گرمازا بودن فرآیند استخراج است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما، تأثیر منفی روی استخراج اورانیوم دارد. از آنجایی که کار در دماهای پایین‌تر از دمای محیط، مشکلات اقتصادی و فنی خاصی را داراست، بنابراین دمای مطلوب جهت استخراج اورانیوم از محیط سولفات با استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶، دمای محیط ($^{\circ}\text{C}$) (۲۵) در نظر گرفته شد.

۷- مراجع

- [۱] F. Habashi, *A textbook of hydrometallurgy: Métallurgie extractive Québec*, Enr., ۱۹۹۳.
- [۲] D. J. Crouse and K. B. Brown, "Recovery of Thorium, Uranium and Rare Earths from Monazite Sulfate Liquors by the Amine Extraction (Amex) Process," Oak Ridge National Laboratory (ORNL-۲۷۲۰) ۱۹۵۹.
- [۳] K. B. Brown and C. F. Coleman, "Solvent Extraction in Ore Processing," ۱۹۵۸.
- [۴] M. Alibrahim and H. Shlewit, "Solvent Extraction of Uranium(VI) by Tributyl Phosphate / Dodecane from nitric acid medium," *Chemical Engineering*, vol. ۵۱, pp. ۵۷-۶۰, ۲۰۰۷.
- [۵] A. Senol, "Liquid-liquid extraction of uranium(VI) from aqueous acidic solutions using Alamine, TBP and CYANEX systems," *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, vol. ۲۵۸, pp. ۳۶۱-۳۷۲, ۲۰۰۳.
- [۶] J. E. Quinn, D. Wilkins, and K. H. Soldenhoff, "Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA/Alamine ۳۳۶ mixed reagent," *Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA/Alamine 336 mixed reagent*, vol. ۱۳۴, pp. ۷۴-۷۹, ۲۰۱۳.
- [۷] J. Kumar, J. Kim, J. Lee, and H. Yoon, "A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions," *Separation & Purification Reviews*, vol. ۴۰, pp. ۷۷-۱۲۵, ۲۰۱۱.



بررسی استخراج اورانیوم از محلول نیترا ته به روش استخراج مایع-مایع: بررسی استخراج کننده‌های مختلف (کد مقاله: ۱۱۶۷)

فرشته خان‌رمکی*

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران، ایران

چکیده

با توجه به کاربرد اورانیوم بعنوان سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای، استخراج اورانیوم یکی از فرآیندهای حائز اهمیت می‌باشد. روش استخراج مایع-مایع یکی از روش‌های پرکاربرد در صنعت برای خالص‌سازی فلزات می‌باشد. استخراج حلالی مایع-مایع یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای استخراج اورانیوم از محلول‌های آبی است. در این بررسی، توانایی استخراج کننده‌های مختلف (دهپا، آلامین ۳۳۶ و تری بوتیل فسفات) برای استخراج اورانیوم از یک محیط نیترا تی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شد. نتایج تجربی نشان داد که تمایل استخراج کننده‌ها برای استخراج اورانیوم از محیط نیترا تی بصورت دهپا < تری بوتیل فسفات < آلامین ۳۳۶ می‌باشد. با توجه به عملکرد بالاتر دهپا در استخراج اورانیوم، تاثیر پارامترهای فرآیندی موثر بر استخراج اورانیوم مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج تجربی، غلظت استخراج کننده 0.05 M ، غلظت نیترا ت در فاز آبی برابر با 0.1 ، زمان تماس $\min$ ۳۰، نسبت فاز ی برابر با 0.5 و دمای محیط بعنوان شرایط بهینه انتخاب شد. همچنین بالاترین درصد استخراج اورانیوم 99.7% درصد با استخراج کننده دهپا در شرایط بهینه حاصل گردید.

کلید واژه: اورانیوم، دهپا، استخراج مایع-مایع، محلول نیترا تی، بازده استخراج

Investigation of uranium extraction from nitrate solution using liquid-liquid extraction method: Investigation of different extractants

Fereshte Khanramaki

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran-Iran

Abstract

Considering the use of uranium as a fuel in nuclear power plants, uranium extraction is one of the most effective processes. Liquid-liquid extraction is one of the most widely used methods in industry for purification of metals. Liquid-liquid extraction is one of the most common methods for uranium extraction from aqueous solutions. In this study, the ability of different extractants (DEHPA, Alamine ۳۳۶ and TBP) for uranium extraction from a nitrate solution was investigated on a laboratory scale. Experimental results showed that the tendency of the extractants for uranium extraction from a nitrate solution was as follows: DEHPA > TBP > Alamine ۳۳۶. Considering the higher performance of DEHPA in uranium extraction, the effect of process parameters on uranium extraction was evaluated. According to the experimental results, the extractant concentration was 0.05 M , the nitrate concentration in the aqueous phase equal to 0.1 , the contact time equal to 30 min , the phase ratio equal to 1 and the ambient temperature was selected as the optimal conditions. Also, the highest uranium extraction efficiency of 99.7% was achieved with the DEHPA under optimal process conditions.

Keywords: Uranium, DEHPA, Liquid-liquid Extraction, Nitrate Solution, extraction efficiency



۱- مقدمه

از دیدگاه راهبردی و اقتصاد انرژی، اورانیوم یکی از مهم‌ترین عناصر زمین بشمار می‌رود. امروزه به دلیل در حال کار بودن راکتورهای هسته‌ای متعدد برای تولید برق در سراسر جهان، همچنین بکارگیری بیش از ۲۲۰ راکتور هسته‌ای کوچک بعنوان نیروی رانش در زیر دریایی‌ها و شناورهایی که نیاز به کار بلند مدت بدون سوخت‌گیری دارند، اهمیت این عنصر بیش از پیش مشخص شده است [۱].

روش‌های کاربردی به منظور استخراج و جداسازی عناصر از محلول‌های آبی مختلف عبارتند از روش‌های استخراج مایع-مایع، روش‌های جذب، تبادل یونی، غشاء مایع و رسوبدهی [۲، ۳] می‌باشند. یکی از مهمترین روش‌های استخراج فلزات، روش استخراج مایع-مایع است که به طور گسترده در صنایع مختلف مانند هیدرومتالورژی، داروسازی و هسته‌ای مورد استفاده است. در مقایسه با سایر روش‌های استخراج یک روش بسیار آسان، کم‌هزینه، دارای پتانسیل بالا در گزینش‌پذیری و کاربرد وسیع و راندمان استخراج بالا می‌باشد [۴، ۵].

انتخاب استخراج‌کننده یکی از مهمترین پارامترهای موثر در فرآیند استخراج مایع-مایع می‌باشد. بنابراین در سیستم‌های استخراج مایع-مایع، حلال‌های فسفاته، آمین‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک معمولاً مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۶]. بر اساس مطالعات صورت گرفته، ترکیبات مختلفی از جمله ترکیبات مختلف سیانکس، آمین‌ها، تری بوتیل فسفات، دی‌اتیل هگزیل فسفریک اسید و ... برای استخراج اورانیوم از محلول‌های مختلف استفاده می‌شوند [۷].

به منظور افزایش خلوص اورانیوم در محصول نهایی روش استخراج مایع-مایع مورد ارزیابی می‌باشد. لذا ضروری است توانایی حلال‌های مختلف برای استخراج اورانیوم مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. در تحقیق حاضر باتوجه به اهمیت بالای عنصر اورانیوم در صنعت هسته‌ای و روش استخراج مایع-مایع بعنوان یکی از صنعتی‌ترین روش‌ها برای استخراج و خالص‌سازی فلزات، توانایی حلال‌های مختلف برای استخراج اورانیوم از یک محلول آبی نیتراتی بررسی گردید. تاثیر پارامترهای فرآیندی مختلف شامل نوع و غلظت حلال، غلظت یون نیترات در فاز آبی، زمان تماس، نسبت فاز و دما بر روی درصد استخراج اورانیوم به روش تک‌متغیر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که برای استخراج اورانیوم از محیط نیتراتی استخراج‌کننده دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید استخراج‌کننده مناسب می‌باشد و در نتیجه شرایط بهینه استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده انتخابی بازده استخراج اورانیوم تعیین شد.

۲- روش کار

هدف از تحقیق حاضر انتخاب نوع استخراج‌کننده مناسب و تعیین پارامترهای فرآیندی بهینه در استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی به روش تک متغیر بود. بنابراین برای انجام آزمایش با انحلال استات اورانیل در آب مقطر فاز آبی و از استخراج‌کننده‌های مختلف و کروزن فاز آلی تهیه گردید. سپس دو فاز آبی و آلی با نسبت فاز مشخص به یک ظرف در بسته منتقل و برای مدت زمان مشخص در داخل تکاننده با دور ۱۵۰ rpm و در دمای محیط در تماس با یکدیگر قرار گرفتند. پس از رسیدن به تعادل جداسازی دو فاز انجام شد. غلظت فلز در فاز آبی با استفاده از ICP-AES مشخص و غلظت فلز در فاز آلی با موازنه جرم تعیین گردید. ضریب توزیع (D) و بازده استخراج (E%) با معادلات زیر محاسبه شدند.

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \left(\frac{[M]_t - [M]_{aq}}{[M]_{aq}} \right) \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1)$$

$$\%Extraction = \frac{D \times \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1 + (D \times \frac{V_{org}}{V_{aq}})} \times 100 = \frac{D}{D + (\frac{V_{aq}}{V_{org}})} \times 100 \quad (2)$$

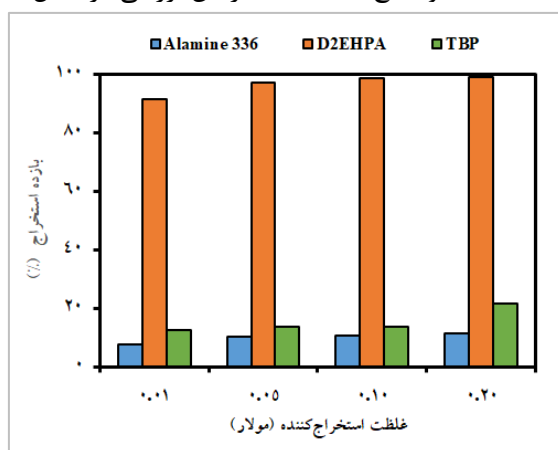


در این معادله $[M]_t$ و $[M]_a$ غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی، V_o و V_a حجم‌های فازهای آلی و آبی هستند. $[M]_{aq,a}$ غلظت تعادلی یون فلزی در محلول اسیدی و $[M]_{org,t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین نوع و غلظت بهینه استخراج‌کننده مناسب

به منظور تعیین استخراج‌کننده مناسب برای استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی از استخراج‌کننده‌های آنیونی، کاتیونی و خنثی از جمله دهپا (دی-۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید، تی بی پی (تری بوتیل فسفات) و آمین نوع سوم (آلامین ۳۳۶) در محدوده غلظت ۰/۰۲-۰/۰۱ مولار استفاده شدند و نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل ۱ آورده شده است.



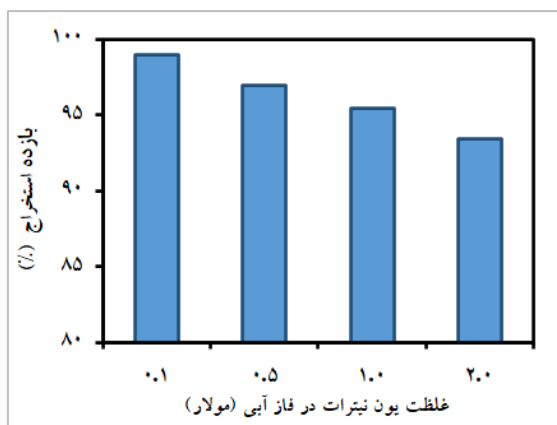
شکل ۱- بررسی اثر نوع و غلظت استخراج‌کننده بر استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی

(شرایط آزمایش: غلظت اورانیوم، ۲۵۰ mg/l؛ غلظت نیترات، ۰/۵ M؛ pH=۱، O/A=۱، زمان تعادلی، ۳۰ min؛ $T=25^{\circ}\text{C}$)

نتایج نشان می‌دهد که استخراج‌کننده دهپا برای استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی در این شرایط آزمایش گزینه مناسب‌تری است. به منظور تعیین غلظت بهینه می‌توان گفت که در غلظت ۰/۰۵ مولار بازده استخراج توریم به مقدار قابل قبولی می‌رسد. بطوریکه با افزایش بیشتر در غلظت استخراج‌کننده تغییر چندان قابل ملاحظه‌ای در بازده استخراج مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به قیمت بالای استخراج‌کننده‌ها، غلظت ۰/۰۵ مولار بعنوان غلظت بهینه استخراج‌کننده در فرآیند انتخاب شد.

۳-۲- تعیین غلظت بهینه یون نیترات

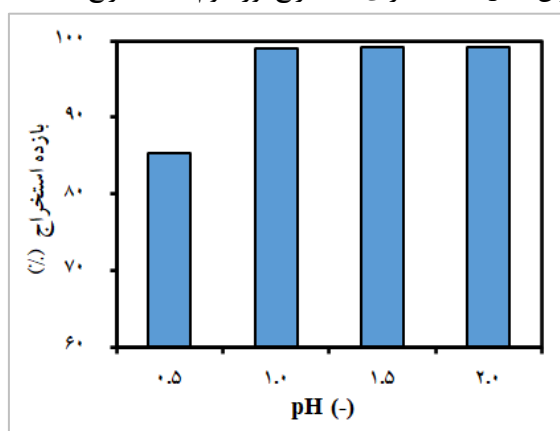
تغییرات غلظت یون نیترات در محدوده ۲ M - ۰/۱ بر میزان بازده استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی با استخراج‌کننده دهپا مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۲ آورده شده است. افزایش غلظت یون نیترات منجر به کاهش گونه نیترات اورانیل در فاز آبی که قابل استخراج با استخراج‌کننده اسیدی می‌باشند، می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت که با افزایش غلظت یون نیترات روند کاهشی در مقدار درصد استخراج اورانیوم مشاهده شد. بنابراین غلظت ۰/۱ M بعنوان غلظت بهینه یون نیترات در فرآیند انتخاب شد.



شکل ۲- اثر غلظت نترات در فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم با استخراج کننده دهپا
(شرایط آزمایش: غلظت اورانیوم، 250 mg/L ، غلظت دهپا، 0.05 M ، $\text{pH}=1$ ، $O/A=1$ ، دقت ۳۰ دقیقه، 25°C دما)

۳-۳- تعیین pH بهینه فاز آبی

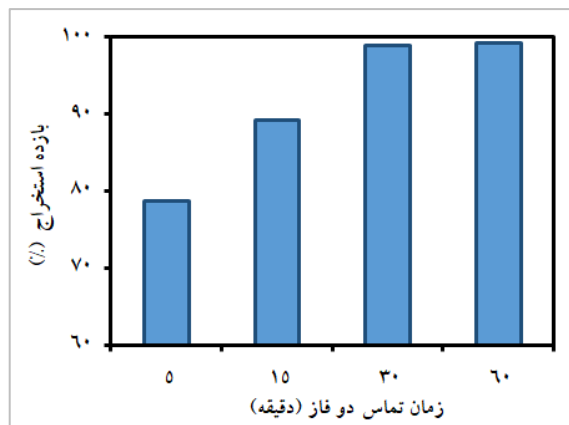
استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی در pHهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج اثر pH فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم، می‌توان گفت با افزایش pH محلول از مقدار ۰.۵ به ۱، مقدار بازده استخراج اورانیوم از ۸۵/۲۸ به ۹۹ درصد افزایش یافت. بطوریکه با افزایش pH به بالاتر از ۱، تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. بنابراین، pH برابر با ۱ به عنوان pH مناسب برای استخراج اورانیوم با استخراج کننده دهپا انتخاب گردید.



شکل ۳- اثر pH فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم از محیط نیتراتی با استخراج کننده دهپا
(شرایط آزمایش: غلظت اورانیوم، 250 mg/L ، غلظت دهپا، 0.05 M ، $O/A=1$ ، دقت ۳۰ دقیقه، 25°C دما)

۳-۴- تعیین زمان بهینه استخراج

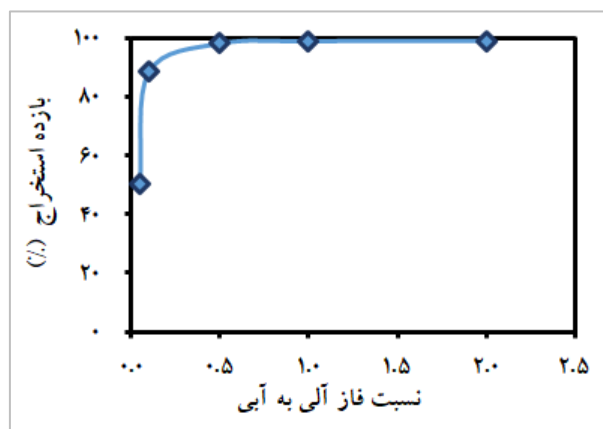
تغییرات بازده استخراج برحسب زمان به عنوان یکی از پارامترهای فرآیندی در استخراج بشمار می‌رود. زیرا با افزایش زمان هم‌خوردن، تماس بین دو فاز و در نتیجه انتقال جرم افزایش می‌یابد. تغییرات بازده استخراج برحسب زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق این نمودار مشاهده شد که ماکزیمم بازده استخراج اورانیوم در مدت زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد و با افزایش بیشتر زمان تماس دو فاز تغییر قابل ملاحظه‌ای در بازده استخراج مشاهده نگردید. از این رو مدت زمان ۳۰ دقیقه برای داشتن حداکثر بازده استخراج اورانیوم در فرآیند انتخاب شد.



شکل ۴- اثر زمان بر بازده استخراج اورانیوم از محیط نیتراتی با استخراج‌کننده دهپا
(شرایط آزمایش: 250 mg/l غلظت اورانیوم، 0.05 M غلظت دهپا، 0.1 M غلظت نیترات، $\text{pH}=1$ ، $\text{O/A}=1$ ، 25°C دما)

۳-۵- تعیین نسبت بهینه فاز آلی به آبی

نسبت حجمی دو فاز نقش مهمی در فرآیند استخراج و میزان استخراج بوسیله فاز آلی دارد، بطوریکه افزایش نسبت فاز آلی به آبی باعث افزایش درصد استخراج می‌شود. از آنجایی که در حالت تعادل، جداسازی کامل امکان‌پذیر نیست، افزایش این نسبت تا مقداری معین، سبب افزایش استخراج شده و پس از آن تأثیری در استخراج نخواهد داشت، جز اینکه باعث افزایش زمان جدایی دو فاز می‌شود. نتایج میزان تغییرات نسبت فاز آلی به آبی بر روی بازده استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی با دهپا در شکل ۵ آورده شده است، مطابق این نمودار مشاهده شد که در نسبت فازی برابر با 0.5 ، بازده استخراج 98.28% درصد محاسبه شد. بطوریکه با افزایش در نسبت فازی به مقدار 1 ، بازده استخراج 99.08% درصد بدست آمد. بطوریکه می‌توان گفت تغییر قابل توجهی مشاهده نشد. از آنجایی که در نسبت فازی کمتر از یک مقدار مصرف حلال کاهش می‌یابد از نظر اقتصادی نیز به صرفه می‌باشد، بنابراین نسبت O/A برابر با 0.5 به عنوان مناسب‌ترین نسبت فازی انتخاب شد.



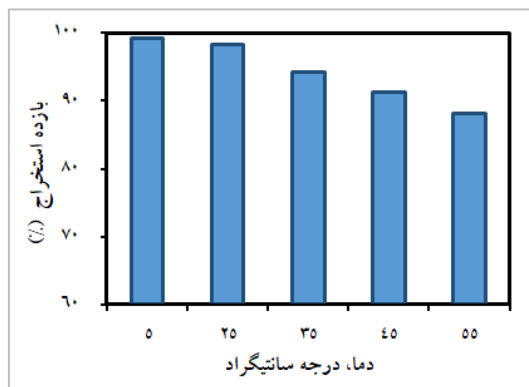
شکل ۵- اثر نسبت فاز آلی به آبی بر بازده استخراج اورانیوم از محیط نیتراتی با استخراج‌کننده دهپا
(شرایط آزمایش: 250 mg/l غلظت اورانیوم، 0.05 M غلظت دهپا، 0.1 M غلظت کلرید، $\text{pH}=1$ ، 30 دقیقه زمان، 25°C دما)

۳-۶- تعیین دمای بهینه واکنش

بررسی اثر دما بر بازده استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی با استخراج‌کننده دهپا و رقیق‌کننده کروزن در بازه $(5-55^\circ\text{C})$ مورد بررسی قرار گرفت و تغییرات در شکل ۴ آورده شده است. براساس نتایج می‌توان گفت افزایش دما، تأثیر منفی روی



استخراج اورانیوم دارد. از آنجایی که بازده استخراج در دماهای ۵ و ۲۵ °C تفاوت قابل ملاحظه‌ای نداشت و از طرفی کار در دماهای پایین‌تر از دمای محیط، مشکلات اقتصادی و فنی خاصی را داراست، بنابراین دمای مطلوب جهت استخراج اورانیوم، دمای ۲۵ °C در نظر گرفته شد.



شکل ۶- اثر دمای واکنش بر بازده استخراج اورانیوم از محیط نیتراتی با استخراج‌کننده دهپا
(شرایط آزمایش: غلظت اورانیوم، ۲۵۰ mg/l؛ غلظت دهپا، ۰/۰۵ M؛ غلظت کلرید، ۰/۱ M، pH=۱، دقت ۳۰=زمان، O/A=۰/۵)

۴. نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج تحقیق می‌توان گفت برای استخراج اورانیوم از محیط نیتراتی استخراج‌کننده دهپا مناسب‌تر می‌باشد. مقادیر بهینه پارامترهای فرآیندی استخراج اورانیوم از محلول نیتراتی با استخراج‌کننده دهپا در مقیاس آزمایشگاهی به شرح زیر حاصل گردید: غلظت استخراج‌کننده برابر با ۰/۰۵ M، غلظت یون نیترات برابر با ۰/۱ M، زمان تعادلی برابر با ۳۰ دقیقه، pH فاز آبی برابر با ۱، نسبت فاز آلی به آبی برابر با ۰/۵ و دمای ۲۵ °C.

۵. مراجع

- [۱] P. D. Wilson, *The Nuclear Fuel Cycle*: Oxford Science Publications, ۱۹۹۶.
- [۲] S. Radhika, B. N. Kumar, M. L. Kantam, and B. R. Reddy, "Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents," *Sep. Purif. Technol.*, vol. ۷۵, pp. ۲۹۵-۳۰۲, ۲۰۱۰.
- [۳] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, and F. Doyle, "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions," *Miner. Eng.*, vol. ۵۶, pp. ۱۰-۲۸, ۲۰۱۴.
- [۴] F. Habashi, "A textbook of hydrometallurgy: Métallurgie extractive," E. Québec, Ed., ed, ۱۹۹۳.
- [۵] H. Singh and C. K. Gupta, "Solvent Extraction in Production and Processing of Uranium and Thorium," *Miner. Proc. Extr. Metall. Rev.*, vol. ۲۱(۱-۵), pp. ۳۰۷-۳۴۹, ۲۰۰۰.
- [۶] R. K. Mishra, P. C. Rout, K. Sarangi, and K. C. Nathasarma, "A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex ۹۲۱ and Cyanex ۹۲۳," *Hydrometallurgy*, vol. ۱۰۴, pp. ۲۹۸-۳۰۳, ۲۰۱۰.
- [۷] M. A. Didi, D. Villemain, O. Abderrahim, and A. Azzouz, "Liquid-liquid extraction of thorium(IV) by fatty acids: a comparative study," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. ۲۹۹, pp. ۱۱۹۱-۱۱۹۸, ۲۰۱۴.



محاسبه ثابتهای الاستیک بلور UO₂ با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده هابارد (DFT+U) (کد مقاله : ۱۱۷۹)

پیامی شبستر، محمود* - شیخی، سمیرا - باسعادت، محمد رضا

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، گروه فیزیک نظری و محاسباتی

چکیده:

دی اکسید اورانیوم که بعنوان سوخت در راکتورهای هسته‌ای آب سبک بکار گرفته می‌شود، بطور مداوم در معرض آسیبهای تابشی ناشی از برخورد با ذرات پر انرژی می‌باشد. انباشت نقیصه‌های حاصل از این برخوردها باعث تغییرات در میکرو ساختار سوخت می‌شود که به نوبه خود باعث ظهور تنش‌های موضعی و ایجاد کرنش در سوخت می‌گردد. یکی از پیامدهای تغییر در میکروساختار، متورم شدن سوخت است که می‌تواند به غلاف سوخت آسیب زده و باعث نشت مواد رادیو اکتیو به بیرون راکتور گردد. لذا، پایش مداوم تغییرات در میکرو ساختار و بررسی تغییر در خواص مکانیکی سوخت اهمیت حیاتی دارد. بررسی ثابتهای الاستیک و تحلیل رفتار آنها کمک شایانی برای درک رفتار مکانیکی می‌نماید. در این پژوهش، ما با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده توسط مدل هابارد و محاسبات ابتدا به ساکن، ثابتهای الاستیک تک بلور دی اکسید اورانیوم را محاسبه کرده و با مقادیر تجربی موجود مقایسه کرده ایم. این مقایسه توافق بسیار خوبی را بین محاسبات و تجربه نشان می‌دهد. با توجه به همخوانی تجربه و محاسبات می‌توان با اطمینان زیاد محاسبات را برای حالت‌های پیچیده تر قرص سوخت، که پلی کریستال است و داخل آن نقیصه‌های متعددی وجود دارد، انجام داد و نتایج قابل اعتمادی را جهت پیش بینی رفتار مکانیکی سوخت به دست آورد.

کلمات کلیدی: دی اکسید اورانیوم، آسیب تابشی، استرس، کرنش، ثابت الاستیک، نظریه تابعی چگالی

Calculation of Elastic Constants of UO₂ using the Hubbard-Corrected Density-Functional Theory DFT+U

Payami Shabestar, Mahmoud*, Sheykhi, Samira, Basaadat, Mohammad Reza

Theoretical & Computational Physics Group, Physics & Accelerators Research School,
Nuclear Science & Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran

Abstract:

Uranium dioxide which is used as a fuel in light water nuclear reactors, is continually exposed to radiation damage originated from the collision of high-energy particles. Accumulation of the resulting defects gives rise to the evolution in the microstructure of the fuel which in turn brings about local tensions and strains in the fuel. One of the after effects due to evolution of microstructure is swelling of the fuel which can damage the fuel cladding and therefore leakage of the radioactive particles. Hence, it is vital to continually monitor the evolution in the microstructure and analysis of the changes in the mechanical properties of the fuel. The study of the elastic constants and analysis of their behavior is very helpful in understanding the mechanical properties of the fuel. In this research, using the Hubbard-corrected density-functional theory and ab-initio method, we have calculated the elastic



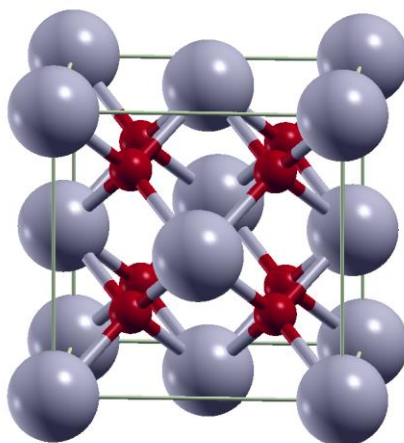
constants of the uranium dioxide single crystal and compared the results with the existing experimental data. The comparison reveals a good agreement between the theory and experiment. According to this good agreement, we can reliably extend our calculations to the complicated system of fuel pellet, which is in the form of a poly-crystal and hosts various defects, to predict the mechanical behavior of the fuel.

Key words: Uranium dioxide, Radiation damage, Stress, Strain, Elastic constant, Density-functional theory

۱- مقدمه:

الف- معرفی سوخت UO_2

دی اکسید اورانیوم سالهاست که بعنوان سوخت هسته‌ای با عملکرد عالی در راکتورهای آب سبک^{۵۹} (LWR) مورد استفاده قرار می‌گیرد. بلور دی اکسید اورانیوم را با دقت خوبی می‌توان توسط گروه فضایی مکعبی $Fm\bar{3}m$ (شماره گروه فضایی ۲۲۵) که در شکل (۱) نشان داده شده است. این بلور در دماهای پایین نظم پادفرومغناطیس داشته و در دماهای بالا رفتار پارامغناطیسی از خود نشان می‌دهد.



شکل (۱) بلور دی اکسید اورانیوم که با تقریب خوبی توسط گروه فضایی مکعبی $Fm\bar{3}m$ با شماره ۲۲۵ مشخص می‌شود. گوی‌های بزرگ نقره‌ای و کوچک قرمز به ترتیب برای اتمهای اورانیوم و اکسیژن استفاده شده‌اند.

مطالعات و بررسیهای گسترده نشان داده‌اند که UO_2 در مقابل آسیبهای تابشی نسبتاً مقاوم می‌باشد. معذالک، در اثر تابش مداوم نقیصه‌های بلوری ایجاد می‌شوند که ناشی از جابجایی اتمها از مکان شبکه و یا تولید اتمهای سبکتر در اثر واپاشی های هسته‌ای می‌باشد. این نقیصه‌ها به مرور انباشته شده و باعث تغییرات در میکروساختار سوخت می‌شوند. آزمایشات توسط یونهای سنگین سریع^{۶۰} (SHI) با انرژیهای حدود ۷۰ MeV تا ۱ GeV، که شرایط آسیبهای تابشی را ایجاد می‌نمایند، بطور وسیعی انجام شده است [۳ و ۲۱] تا درک ما را از مکانیسم های آسیب تابشی عمیقتر نماید. این آزمایشات نشان داده‌اند که

^{۵۹} Light Water Reactor

^{۶۰} Swift Heavy Ion



تغییرات میکروساختار باعث انبساط شبکه بلوری و تورم^{۶۱} سوخت می شود [۵۴]. در نتیجه این فرایندها استرس^{۶۲} های موضعی در سوخت ایجاد می شود که به نوبه خود باعث کرنش^{۶۳} های موضعی می شود. این تحولات به تغییرات در خواص مکانیکی سوخت منجر می شود و لذا اهمیت بررسی خواص مکانیکی سوخت را آشکار می سازد. برای بررسی خواص مکانیکی یک ماده معمولاً ثابت الاستیک و کمیات مشتق شده از آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. در این پژوهش ما ثابت الاستیک بلور UO₂ را با استفاده از نظریه تابعی چگالی اصلاح شده هابارد^{۶۴} (DFT+U) محاسبه کرده ایم [۷۰].

ب- معرفی DFT+U

در بررسی سیستمهای دارای الکترونهای همبسته قوی توسط نظریه تابعی چگالی نشان داده شده است که در تقریبهایی چگالی موضعی^{۶۵} و گرادیان تعمیم یافته^{۶۶} برای برهمکنشهای تبادل-همبستگی^{۶۷}، خطای خود-برهمکنشی^{۶۸} الکترونها بطور قابل توجهی بزرگ می باشد و این خطا باعث ناجایگزیدگی مفرط اوربیتالهای d و f در این مواد می شود که به نوبه خود باعث پیش بینی غلط رفتار فلزی در عایقهای مات^{۶۹} می گردد. روش نسبتاً کم هزینه برای رفع این مشکل خطای خود-برهمکنشی، استفاده از مدل هابارد جهت تصحیح انرژی همبستگی اوربیتالهای جایگزیده در تابعی انرژی DFT می باشد. در این رهیافت که به DFT+U معروف است، تابعی انرژی بصورت زیر داده می شود [۶]:

$$E_{DFT+U}[n(\vec{r})] = E_{DFT}[n(\vec{r})] + E_{Hub}[\{n_m^{I\sigma}\}] - E_{DC}[\{n^{I\sigma}\}]$$

که در آن $n(\vec{r})$ چگالی الکترونی و $n_m^{I\sigma}$ اعداد اشغال اوربیتالهای اتمی اتم واقع در مکان R_I و $n^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma}$ می باشند. جمله آخر در سمت راست رابطه فوق برای اجتناب از دوبار شمارش برهمکنشهای موجود در جملات اول و دوم آمده است. در رهیافت ساده شده که ناوردای چرخشی می باشد، این تصحیح بصورت ساده زیر در می آید:

$$E_U[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] \equiv E_{Hub} - E_{DC} = \sum_{I,\sigma} \frac{U^I}{2} \text{Tr}[n^{I\sigma}(\mathbf{1} - n^{I\sigma})],$$

که در آن $n^{I\sigma}$ ماتریس اشغال اتمی می باشد. این تصحیح که به تصحیح در-جایگاهی^{۷۰} موسوم است، پیش بینی غلط رفتار فلزی عایقهای مات را تصحیح نموده و رفتار درست عایق را نتیجه می دهد. پارامترهای U^I ، پارامترهای در-جایگاهی هابارد نامیده می شوند، و برای یک ماده شناخته شده این پارامترها به گونه ای تنظیم می شوند که نتایج محاسبات با برخی نتایج تجربی همخوانی داشته باشند.

در این پژوهش ما با استفاده از روش DFT+U ثابتهای الاستیک بلور دی اکسید اورانیوم را محاسبه کرده و با نتایج تجربی مقایسه کرده ایم. نتایج محاسبه شده توافق خوبی را با تجربه نشان می دهد.

۲- روش محاسباتی:

الف- محاسبات DFT+U

- ^{۶۱} Swelling
- ^{۶۲} Stress
- ^{۶۳} Strain
- ^{۶۴} Hubbard-Corrected Density-Functional Theory
- ^{۶۵} Local-Density Approximation
- ^{۶۶} Generalized Gradient Approximation
- ^{۶۷} Exchange-Correlation
- ^{۶۸} Self Interaction
- ^{۶۹} Mott Insulators
- ^{۷۰} On-Site



ساختار بلوری دی اکسید اورانیوم توسط سلول واحد مکعبی با پایه ۱۲ اتمی توصیف می شود (شکل ۱). در آرایش پاد-فرومغناطیسی از مدل ساده ای استفاده می کنیم که در آن صفحات اتمهای U بطور یک در میان اسپینهای در جهت و خلاف جهت محور Z می باشند که آرایش پاد-فرومغناطیسی یک بعدی نامیده می شود. برای برهمکنش الکترون-یون از پتانسیلهای فوق نرم^{۷۱} (USPP) استفاده شده و از آرایشهای اتمی $[Rn] 6s^2 5f^3 6d^1$ برای اورانیوم و $[He] 2s^2 2p^4$ برای اکسیژن استفاده کرده ایم. برای حل معادلات کوهن-شم توسط کد محاسباتی QE [۸]، انرژیهای قطع ۹۰ و ۷۲۰ ریذبرگ را به ترتیب برای بسط توابع موج و چگالی الکترونی در نظر گرفته ایم. انتگرالگیریها در فضای معکوس با مش $6 \times 6 \times 6$ انجام شده اند و ساختارهای هندسی با دقت فشار و نیروی به ترتیب ۰/۵ کیلو بار و ۰/۰۱ mRy/a.u. بهینه شده اند. برای اوربیتالهای هابارد از عملگر تصویر atomic جهت بسط توابع موج کوهن-شم استفاده نموده ایم. مقدار پارامتر هابارد برای اوربیتال ۵f اتم اورانیوم ۲/۴۵ الکترون ولت در نظر گرفته شده است که در حالت ساختار بهینه ثابت شبکه را برابر مقدار تجربی ۵/۴۷ آنگستروم می دهد.

ب- محاسبات ثوابت الاستیک

برای محاسبه ثابتهای الاستیک، ابتدا ساختار را بهینه می نماییم تا با دقت خوبی نیروهای وارد بر اتمها و همچنین استرس وارد بر شبکه بلور برابر صفر شوند. سپس با اعمال تغییرات بر بردارهای شبکه سیستم را کرنشی می نماییم. برای این سیستم کرنش یافته معادلات کوهن-شم DFT+U را حل کرده تانسور استرس را محاسبه می نماییم و در عین حال به اتمها اجازه می دهیم تا مکانهای تعادلی جدید خود را بیابند. در نهایت از رابطه موجود بین استرس و کرنش استفاده کرده و ثابتهای الاستیک را محاسبه می نماییم. تانسورهای مرتبه دوم استرس^{۷۲} و کرنش^{۷۳} که به ترتیب با σ و ϵ نشان داده می شوند، توسط تانسور مرتبه چهارم C بصورت زیر باهم ارتباط دارند [۹]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

که در آن $i, j, k, l = x, y, z$ مولفه های کارتری هستند. هر دو تانسور استرس و کرنش متقارن هستند و در نماد فویت^{۷۴} تحت تبدیل $xx \mapsto 1, yy \mapsto 2, zz \mapsto 3, yz \mapsto 4, xz \mapsto 5, xy \mapsto 6$ رابطه فوق را می توان به شکل ماتریسی بصورت زیر نمایش داد:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ 2\epsilon_4 \\ 2\epsilon_5 \\ 2\epsilon_6 \end{bmatrix}$$

تانسور الاستیک در این نماد بصورت یک ماتریس 6×6 متقارن است که دارای ۲۱ مولفه مستقل می باشد. اگر بردارهای شبکه ساختار بهینه شده را با مجموعه بردارهای $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ نشان دهیم، آنگاه با اعمال ۶ تا تبدیل مستقل F_i (بصورت تک تک) بر روی بردارهای شبکه بهینه شده سیستم را به ۶ حالت کرنشی تبدیل می نماییم:

^{۷۱} Ultra-Soft Pseudo-Potential

^{۷۲} Stress

^{۷۳} Strain

^{۷۴} Voigt Notation



$$F_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, F_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, F_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix}$$

$$F_4 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, F_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, F_6 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

برای هریک از این شش حالت کرنشی، استرس‌ها را به ازای چهار مقدار مختلف δ محاسبه می‌نماییم:
 $\delta \in \{-0.01, -0.005, +0.005, +0.10\}$

و سپس یک خط راست برازش می‌دهیم که ضریب خطی آن ثابت الاستیک را می‌دهد.

۳- نتایج و بحث:

محاسبات را با سلول مکعبی ۱۲ اتمی شکل (۱) شروع کرده و هندسه سیستم را بهینه می‌کنیم تا نیروهای وارد بر اتمها و همچنین استرس وارد بر شبکه با دقت خوبی برابر صفر شوند. نتایج محاسبات برای هندسه بهینه شده در جدول (۱) درج شده است:

جدول (۱) ثابتهای تعادلی شبکه بر حسب آنگستروم، مغناطش کل و مطلق بر حسب بوهر-مگنتون بر واحد فرمول، و فشار بر حسب کیلو بار

سیستم	نتایج	$a=b$	c	Tot-Mag	Abs-Mag	P
UO2	محاسبات حاضر	۵/۴۶۵	۵/۴۷۸	۰/۰۰	۲/۱۴	۰/۰۱
	تجربی	۵/۴۷	۵/۴۷	-	-	-

چنانکه از جدول ملاحظه می‌شود، سیستم در حالت تعادلی اندکی از تقارن مکعبی خارج شده است و این به دلیل ساده سازی مدل و در نظر گرفتن پاد-فرومغناطیس بصورت یک بعدی در راستای Z می‌باشد. برای محاسبه ثابتهای الاستیک لازم است که سیستم تحت کرنش‌های مختلف قرار گرفته و استرسهای ناشی از کرنش‌های اعمال شده محاسبه گردد. با اعمال عملگر کرنش F_1 ، ۶ تا از عناصر ثابت الاستیک $C_{11}, C_{21}, C_{31}, C_{41}, C_{51}, C_{61}$ تعیین می‌شوند همچنین، با اعمال عملگر کرنش F_2 ، شش تای دیگر از عناصر ثابت الاستیک $C_{12}, C_{22}, C_{32}, C_{42}, C_{52}, C_{62}$ به دست می‌آیند و الی آخر. در جدول (۲)، نتایج محاسبات ثابتهای الاستیک درج شده و با مقادیر تجربی مقایسه شده اند. تطابق بسیار خوبی بین محاسبات و نتایج تجربی ملاحظه می‌شود.



جدول (۲) ثابتهای الاستیک محاسبه شده بر حسب گیگا پاسکال. مقادیر تجربی [۱۰] داخل پرانتز ها درج شده اند.

C_{ij}	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$j = 5$	$j = 6$
$i = 1$	$371/9(395 \pm 1)$	$121/0(121 \pm 2)$	$124/9$	$0/0$	$0/0$	$0/0$
$i = 2$	$121/1$	$371/9$	$124/9$	$0/0$	$0/0$	$0/0$
$i = 3$	$124/9$	$124/8$	$377/6$	$0/0$	$0/0$	$0/0$
$i = 4$	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$72/5(64/1 \pm 1)$	$0/0$	$0/0$
$i = 5$	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$72/5$	$0/0$
$i = 6$	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$0/0$	$70/6$

با توجه به اینکه ساختار بهینه شده اندکی از تقارن مکعبی خارج شده و تقارن چارگوشی^{۷۵} پیدا کرده، این موضوع در ماتریس ثوابت الاستیک بازتاب یافته است. مقادیر غیر صفر C_{ij} با این تقارن چارگوشی همخوانی دارد و جملات غیر قطر مانند C_{12} و C_{13} نشان دهنده جفت شدگی بین راستاهای مختلف است. بررسی جملات قطر $C_{11} = C_{22} = 371.9$ نشان می دهد که به دلیل تقارن چارگوشی همسانگردی در صفحه $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ داریم. مقدار $C_{33} = 377.6$ که اندکی بالاتر است، نشان دهنده آن است که سفتی بالاتری در امتداد $\vec{a}_3$ نسبت به صفحه $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ داریم. مقدار $C_{12} = 121.0$ نشان دهنده جفت شدگی قوی بین محور های $\vec{a}_1$ و $\vec{a}_2$ می باشد. همچنین، $C_{13} = 129.4$ و $C_{23} = 124.9$ بازتاب دهنده برهمکنش قابل ملاحظه بین محور $\vec{a}_3$ با دو محور دیگر است. در مورد مدوله‌های برشی^{۷۶} (C_{44}, C_{55}, C_{66}) ، رابطه $C_{44} = C_{55} = 72.5$ نشان دهنده همسانگردی برای تغییر شکل برشی در بر گیرنده محور $\vec{a}_3$ می باشد. مقدار $C_{66} = 70.6$ اندکی پایین تر از دو تای قبلی است و نشان دهنده ناهمسانگردی کوچک برای تغییر شکل برشی در صفحه $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ می باشد. در مورد جملات (C_{21}, C_{31}, C_{32}) ، مقادیر $C_{21} = 121.1$ و $C_{31} = C_{32} = 124.9$ نشان دهنده اثرات جفت شدگی نسبتاً یکنواخت می باشد که سازگار با تقارن چارگوشی و اثرات نظم مغناطیسی می باشد. با توجه به بحث های فوق، مقادیر بزرگ برای C_{11}, C_{22}, C_{33} نشان دهنده آنست که دی اکسید اورانیوم ماده ای نسبتاً سفت می باشد و در برابر تغییر شکل در راستای محورها مقاوم می باشد. همچنین، مقادیر مشابه برای مدوله‌های برشی (C_{44}, C_{55}, C_{66}) و مقدار نسبتاً متعادل (نه خیلی بزرگ و نه خیلی کوچک) نشان دهنده مقاومت نسبتاً متعادل در برابر استرس های برشی می باشد و این موضوع در پایداری مکانیکی اهمیت زیادی دارد. در نهایت، تقارن موجود در ماتریس ثوابت الاستیک بخوبی با تقارن چارگوشی شبکه همخوانی دارد و این تایید کننده درستی نتایج محاسبات ما می باشد.

۴- نتیجه گیری:

با توجه به اینکه سوخت هسته ای بطور مداوم در معرض تابش ذرات با انرژی بالا می باشد، در اثر برخورد این ذرات با سوخت، اتمها می توانند از جایگاه شبکه خارج شوند و در جایگاههایی غیر از نقاط شبکه مستقر شوند که منجر به نقیصه بلوری می شود. همچنین در اثر واپاشی هسته های سنگین اورانیوم اتمهای سبکتری بوجود می آیند و در داخل سوخت استقرار می یابند. این فرایندها باعث انباشت نقیصه ها و ظهور استرس ها در محل انباشت نقیصه ها می گردد. در نتیجه استرسهای وارد بر سوخت، کرنش خواهیم داشت که منجر به تورم سوخت می شود. این تورم می تواند به غلاف سوخت آسیب رسانده و باعث نشت مواد رادیو اکتیو به بیرون غلاف شود که به نوبه خود اثرات جبران ناپذیر زیست محیطی در پی خواهد داشت. بنابر این مطالعه خواص مکانیکی سوخت و تحول آن در زمان اهمیت حیاتی دارد. در اینجا ما خواص مکانیکی سوخت تازه و تک بلور را محاسبه کرده ایم ولی روش بکار رفته در تمام زمانها و در حضور انواع ناخالصی ها قابل پیاده سازی است. در نهایت، مقایسه نتایج محاسبات

^{۷۵} Tetragonal

^{۷۶} Shear Moduli



ما با نتایج تجربی توافق بسیار نزدیکی را نشان می‌دهد که می‌توان امیدوار بود پیش‌بینی‌های این روش برای حالت‌های پیچیده تر مانند قرص سوخت که پلی کریستال است و در آن ناخالصی‌ها وجود دارند، قابل اعتماد خواهد بود.

۵- مراجع:

- [۱] T. Wiss, H. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, S. Klaumünzer, Nucl. Instrum. Methods B ۱۲۲ (۳), ۵۸۳-۵۸۸ (۱۹۹۷).
- [۲] J. -M. Costantini, F. Beuneu, Phys. Status Solidi (c) ۴ (۳), ۱۲۵۸-۱۲۶۳ (۲۰۰۷).
- [۳] L. Thomé, S. Moll, G. Sattonnay, et al., J. Nucl. Mater. ۳۸۹ (۲), ۲۹۷-۳۰۲ (۲۰۰۹).
- [۴] C. L. Tracy, M. Lang, J. M. Pray, et al., Nat. Commun. ۶ (۱), ۶۱۳۳ (۲۰۱۵).
- [۵] J. -M. Costantini, C. Trautmann, L. Thomé, J. Jagielski, F. Beuneu, J. Appl. Phys. ۱۰۱ (۷), ۰۷۳۵۰۱ (۲۰۰۷).
- [۶] M. Payami, S. Sheykhi, and M.R. Basaadat, arXiv.۲۳۰۶.۰۶۲۶۶ (۲۰۲۳).
- [۷] M. Payami, arXiv.۲۴۰۱.۰۰۸۶۴ (۲۰۲۴).
- [۸] P. Giannozzi, et. al., J. Phys.: Condense. Matt. ۲۹, ۴۶۵۹۰۱ (۲۰۱۷).
- [۹] J. F. Nye, Physical Properties of Solids- Their Representation by Tensors and Matrices, OUP (۱۹۸۵).
- [۱۰] J. B. Wachtman Jr., M. L. Wheat, H. J. Anderson, J. L. Bates, J. Nucl. Mat. ۱۶ (۱), ۳۹-۴۱ (۱۹۶۵).



مدلسازی تأثیر غلظت‌های اولیه هیدروژن و اکسیژن آب بر رادیولیز گاما در راکتورهای هسته

ای (کد مقاله : ۱۲۰۱)

محمد مهدی شادمان^{۱*}، ولی اله غضنفری^۲، فاطمه منصورزاده^۱، یونس امینی^۱

(۱) سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

(۲) سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده راکتور و ایمنی هسته‌ای

چکیده :

در راکتورهای هسته‌ای با آب، رادیولیز منبع اصلی تولید هیدروژن، دوتریم و اکسیژن است که می‌تواند در حوادث هسته‌ای منجر به تشکیل مخلوط‌های قابل اشتعال شود. مدلسازی پدیده رادیولیز گام مهمی در پیش بینی شرایط عملیاتی و مدیریت فرایند رادیولیز است. در این مطالعه اثر غلظت‌های اولیه هیدروژن و اکسیژن در محدوده ۰ تا ۵۰ ppb بر تولید هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن در آب سبک بررسی شده است. در این مطالعه مدل رادیولیز گاما برای آب سبک توسعه داده شد و ode15s به عنوان حلگر مناسب مدل انتخاب شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه هیدروژن، مقدار اکسیژن و پراکسید هیدروژن به شدت کاهش می‌یابد و نمودار هیدروژن دارای یک حد بهینه برابر با ۲۰ ppb می‌باشد. هم چنین افزایش غلظت اولیه اکسیژن تا ۵۰ ppb، غلظت هیدروژن را تا حدود ۳ برابر، غلظت اکسیژن را تا حدود ۵ برابر و غلظت پراکسید هیدروژن را حدود ۲/۵ برابر افزایش می‌دهد. بنابراین به لحاظ شرایط ایمنی راکتور، پیشنهاد می‌گردد غلظت هیدروژن را در حد بهینه و غلظت اولیه اکسیژن تا حد ممکن پایین نگه داشت.

کلمات کلیدی : رادیولیز، هیدروژن، اکسیژن، دوز جذبی، مدلسازی

Modeling the Impact of Initial Hydrogen and Oxygen Concentrations in Water on Gamma Radiolysis in Nuclear Reactors

Mohammad Mahdi Shadman^{۱,*}, Valiyollah Ghazanfari^۲, Fatemeh Mansourzadeh^۱,
Younes Amini^۱

^۱. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

^۲. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Reactor and Nuclear Safety Research School

Abstract:

In nuclear reactors, radiolysis is the primary source of hydrogen, deuterium, and oxygen production, which can lead to the formation of flammable mixtures during nuclear incidents. Modeling the radiolysis phenomenon is a significant step in predicting operational conditions and managing the radiolysis process. This study investigates the effect of initial hydrogen and oxygen concentrations in the range of ۰ to ۵۰ ppb on the production of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in light water. A gamma radiolysis model for light water was developed, with ode15s chosen as the appropriate solver for the model. The results indicate that as the initial hydrogen concentration increases, the amounts of oxygen and hydrogen peroxide significantly decrease, with an optimal hydrogen concentration threshold of ۲۰ ppb. Additionally, increasing the initial oxygen concentration up to ۵۰ ppb raises the hydrogen



concentration by approximately threefold, the oxygen concentration by about fivefold, and the hydrogen peroxide concentration by around 2×10^5 times. Therefore, for reactor safety conditions, it is recommended to maintain the hydrogen concentration at an optimal level and to keep the initial oxygen concentration as low as possible.

Keywords: Radiolysis, Hydrogen, Oxygen, Absorbed Dose, Modeling

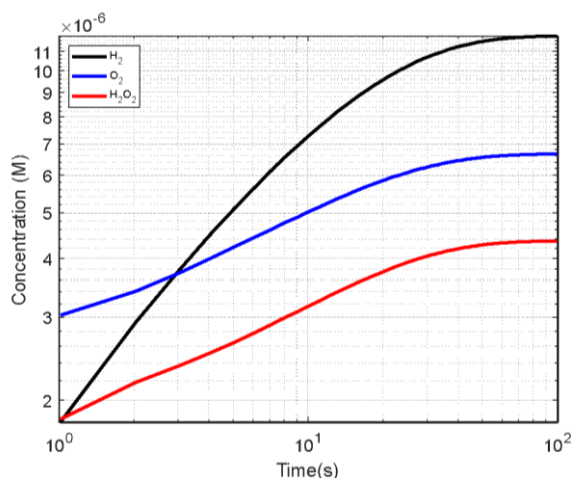
۱- مقدمه

در راکتورهای هسته‌ای که با آب به عنوان خنک‌کننده و کندکننده کار می‌کنند، رادیولیز منبع اصلی تولید هیدروژن، دوتریم و اکسیژن است. در شرایطی که یک حادثه هسته‌ای رخ دهد، اکسیژن ممکن است تنها از طریق رادیولیز یا تماس مستقیم با محیط تأمین شود، در حالی که منابع دیگری از هیدروژن وجود دارد. اگر غلظت هیدروژن (یا دوتریم) از ۴ درصد حجم بیشتر شود، این می‌تواند منجر به تشکیل یک مخلوط قابل اشتعال با اکسیژن در محیطی با بخار آب اشباع گردد. در حوادث هسته‌ای گذشته، فرآورده‌های شیمیایی از جمله رادیولیز به بروز انفجار هیدروژن و آتش‌سوزی منجر شده و نگرانی‌های جدی در زمینه ایمنی انرژی هسته‌ای را به همراه داشته است. حادثه تری مایل آیلند یکی از موارد مهمی است که باعث افزایش نگرانی‌های عمومی شد. برهمکنش تابش با آب، تغییرات شیمیایی قابل توجهی ایجاد می‌کند که به نوع و شدت منبع تابش و همچنین شرایط فیزیکی و شیمیایی آب بستگی دارد. این برهمکنش‌ها در دو مرحله اصلی رخ می‌دهند. در مرحله اول، تابش‌ها گونه‌های فعال و ناپایداری از رادیکال‌های اولیه تولید می‌کنند که طول عمر آن‌ها کمتر از ۰.۱ میکروثانیه است. این رادیکال‌ها می‌توانند واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی را ایجاد کنند. در مرحله دوم، واکنش بین این گونه‌های اولیه و گونه‌های پایدار مانند هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن صورت می‌گیرد. مکانیسم‌های رادیولیز آب پیچیده بوده و به تعاملات رادیکال‌های آزاد و ذرات آب و همچنین فرآورده‌های تبادل پروتونیک بستگی دارد [۱-۸]. تحقیقات تجربی گسترده‌ای در زمینه تولید گونه‌های پایدار ناشی از رادیولیز آب، مانند هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن، انجام شده است. ارشو مدلی برای رادیولیز آب خالص در دامنه‌های مختلف pH، نرخ دز جذب شده و غلظت پیشنهاد کرد. این مدل با استفاده از مقادیر بهینه برای ثابت نرخ واکنش‌های شیمیایی، تأثیر غلظت O ، H_2 و H_2O را با داده‌های تجربی مقایسه و تأیید کرد [۹]. نتایج نشان می‌دهد که حضور O و H_2O می‌تواند پتانسیل خوردگی در محیط‌های آبی را افزایش دهد، به‌ویژه در شرایط pH پایین. در ادامه، سویاتلا-وویجیک از روش‌های ترکیبی برای مدل‌سازی عوامل اکسیدکننده استفاده کرده و تأثیر تابش‌های نوترون و گاما را در محیط‌های قلیایی و هیدروژنه شده بررسی کرد. نتایج شبیه‌سازی حاکی از آن است که ترکیب گاز H_2 با محلول قلیایی می‌تواند به طور مؤثری غلظت ترکیبات اکسند ناشی از رادیولیز را در راکتورهای هسته‌ای کاهش دهد [۲]. شادمان و همکاران نیز مدل سینتیکی برای تولید دوتریم و اکسیژن ناشی از رادیولیز آب سنگین توسعه دادند که نشان داد در مدل‌های جدا از هم، غلظت تولیدی بیشتر از مدل‌های تجمعی است [۸].

۲- توصیف مدل

در یک محلول تک فازي همانند سیستم کندکننده راکتور آب سنگین تحت فشار، غلظت گونه‌های رادیولیز در طول زمان به عنوان مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل غیر خطی به صورت زیر بیان می‌شوند:

129

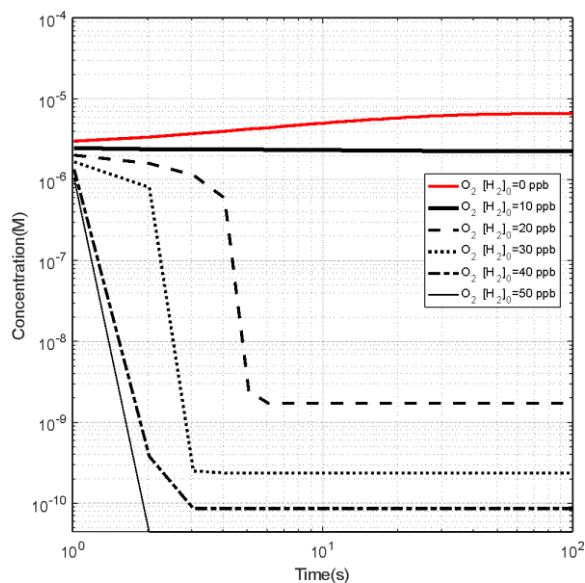


شکل (۱) پروفایل غلظت هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن در دوز جذبی برابر با $50 \frac{Gy}{s}$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۷

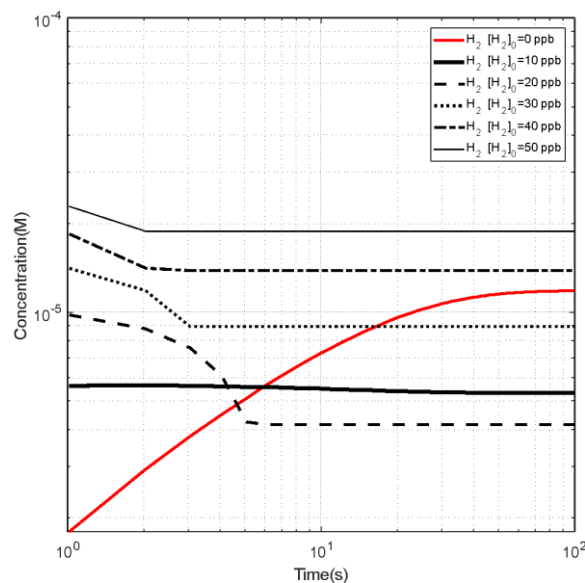
تحلیل پروفایل غلظت هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن در شکل ۱ نشان‌دهنده تأثیرات قابل توجه فرآیند رادیولیز بر تولید این ترکیبات شیمیایی پایدار است. در مرحله اولیه، غلظت هیدروژن به سرعت افزایش می‌یابد، که این امر به دلیل شکست پیوندهای مولکولی آب و تولید رادیکال‌های آزاد در اثر تابش گاما است. در مقابل، غلظت اکسیژن با سرعت کمتری رشد می‌کند، که ممکن است ناشی از فرآیندهای رقابتی در واکنش‌های شیمیایی باشد. همچنین، غلظت پراکسید هیدروژن به طور تدریجی افزایش می‌یابد و نشان‌دهنده تولید مداوم این ترکیب به عنوان محصول جانبی در واکنش‌های اکسیداسیون است. این نتایج بر اهمیت درک دینامیک تولید و تعامل این ترکیبات در فرآیندهای رادیولیز تأکید می‌کند و می‌تواند به بهینه‌سازی ایمنی و کارایی در سیستم‌های صنعتی و هسته‌ای کمک نماید.

۳-۲- تأثیر غلظت اولیه هیدروژن

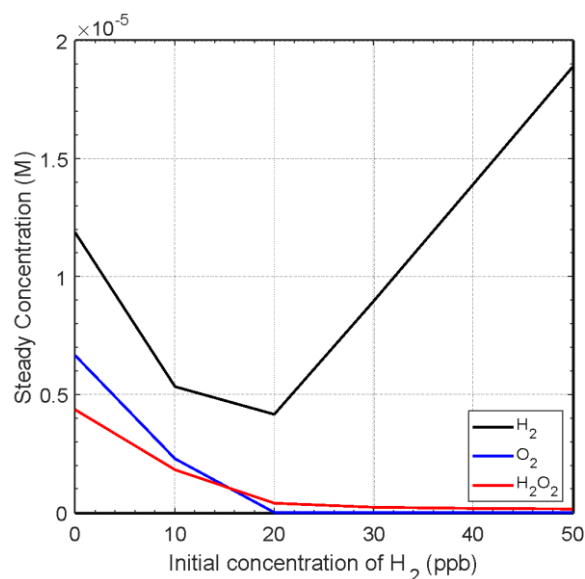
یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرآیند رادیولیز، غلظت اولیه هیدروژن در سیستم است. طبق شکل ۲ (الف)، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت هیدروژن، سیستم سریع‌تر تثبیت می‌شود. مطابق این شکل، برهم کنش‌های شیمیایی در سیستم به گونه‌ای که هیدروژن اولیه مصرف شود و نمودارها در غلظت‌های اولیه هیدروژن بالاتر از صفر، بر خلاف نموداری که غلظت اولیه هیدروژن برابر صفر است، دارای روند کاهشی است. در شکل ۲ (ب و ج) غلظت حالت پایای اکسیژن و پراکسید هیدروژن، نسبت به تغییر غلظت اولیه هیدروژن نشان داده شده است. مطابق هر دو شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه هیدروژن، زمان پایداری سیستم کاهش می‌یابد که باید در طراحی سیستم کنترل فرایند مورد توجه قرار گیرد.



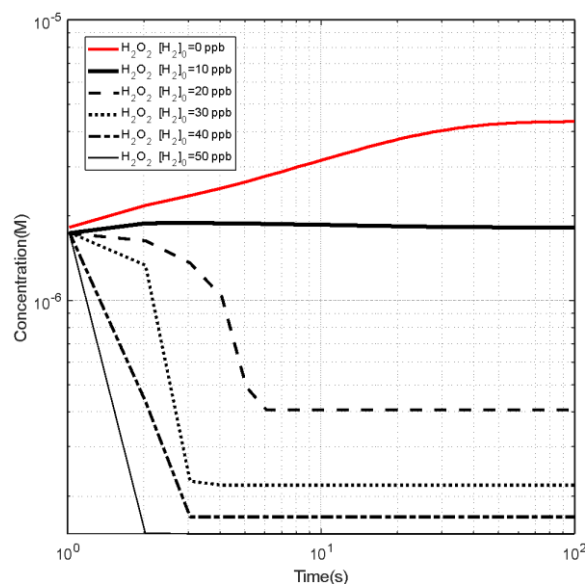
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل (۲) غلظت اجزای پایدار حاصل از رادیولیز بر حسب زمان رادیولیز در غلظت‌های اولیه‌های مختلف هیدروژن

الف : هیدروژن، ب: اکسیژن، ج : هیدروژن پراکسید، د: غلظت‌های حالت پایدار (دوز جذبی برابر با $50 \frac{Gy}{s}$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۷)

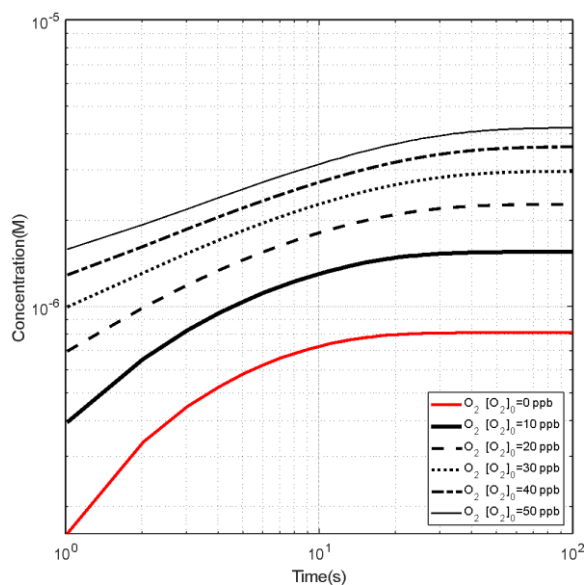
شکل ۲ (د)، نمودارهای غلظت هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن در شرایط پایا را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده تأثیر متقابل این ترکیبات در فرآیندهای رادیولیز است. با افزایش غلظت اولیه هیدروژن، یک مینیمم در نمودار تولید هیدروژن ناشی از رادیولیز مشاهده می‌شود. در واقع غلظت اولیه هیدروژن برابر با ۲۰ ppb، مقدار بهینه می‌باشد زیرا این هیدروژن تولیدی



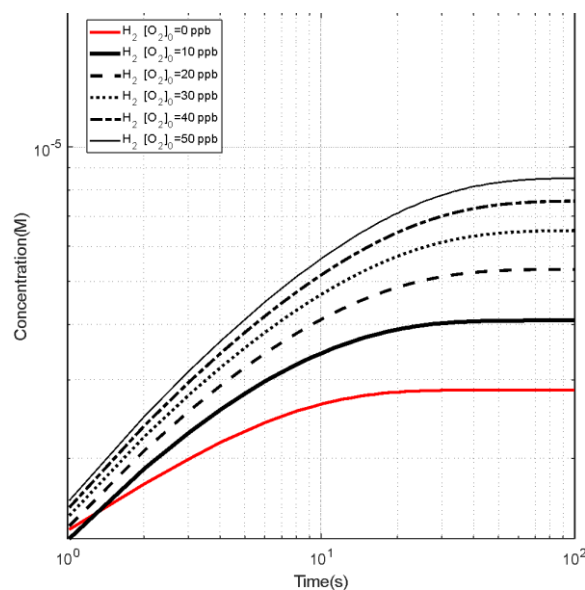
فاز مایع در فرایند رادیولیز، بر اساس نوع راکتور مورد استفاده در تجهیزات مختلف مدار اول ممکن است در فاز گاز قرار گیرد. در صورتی که غلظت هیدروژن در محیط از غلظت بحرانی بسته به شرایط عملیاتی بیشتر شود باعث انفجار می‌شود. بنابراین با کنترل غلظت اولیه هیدروژن بر روی مقدار بهینه می‌توان از خوردگی ناشی از تولید اکسیدکننده‌ها و همچنین انفجار هیدروژن جلوگیری کرد. از سوی دیگر، مطابق شکل ۲ (ب و ج) غلظت اکسیژن و پراکسید هیدروژن به‌طور قابل توجهی با افزایش غلظت اولیه هیدروژن کاهش می‌یابد. این نشان‌دهنده تأثیر هیدروژن به‌عنوان یک عامل رقابتی در واکنش‌های اکسیداسیون است. در این حالت، هیدروژن نه تنها به‌عنوان یک محصول اصلی تولید می‌شود، بلکه می‌تواند واکنش‌های جانبی را تحت تأثیر قرار دهد و منجر به کاهش تولید اکسیژن و پراکسید هیدروژن گردد. این نتایج به درک بهتر دینامیک‌های شیمیایی و بهینه‌سازی ایمنی در سیستم‌های صنعتی و هسته‌ای کمک می‌کند و می‌تواند به طراحی فرآیندهای کارآمدتر و ایمن‌تر منجر شود.

۳-۳- تأثیر غلظت اولیه اکسیژن

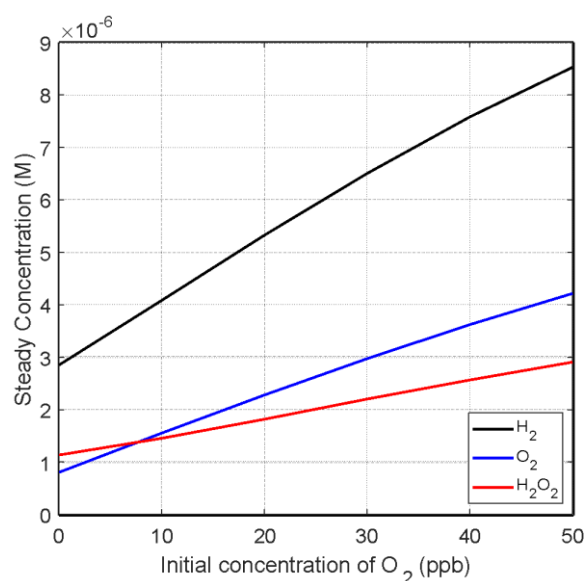
وجود اکسیژن در فاز مایع به دلیل نقش آن در فرآیندهای اکسایش کاهش و خوردگی حائز اهمیت است. همچنین، اکسیژن می‌تواند از فاز مایع با مکانیزم‌های انتقال جرم به فاز گاز انتقال پیدا کند و در دسترس هیدروژن تولیدی ناشی از رادیولیز قرار بگیرد. مطابق با شکل ۳، با افزایش غلظت اولیه اکسیژن، غلظت هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن همواره افزایش می‌یابد. افزایش غلظت اولیه اکسیژن تا ۵۰ ppb، غلظت هیدروژن را تا حدود ۳ برابر، غلظت اکسیژن را تا حدود ۵ برابر و غلظت پراکسید هیدروژن را حدود ۲/۵ برابر افزایش می‌دهد. این افزایش قابل توجه غلظت‌ها نشان می‌دهد که اکسیژن نه تنها به‌عنوان یک اکسنده عمل می‌کند، بلکه در فرآیندهای شیمیایی که منجر به تولید هیدروژن و پراکسید هیدروژن می‌شود، نقش کلیدی دارد. افزایش غلظت اکسیژن منجر به تولید بالاتر هیدروژن می‌شود، که می‌تواند به دلیل واکنش‌های اکسیداسیون در حضور اکسیژن باشد. این موضوع اهمیت ویژه‌ای در فرآیندهای هسته‌ای دارد، زیرا هیدروژن می‌تواند به‌عنوان یک گاز قابل اشتعال در فاز گازی عمل کند. همچنین، افزایش غلظت پراکسید هیدروژن نشان‌دهنده تأثیر مستقیم اکسیژن بر تولید این ترکیب است. پراکسید هیدروژن به‌عنوان یک اکسنده قوی می‌تواند به خوردگی محیط و آسیب به ساختارهای راکتور منجر شود. هم چنین شکل ۳ (د)، مشخص است افزایش غلظت اولیه اکسیژن شیب افزایش تولید ترکیبات هیدروژن و اکسیژن مشابه و از شیب تولید پراکسید هیدروژن بیشتر است. بنابراین در شرایط عملیاتی که پتانسیل تولید اکسیژن و پراکسید هیدروژن وجود دارد، باید اقدامات لازم برای کاهش غلظت‌های اکسنده و کنترل فرآیندهای اکسایش انجام شود تا از بروز حوادث ناگوار جلوگیری گردد.



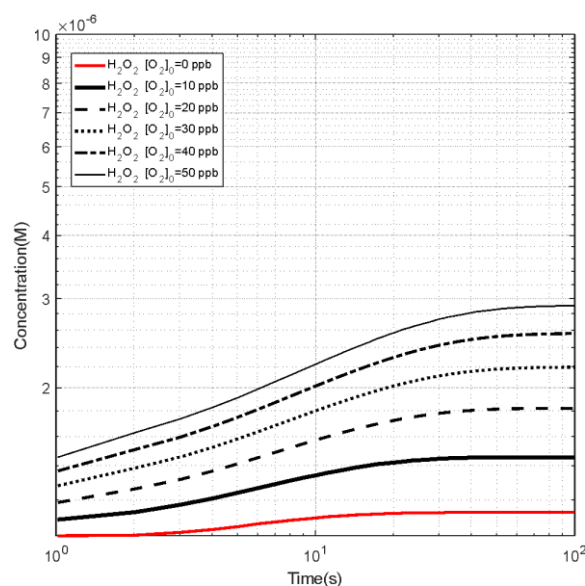
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل (۳) غلظت اجزای پایدار حاصل از رادیولیز بر حسب زمان رادیولیز در غلظت‌های اولیه‌های مختلف اکسیژن

الف : هیدروژن، ب: اکسیژن، ج : هیدروژن پراکسید، د: غلظت‌های حالت پایدار (دوز جذبی برابر با $50 \frac{Gy}{s}$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۷)



۴- نتیجه گیری

در راکتورهای هسته‌ای که از آب به عنوان خنک‌کننده و کندکننده استفاده می‌کنند، پدیده رادیولیز به عنوان منبع اصلی تولید هیدروژن، دوتریم و اکسیژن شناخته می‌شود. رادیولیز فرآیندی است که در آن مولکول‌های آب تحت تأثیر تابش‌های یونیزه‌کننده، مانند پرتوهای گاما، تجزیه شده و محصولات مختلفی تولید می‌کنند. این موضوع به ویژه در شرایط بحرانی و بروز حوادث هسته‌ای اهمیت پیدا می‌کند، زیرا ممکن است اکسیژن تنها از طریق رادیولیز یا تماس مستقیم با محیط تأمین شود، در حالی که هیدروژن می‌تواند از منابع دیگری نیز حاصل شود. مدل‌سازی دقیق پدیده رادیولیز برای پیش‌بینی شرایط عملیاتی و مدیریت فرآیندهای مرتبط با آن بسیار حیاتی است. در این مطالعه، به بررسی نرخ تولید محصولات رادیولیز بواسطه دوز جذبی گاما و نرخ تولید و مصرف گونه‌های مختلف ناشی از این پدیده پرداخته شده است. این روابط به صورت یک سیستم معادلات غیرخطی فرموله شده و برای حل آن‌ها از حلگر `ode15s` در نرم‌افزار `MATLAB` بهره‌برداری شده است. علاوه بر این، تأثیر غلظت‌های اولیه هیدروژن و اکسیژن در بازه ۰ تا ۵۰ ppb بر تولید هیدروژن، اکسیژن و پراکسید هیدروژن در آب سبک مورد بررسی قرار گرفته است. این تحقیق با هدف توسعه مدل رادیولیز گاما برای آب سبک انجام شده و `ode15s` به عنوان حلگر مناسب انتخاب شده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه هیدروژن، غلظت اکسیژن و پراکسید هیدروژن به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و مقدار بهینه هیدروژن برابر با ۲۰ ppb تعیین شده است. همچنین، افزایش غلظت اولیه اکسیژن تا ۵۰ ppb منجر به افزایش قابل توجه غلظت هیدروژن تا تقریباً ۳ برابر، غلظت اکسیژن تا حدود ۵ برابر و غلظت پراکسید هیدروژن تا حدود ۲.۵ برابر می‌شود. با توجه به این نتایج، در راستای حفظ ایمنی راکتور، توصیه می‌شود که غلظت اولیه هیدروژن در سطح بهینه و غلظت اولیه اکسیژن در حداقل مقدار ممکن نگه‌داشته شود. این اقدامات می‌توانند به کاهش خطرات ناشی از حوادث هسته‌ای و بهبود عملکرد راکتورها کمک کنند.

۵. مراجع

۱. Yakabuskie, P.A., et al. (۲۰۱۱). Long-term γ -radiolysis kinetics of NO_3^- and NO_2^- solutions. The Journal of Physical Chemistry A, ۱۱۵(۱۷): p. ۴۲۷۰-۴۲۷۸.
۲. Swiatla-Wojcik, D. (۲۰۱۶). Hybrid method for numerical modelling of LWR coolant chemistry. Radiation Physics and Chemistry, ۱۲۷: p. ۲۳۶-۲۴۲.
۳. Islam, M.T. (۲۰۱۷). Radiation interactions with biological systems. International journal of radiation biology, ۹۳(۵): p. ۴۸۷-۴۹۳.
۴. Loh, Z.-H., et al. (۲۰۲۰). Observation of the fastest chemical processes in the radiolysis of water. Science, ۳۶۷(۶۴۷۴): p. ۱۷۹-۱۸۲.
۵. Potts, A. and L. Leay (۲۰۲۱). Evidence for pore water composition controlling carbonate morphology in concrete and the further effect of gamma radiation. Construction and Building Materials, ۲۷۵: p. ۱۲۲۰-۴۹.
۶. Markad, U.S., A. Lisouskaya, and D.M. Bartels (۲۰۲۳). Reactions of Nickel Ions in Water Radiolysis up to ۳۰۰°C. The Journal of Physical Chemistry B, ۱۲۷(۱۲): p. ۲۷۸۴-۲۷۹۱.
۷. McGrady, J., et al. (۲۰۲۳). Radiolysis of water at the surface of ZrO_2 nanoparticles. Radiation Physics and Chemistry, ۲۰۹: p. ۱۱۰۹۷۰.



۸. Shadman, M.M., et al. (۲۰۲۳). Modeling and simulation of the radiolytic deuterium and oxygen generation in heavy water reactors. Nuclear Engineering and Design, ۴۱۳: p. ۱۱۲۵۱۴.
۹. Ershov, B. and A. Gordeev (۲۰۰۸). A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H_2 , H_2O_2 and O_2 . Radiation Physics and Chemistry, ۷۷(۸): p. ۹۲۸-۹۳۵.
۱۰. Elliot, A. and D. Bartels, The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range ۲۰ deg to ۳۵۰ deg C based on information available in ۲۰۰۸, ۲۰۰۹, Atomic Energy of Canada Limited.



شبیه‌سازی بررسی تأثیر جنس دیواره روتور یک ماشین سانتریفیوژ بر توان جداسازی (کد مقاله

:۱۲۱۴)

یوسفی‌نسب، صادق^{*}، صفدری، سیدجابر^۱، کریمی ثابت، جواد^۱، خواجه نوری، مسعود^۲

۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

۲. دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده:

درون روتور یک ماشین سانتریفیوژ به علت اعمال یک نیروی گریز از مرکز، طیف گسترده‌ای از رژیم‌های جریانی شامل رژیم کاملاً مولکولی تا پیوسته شکل می‌گیرد. از پارامترهای کلیدی مورد نیاز در این شرط مرزی، ضرایب تبادل مومنتم و انرژی برای مولکول‌های گاز و سطح می‌باشد که در واقع مقادیر آنها وابسته به جنس سطح و گاز می‌باشد. در این مقاله با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) این ضرایب تبادل محاسبه شده و سپس به شبیه‌سازی رفتار گاز درون روتور با استفاده از روش DSMC پرداخته شده است. در انتها مشخص شده است که مقدار تأثیرپذیری جنس دیواره کامپوزیتی روتور بر توان جداسازی حدود ۶ درصد می‌باشد.

کلمات کلیدی: سانتریفیوژ گازی، روش DSMC، روش MD، ضرایب تبادل، توان جداسازی

Simulation of the effect of the rotor wall material of a centrifuge machine on the separation power

Yousefi-Nasab, Sadegh^{1*}; Safdari, Seyed-Jaber¹; Karimi-Sabet, Javad¹; Khajenoori, Masoud²

۱. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Research School.

۲. University of Kashan, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering.

Abstract:

Inside the rotor of a centrifuge machine, due to the presence of a centrifugal force, a wide range of flow regimes are formed, ranging from a free molecular to a continuous regime. The key parameters required in this boundary condition are the momentum and energy accommodation coefficients for the gas and surface molecules, which in fact depend on the surface and gas materials. In this paper, these exchange coefficients were calculated using molecular dynamics (MD) simulation and then the gas behavior inside the rotor was simulated using the DSMC method. In the end, it was found that the influence of the composite wall material of the rotor on the separation power is about ۶%.

Keywords: Gas centrifuge, DSMC method, MD method, accommodation coefficients, separation power



۱- مقدمه:

در یک ماشین سانتریفیوژ به علت اثر نیروی گریز از مرکز، اکثر جرم در لایه استوارتسون (لایه نزدیک به دیواره روتور) قرار می‌گیرد اما باید به این نکته توجه کرد که V_z ایجاد شده حتی در ناحیه میانی روتور که ناحیه مولکولی است مقدار قابل ملاحظه‌ای دارد ولی بخش اعظم رفت و برگشت جریان که دارای حرکت چرخشی است در لایه استوارتسون اتفاق می‌افتد. به علت نیروی گریز از مرکز، تغییرات شدیدی در دانسیته جریان داخل روتور ایجاد می‌گردد که این امر موجب تشکیل انواع مختلف رژیم‌های جریان در داخل یک ماشین سانتریفیوژ می‌گردد که از رژیم مولکولی ($kn < 0.01$) تا پیوسته ($kn > 0.01$) را شامل می‌شود. برای مدل‌سازی جریان در ناحیه پیوسته یک روتور از معادلات ناویراستوکس استفاده می‌گردد که در حالت کلی حل تحلیلی این معادلات ممکن نیست و حل عددی آنها نیز هزینه و زمان قابل توجهی نیاز دارد و برای شبیه‌سازی رژیم مولکولی داخل روتور مناسب نیست. روش دیگری که همزمان با پیشرفت سیستم‌های محاسباتی توسعه پیدا کرد، روش *DSMC* بود که با توجه به انتخاب ذرات نماینده، توانایی شبیه‌سازی سیستم‌های با تعداد زیاد مولکول را دارد. معادله بولتزمن به طور کلی تمامی رژیم‌های جریان را در بر می‌گیرد ولی حل آن بسیار مشکل است. به همین دلیل روش *DSMC* توسط پرد ارائه گردید [1]. واگنر در سال ۱۹۹۲ نشان داد که در صورت انتخاب تعداد ذرات و شبکه‌های مناسب، می‌توان حلی از روش *DSMC* را جوابی از معادله بولتزمن دانست [2]. پرادهان و کوماران در سال ۲۰۱۱ به شبیه‌سازی کل یک ماشین سانتریفیوژ با روش *DSMC* و اونساگر همگن پرداختتند و اثر اعمال گرادیان حرارتی ۱ درجه کلوین بر روی دیواره را با هر دو روش مورد بررسی قرار دادند و به نتایج مشابهی دست یافتند. همچنین شار جرمی محوری درون یک روتور با وجود محرک خوراک را با استفاده از روش *DSMC* مورد بررسی قرار دادند در حالیکه برداشت گاز فقط به صورت چاه جرمی در بالا و پایین روتور لحاظ گردید و اثر چشمه و چاه مومنتی اسکوپ در شبیه‌سازی آنها لحاظ نشد [3]. شی-زنگ در سال ۲۰۱۱ به شبیه‌سازی اثر خوراک ورودی به یک ماشین سانتریفیوژ با استفاده از روش *DSMC* پرداخت. او نشان داد که خوراک یک نقش اساسی برای جریان رفت و برگشتی درون یک ماشین سانتریفیوژ دارد. همچنین نشان داد که سرعت خوراک ورودی تاثیر بسزایی بر دانسیته، فشار و سرعت گاز شکل گرفته درون یک ماشین سانتریفیوژ دارد [4]. جیانگ نیز در سال ۲۰۱۰ با استفاده از کوپل روش *DSMC* و *CFD* به شبیه‌سازی رفتار گاز در کل ماشین سانتریفیوژ پرداخت به گونه‌ای که از روش *DSMC* برای ناحیه رقیق و از روش *CFD* برای شبیه‌سازی جریان رفت و برگشتی کنار دیواره روتور استفاده کرد. [5] همچنین جیانگ و همکارانش به شبیه‌سازی اثر خوراک روی میدان جریان درون یک سانتریفیوژ گازی با روش *DSMC* پرداختند و نشان دادند که بیشترین سرعت شعاعی در یک ماشین سانتریفیوژ مرتبط با سرعت خوراک می‌باشد و همچنین نرخ خوراک تاثیر چشمگیری روی توزیع سرعت محوری (شار جرمی محوری) درون یک ماشین سانتریفیوژ دارد [6]. رابلین نیز در سال ۲۰۰۱ به شبیه‌سازی ناحیه مولکولی یک ماشین سانتریفیوژ با استفاده از روش *DSMC* پرداخت و اثر سرعت شعاعی و سرعت محوری در ناحیه تزریق خوراک را مورد بررسی قرار داد [7]. با توجه به این که یکی از اهداف این مقاله افزایش دقت روش مولکولی *DSMC* برای شبیه‌سازی رفتار گاز درون ماشین سانتریفیوژ می‌باشد از شرط مرزی سرسیگناتی-لمپیس-لرد (*CLL*) برای دیوارهای روتور استفاده شده است. این شرط مرزی نسبت به شرط مرزیهی دیگر مورد استفاده در روش *DSMC* از دقت بالاتری برخوردار است ولی دشواریهای این مدل باعث می‌گردد که اکثر محققین با پذیرش مقداری درصد خطا، از شرط مرزی انتشاری استفاده کنند. روابط پیچیده‌تر و استفاده از ضرایب تبادل برای مومنتم و انرژی از جمله دشواریهای استفاده از مدل *CLL* می‌باشد. یکی از روشهای به دست آوردن این ضرایب تبادل استفاده از روش دینامیک مولکولی (*MD*) می‌باشد که می‌توان با استفاده از یک روش قطعی و با دقت بالا، با بررسی

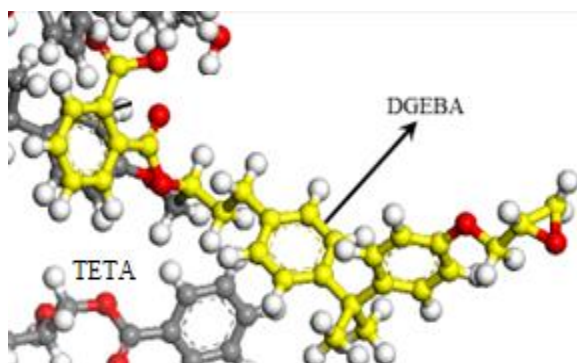


برهمکنش بین مولکولهای گاز با یک سطح، مقادیر این ضرایب را استخراج کرد. با توجه به این که هدف شبیه‌سازی رفتار گاز درون یک ماشین سانتریفیوژ می‌باشد، جنس دیوارهای روتور ماشین مورد مطالعه از جنس پلیمر *DGEBA-TETA/Carbon Fiber* و جنس گاز هگزا فلوراید اورانیوم می‌باشد، لذا برای به دست آوردن مقدار این ضرایب تبادل، میبایستی در ابتدا پلیمر مذکور را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شبیه‌سازی کرد و سپس به برهمکنش گاز بر روی آن پرداخت.

۲- روش کار:

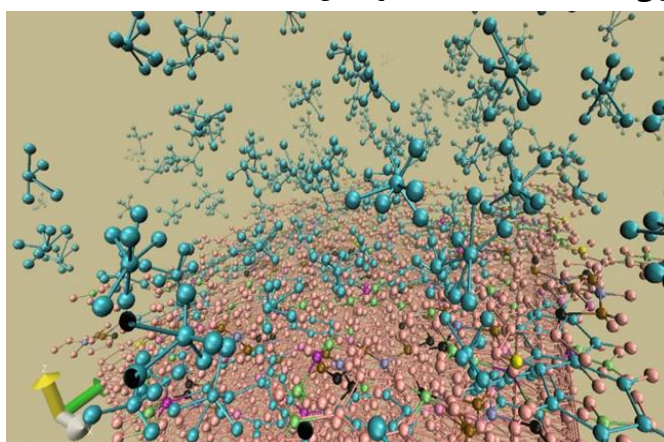
برای پخت رزین *DGEBA* با عامل پخت *TETA*، پیوندهای $C-O$ باید شکسته شوند. این شکستگی در پیوندهای $C-O$ می‌تواند از خود عامل پخت شروع گردد. همچنین پیوندهای $C-O$ در اپوکساید های واقع شده در دو طرف انتهایی مونومر *DGEBA* میتوانند شکسته شوند و با عامل پخت به دست آمده واکنش دهند. شکسته شدن پیوند بین $C-O$ مستلزم شکسته شدن پیوند $O-H$ می‌باشد به گونه‌ای که اگر گروه هیدروکسیل در مونومر *DGEBA* با عامل پخت *TETA* واکنش دهد پیوندهای $O-H$ در مونومر و پیوند $C-O$ در *TETA* شکسته میشوند به گونه‌ای که اتم H مونومر، با O موجود در *TETA* و همچنین C باقیمانده در *TETA* با O باقیمانده در مونومر تشکیل پیوند کوالانسی خواهند داد و به این طریق اولین اتصال بین *TETA* و *DGEBA* شکل می‌گیرد. در ادامه اتم C موجود در اپوکساید، پس از شکسته شدن پیوند آن با اتم O ، زمانیکه پیوند O در *TETA* نیز با H شکسته شود، با اتم O موجود در *TETA* تشکیل پیوند کوالانسی خواهند داد. همچنین ترکیب ایجاد شده به طور مشابه با یک گروه اپوکساید دیگر قابلیت تشکیل پیوند کوالانسی را خواهد داشت. با ادامه دادن این روند در انتها، می‌توان به یک نسبت ۱۰ به ۴ برای *TETA* و *DGEBA* دست یافت. در یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در ابتدا ساختار مولکولی مونومر و *TETA* توسط یک کد نوشته شده ایجاد گردیده است و سپس با استفاده از میدان نیروی *COMPASS*^{۷۷} و هنگرد *NPT* با انتخاب شعاع کات آف 9.5σ ، مقدار انرژی آنها به حداقل مقدار ممکن رسیده است. به دلیل دقت بالاتر میدان نیروی *COMPASS* نسبت به سایر میدان های نیروی *Dreiding* و *CFF*، این میدان نیرو برای محاسبه برهمکنش های مولکولی در دینامیک مولکولی انتخاب گردیده است. همچنین تمامی شبیه سازیهای دینامیک مولکولی با استفاده از نرم افزار متن باز *LAMMPS* صورت گرفته است [8]. میدان نیروی *COMPASS* برای پوشش دادن محدوده بزرگی از پلیمرهای آلی توسعه داده شده است و این میدان نیرو توانایی این را دارد که به طور دقیق و همزمان خواص ساختاری، ترکیبی، ارتعاشی و ترموفیزیکی محدوده بزرگی از مولکولها را در فازهای انفرادی و متراکم پیشبینی کند. پس از آن، فرآیند اتصال بین مونومر و عامل پخت شروع میشود. این فرآیند به گونه‌ای صورت می‌پذیرد که بعد از ایجاد هر پیوند کوالانسی، انرژی جعبه شبیه‌سازی حداقل سازی و هندسه آن مورد بهینه سازی قرار می‌گیرد. با تکرار این فرآیند اتصال، می‌توان به یک چگالی جرمی نزدیک به چگالی مورد نظر نهایی دست یافت. در پایان، هندسه ساختار با یک هنگرد *NPT* در فشار 0.1 MPa برای 200 ps جهت رسیدن به چگالی جرمی نهایی ($1/\text{g/cm}^3$) بهینه گردیده است. در شکل ۱ نمونه‌ای از ساختار رزین اپوکسی *DGEBA* با عامل پخت *TETA* ساخته شده نشان داده شده است.

^{۷۷} Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies



شکل (۱) اتصال پلیمر DGEBA و عامل پخت TETA

فیبر کربن می‌تواند استحکام مناسب را برای رزین اپوکسی تامین سازد. مقدار چگالی جرمی کامپوزیت-*DGEBA* *TETA/Carbon fiber* برابر 1.6 gr/cm^3 و حداکثر سرعت مماسی (جذر استحکام کششی به چگالی جرمی) آن حدود 725 m/s می‌باشد^[۹]. با انتخاب لایه‌های شش گوشه کربن (یکی از آلوتروپهای کربن) به عنوان یک لایه استحکام کننده ماتریس کامپوزیت، ساختار رزین اپوکسی مورد نظر روی لایه کربنی پوشش داده می‌شود. برای ایجاد یک پوششی از رزین اپوکسی به دست آمده به همراه عامل پخت آن بر روی لایه‌های کربنی، شبیه‌سازی فرآیند گرم کردن از دمای 300 تا 500 کلوین برای 20 ps و در یک فشار یک اتمسفری جهت رسیدن به دمای کوره و سپس فرآیند سردسازی با یک هنگرد *NPT* برای رسیدن به دمای محیط با یک نرخ 10 ps/K و با یک ترموستات و باروستات برندنسن^{۷۸} صورت گرفته است که برای رسیدن به تعادل سیستم از یک روش حداقل سازی گرادین مزدوج^{۷۹} *conjugate gradient* استفاده شده است. در انتها یک ساختار نهایی کامپوزیت *DGEBA-TETA/Carbon fiber* با ابعاد $25 \times 85 \times 180 \text{ nm}^3$ به دست می‌آید. در شکل ۲ نمایی از قرارگیری مولکولهای گاز هگزا فلوراید اورانیوم در مجاورت سطح پلیمری *DGEBA-TETA /Carbon fiber* که توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به دست آمده شده است را نشان می‌دهد.



شکل (۲) نحوه قرارگیری مولکول‌های گاز هگزا فلوراید اورانیوم در مجاورت یک سطح پلیمری توسط نرم‌افزار VMD

^{۷۸} Berendsen

^{۷۹} conjugate gradient



ضریب تبادل مومنت مماسی $TMAC$ و نرمال $NMAC$ پارامترهایی میباشند که مقدار تبادل مومنت را بین گاز-سطح بیان میکنند و به صورت زیر بیان میشوند:

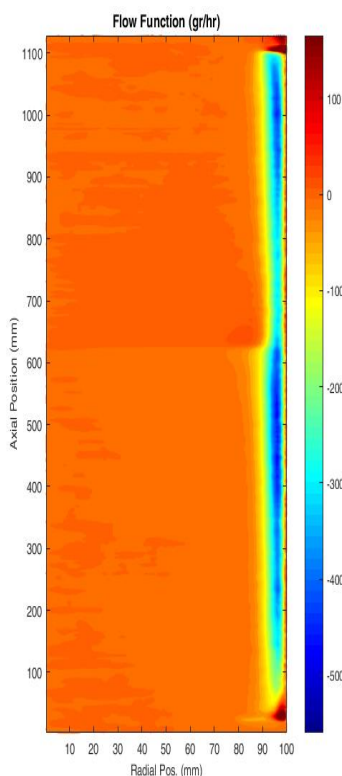
$$TMAC = \sigma_t = \frac{P_t^i - P_t^r}{P_t^i - P_t^w} = \frac{mV_t^i - mV_t^r}{mV_t^i - mV_t^w} = 1 - \frac{v^i v^r + w^i w^r}{(v^i)^2 + (w^i)^2} \quad (1)$$

$$NMAC = \sigma_n = \frac{\mu u^i - \mu u^r}{\mu u^i - P_{nw}} = \frac{\sqrt{T_n^i} - \sqrt{T_n^r}}{\sqrt{T_n^i} - \sqrt{T_n^w}} \quad (2)$$

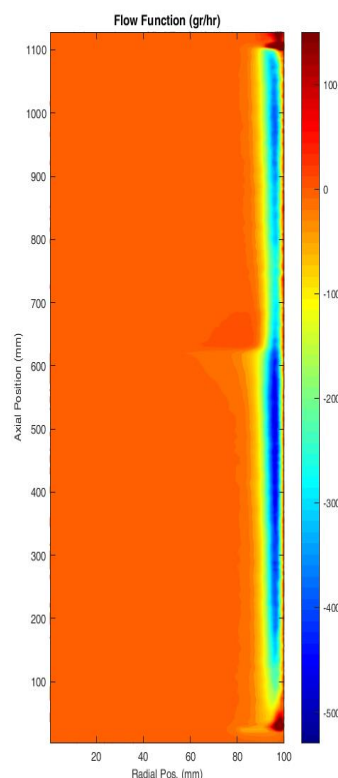
در این رابطه $V_t = \sqrt{v^2 + w^2}$ و m جرم مولکول گاز برخوردی با سطح میباشند. مقادیر ضرایب σ_t و σ_n همواره بین ۰ و ۱ می‌باشند. در صورتی که مقدار این ضرایب ۱ در نظر گرفته شود شرط مرزی CLL تبدیل به شرط مرزی انتشاری می‌شود.

۳-نتایج

در این قسمت یک مقایسه نسبی بین نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی یک ماشین سانتریفیوژ هدف با اعمال شرط مرزی انتشاری و CLL صورت گرفته است. در ابتدا شرط مرزی انتشاری در روش $DSMC$ انتخاب گردیده است. مقادیر ضرایب تبادل مومنت مماسی و نرمال در این مدل برابر یک در نظر گرفته می‌شود تا انتشار ذرات برخوردی با سطح به صورت تصادفی صورت گیرد. در شرط مرزی CLL مقدار $TMAC$ برای برهمکنش گاز هگزا فلوراید اورانیوم با دیواره روتور از جنس $DGEBA-TETA/Carbon Fiber$ برای دیواره روتور در یک فشار ۲۵۰۰ پاسکال (فشار کنار دیواره روتور)، دمای متوسط ۳۰۰ کلوین، شعاع روتور ۰/۱ متر و برای کپ‌ها در یک رژیم جریان گذار به ترتیب برابر ۰/۹۹۱ و ۰/۹۵۵ و مقدار $NMAC$ برای آن‌ها به ترتیب برابر ۰/۹۵۲ و ۰/۸۸ از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعیین گردید. با در نظر گرفتن اثر ضرایب تبادل در شبیه‌سازی $DSMC$ ، نتایج با شرط مرزی انتشاری دارای مقداری اختلاف می‌گردد. در واقع با توجه به این که با در نظر گرفتن یک ضریب تبادل مومنت در روابط، زمان و مقدار تبادل اطلاعات ذرات با دیواره روتور متفاوت خواهد شد و مقدار آن به مقدار واقعی نزدیک می‌گردد می‌توان با اطمینان نتایج به دست آمده از روش $MD-DSMC$ را نسبت به نتایج روش $DSMC$ قابل قبول‌تر دانست. شکل ۳ کانتورهای جریان به دست آمده در درون روتور سانتریفیوژ را که با دو شرط مرزی انتشاری و CLL به دست آمده است نشان می‌دهد.



(ب)



(الف)

شکل (۳) کانتور جریان درون روتور به دست آمده از حلگر
DSMC با شرط مرزی الف) انتشاری ب) CLL

توان جداسازی، فاکتور جداسازی و ضرایب غنی‌سازی و تهی‌سازی به دست آمده از روش DSMC با اعمال شرط مرزی انتشاری و شرط مرزی CLL که ضرایب آن با روش MD تعیین شده است در جدول ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱. مقایسه توان جداسازی و فاکتورهای جداسازی به دست آمده از حلگرهای MD-DSMC و DSMC برای ماشین

	MD-DSMC	DSMC
توان جداسازی (SWU))	۳۸/۹	۸۵/۸
فاکتور جداسازی ((α)	۴۴/۱	۴۲۵/۱
ضریب غنی‌سازی ((β)	۲۰۱/۱	۱۹۳/۱
ضریب تهی‌سازی ((γ)	۱۹۸/۱	۱۸۹/۱

از جدول فوق می‌توان نتیجه گرفت که نتایج به دست آمده از دو روش DSMC و MD-DSMC حدوداً ۶ درصد با یکدیگر اختلاف دارند و همچنین با مقایسه نتایج با نتایج تجربی حاصل از تست ماشین مورد نظر (عدم ارائه به دلیل محرمانگی)، مشاهده شد که نتایج به دست آمده از روش MD-DSMC تبادل بیشتری با نتایج تجربی خواهند داشت. در نتیجه می‌توان روش ترکیبی MD-DSMC را به عنوان یک روش مناسب‌تر برای شبیه‌سازی رفتار گاز درون روتور به حساب آورد البته در صورتی که امکان شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای برهمکنش گاز با سطوح روتور آن وجود داشته باشد.



۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از یک دیدگاه مولکولی به شبیه‌سازی رفتار گاز درون روتور یک ماشین سانتریفیوژ پرداخته شده است. روش مولکولی مورد استفاده، روش $DSMC$ است ولی به دلیل عدم اطمینان از دقت کافی شرط مرزی انتشاری مورد استفاده در آن، از روش $MD-DSMC$ استفاده شد. در این روش از شرط مرزی CLL استفاده شده است که ضرایب آن از شبیه‌سازی MD تعیین شدند. نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان داد که برای برهمکنش مولکول‌های گاز هگزا فلوراید اورانیوم با سطح پلیمری دیواره روتور، ضرایب تبادلی مومنتم مورد استفاده در شرط مرزی CLL مقادیری غیر واحد به خود می‌گیرند. همچنین بین نتایج شبیه‌سازی گاز درون ماشین به دست آمده از روش $MD-DSMC$ و روش $DSMC$ حدود ۶ درصد اختلاف وجود داشتند و نشان داده شد که در نظر گرفتن جنس دیواره روتور در نتایج باعث افزایش دقت نتایج شبیه‌سازی خواهد شد.

۵- مراجع:

- [۱] G. A. Bird, Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows, Oxford, ۱۹۹۴.
- [۲] W. W., "A convergence proof for Bird's direct simulation Monte Carlo method for Boltzmann equation," *Stat. Phys.*, vol. ۶۶, pp. ۱۰۱۱-۱۰۴۴, ۱۹۹۲.
- [۳] P. S. and K. V., "The generalized Onsager model for the secondary flow in a high-speed rotating cylinder," *Fluid Mech.*, vol. ۶۸۶, pp. ۱۴۰-۱۴۲, ۲۰۱۱.
- [۴] J. D. and Z. S., "DSMC simulation of feed jet flow in gas centrifuge," *INIS*, ۲۰۱۱.
- [۵] H. L., J. D.J. and Y. C.T., "Simulation of overall flow in gas centrifuge considering feed jet," *INIS*, ۲۰۱۰.
- [۶] H. L., J. D.J. and Y. C.T., "DSMC simulation of feed influence on a gas centrifuge flow field," *INIS*, ۲۰۱۱.
- [۷] R. P. and D. F., "Direct Monte Carlo simulation in a gas centrifuge," *InAIP Conference Proceedings*, pp. ۱۶۹-۱۷۳, ۲۰۰۱.
- [۸] s. plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Rang Molecular Dynamic," *Comput Phys.*, vol. ۱۱۷, pp. ۱-۱۹, ۱۹۹۵.
- [۹] M. Benedict, T. H. Pigford and H. Wolfgang Levi, NUCLEAR CHEMICAL ENGINEERING, McGraw-Hill series in nuclear engineering, ۱۹۵۷.



شناسایی، کمی‌سازی و شیوه‌های انحلال پسماند جامد راکتور فلوریناسیون کارخانه فرآوری

اورانیوم جهت استخراج اورانیوم (کد مقاله: ۱۲۳۲)

رحمتی، اکرم* - قائمی، احد^۲

۱- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

۲- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده:

مهم‌ترین عنصر موجود در چرخه سوخت هسته‌ای اورانیوم می‌باشد. بازیافت اورانیوم از پسماندهای ایجاد شده در هر مرحله از چرخه سوخت، نه تنها از نقطه نظر اقتصادی و استفاده از اورانیوم آن، بلکه از نظر زیست محیطی نیز بسیار حائز اهمیت است. در ایران، در مرحله تولید هگزافلورید اورانیوم، حجم قابل توجهی پسماند جامد در راکتور بسترسیال فلوریناسیون کارخانه فرآوری اورانیوم اصفهان ایجاد شده است که حاوی حدود ۲۰ درصد جرمی اورانیوم می‌باشد. این پسماند جامد همچنین حاوی مقادیر قابل توجهی فلوئور است و جداسازی آن برای بازیابی اورانیوم خالص به عنوان منبع مهم است. در این کار تحقیقاتی به بررسی کمی این پسماند پرداخته شده است. با توجه به جامد بودن این پسماند، برای بازیابی اورانیوم موجود در آن، ابتدا باید پسماند جامد را در حلال مناسب، حل نمود. پس از شناسایی این پسماند، با انجام بررسی‌های لازم، بهترین محیط برای انحلال پسماند جهت بازیابی اورانیوم موجود در آن انتخاب شده است.

کلمات کلیدی: اورانیوم، پسماند، راکتور فلوریناسیون

Identification, quantification and dissolution methods of fluorination reactor solid waste of UCF plant for uranium extraction

Rahmati, Akram^{۱*}, Ghaemi, Ahad^۱

^۱- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research

^۲- University of Science and Technology, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering

Abstract:

The most important element in the nuclear fuel cycle is uranium. Recovery of uranium from wastes that were generated in various processes of nuclear fuel cycle, is very important not only because of economical values, but also due to their environmental. A considerable amount of solid waste have been produced during the fluorination process of UF_4 in fluorination fluidized bed reactor at UCF plant in Iran, which contains about ۲۰% by mass of uranium. These solid wastes also contain significant quantities of fluorine, and it is important to separate this out in order to recover pure uranium as a resource. This research work has examined this waste quantitatively. In order to recover the uranium contained in this waste, the solid waste must first be dissolved in a suitable solvent. After identifying this waste, the best solution for dissolving the waste has been selected to recover the uranium contained in it.

Key words: uranium, waste, fluorination reactor



۱- مقدمه:

انرژی هسته‌ای، یکی از حیاتی‌ترین منابع انرژی و اورانیوم یکی از مهمترین عناصر طبیعت می‌باشد. راکتورهای هسته‌ای منابع انرژی پاک بسیار ارزشمندی هستند که می‌توانند بدون انتشار گازهای ثانویه که ممکن است گرمایش جهانی را افزایش دهد، تولید برق نمایند. این راکتورها عمدتاً وابسته به اورانیوم هستند. افزایش تقاضا برای اورانیوم متعاقباً منجر به نیاز به روش‌های مؤثر برای استخراج مقادیر زیادی اورانیوم از منابع مختلف و یا بازیافت آن از پسماندها شده است [۵-۱].

چنانچه بشر اورانیوم را با شتاب فعلی به مصرف رساند؛ در آینده نه‌چندان دور میزان تقاضا از تولید پیشی خواهد گرفت و در نهایت تولید الکتریسیته با استفاده از انرژی هسته‌ای دچار بحران خواهد شد. هدف اصلی پس از دست یافتن به چرخه سوخت هسته‌ای کاستن میزان اورانیوم مصرفی و بهره‌گیری کامل‌تر از آن است؛ به‌نحوی که منابع اورانیوم موجود بتواند در اختیار نسل‌های بعد نیز قرار گیرد. از آنجا که منابع اولیه مورد نیاز برای تولید مواد هسته‌ای به‌سرعت در حال تمام شدن هستند بازیابی اورانیوم از پسماندهای تولید شده در مراحل مختلف تولید سوخت هسته‌ای بسیار سودمند می‌باشد. با توجه به کمبود منابع اورانیوم در ایران و اهمیت فراوان این عنصر، بررسی بر روی پسماندهای ایجاد شده در چرخه سوخت هسته‌ای و سپس یافتن روشی برای بازیابی اورانیوم و سایر عناصر ارزشمند از آن ضروری می‌باشد.

کارخانه فرآوری اورانیوم اصفهان^{۸۰} (UCF) یکی از تاسیسات مهم و محوری سازمان انرژی اتمی بوده و در مرکزیت چرخه سوخت هسته‌ای کشور قرار گرفته است. هگزافلورید اورانیوم (UF_6) به‌عنوان یک محصول شیمیایی بسیار مهم و کلیدی در چرخه سوخت هسته‌ای، در کارخانه فرآوری اورانیوم اصفهان، از واکنش فلوریناسیون $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$ در رآکتور بستر سیال تولید می‌شود. رآکتور بستر سیال فلوریناسیون سایت UCF، از جنس مونل ساخته شده و دارای طول ۳/۲ متر، قطر داخلی ۱۷۰ میلی‌متر در پایین و ۲۰۰ میلی‌متر در بالا می‌باشد. این رآکتور دو ناحیه دارد. ناحیه اول (ناحیه پایین) سیال شده با مواد واکنش نداده و ناحیه دوم (ناحیه بالا) ناحیه فاز رقیق با خوراک پیوسته جامد می‌باشد. ناحیه آزاد بالای رآکتور، دارای قطر متوسط ۱۰۰۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۶۰ میلی‌متر می‌باشد که به ناحیه غبارگیری، معروف است. دمای گازهای خروجی رآکتور در این ناحیه، با انتقال گرما به محیط، به‌دلیل ابعاد بزرگ و بالا بودن زمان ماند، کاهش می‌یابد [۶].

در ایران، در مرحله تولید هگزافلورید اورانیوم، حجم قابل توجهی پسماند جامد در رآکتور بستر سیال فلوریناسیون ایجاد شده است که حاوی حدود ۲۰ درصد جرمی اورانیوم می‌باشد. با توجه به اهمیت اورانیوم در صنعت هسته‌ای، شناسایی این پسماند جهت بررسی روش‌های بازیافت اورانیوم از آن بسیار حائز اهمیت است. در این کار تحقیقاتی به بررسی کمی این پسماند و روش مناسب انحلال این جامد پرداخته شده است.

۲- روش کار:

حجم پسماند جامد ایجاد شده در رآکتور فلوریناسیون کارخانه فرآوری اصفهان، با توجه به مشکلات عملیاتی و تکنیکی سال‌های اولیه شروع به کار این رآکتور، نسبتاً زیاد است. با توجه به اهمیت فراوان بازیافت اورانیوم، شناسایی پسماند ایجاد شده در رآکتور فلوریناسیون UF_4 جهت یافتن بهترین روش بازیافت اورانیوم در این پسماند، ضروری می‌باشد.

جنس رآکتور از مونل است. آلیاژ مونل دارای ۶۴ درصد نیکل، ۲۶ درصد مس و ۱۰ درصد آهن و منگنز و آلومینیوم است و به‌دلیل خواص مکانیکی خوب، استحکام مناسب و مقاومت زیاد در مقابل خوردگی، همچنین قابلیت ماشین‌کاری خوب، کاربرد ویژه‌ای در تکنولوژی هسته‌ای دارد. از آنجا که فلئور گاز بسیار خورنده است و برای انجام واکنش فلوریناسیون، دمای درون

^{۸۰} Uranium conversion facility



رآکتور حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد؛ انتظار می‌رود مقداری از حجم پسماند جامد مربوط به فرسایش رآکتور باشد. همچنین با توجه به این که خوراک جامد تترافلورید اورانیوم این رآکتور ۱۰۰ درصد خالص نیست، طبیعی است که تمامی ناخالصی‌های موجود در تترافلورید اورانیوم ورودی، در این پسماند حضور خواهند داشت. از طرف دیگر با توجه به کامل نبودن واکنش و بالا رفتن عبار ناخالصی‌های موجود در خوراک تترافلورید اورانیوم با گذشت زمان؛ قسمتی از اورانیوم ترکیب شده با ناخالصی‌ها، به صورت جامد درآمده و وارد پسماند می‌شود.

برای آنالیز نتایج آزمایشات از دستگاه‌های نامبرده در زیر استفاده شده است:

- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس^{۱۱} (XRF) مدل OXFORD ED2000
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) ساخت کشور آلمان مدل MP-SPARDY
- دستگاه ICP مدل Perkin-Elmer.7300 DV
- دستگاه IC ساخت سوئد مدل METROHM

۳- نتایج:

پسماند مورد بررسی به صورت جامد پودری سبزرنگ می‌باشد. ابتدا برای شناسایی عناصر موجود در این پسماند، با استفاده از روش XRF که توانایی شناسایی عناصر سدیم تا اورانیوم را دارد، عناصر موجود در پسماند با غلظت بیشتر از ۳۰۰ ppm؛ شناسایی گردیدند. نمونه پسماند جامد کاملاً آسیاب و همگن شده و سپس آنالیز شده است. نتیجه انجام این آنالیز در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که درصد بالای این پسماند عناصر اورانیوم، آهن، نیکل و مس می‌باشند که در مجموع ۸۱ درصد جرمی پسماند را به خود اختصاص می‌دهند. مهمترین منشا برای حضور آهن و نیکل و مس، فرسایش دیواره رآکتور مولی می‌باشد. همچنین شش عنصر پتاسیوم، آلومینیوم، نیوبیوم، کلسیم، کروم و تنگستن ۱۳ درصد جرمی پسماند جامد را به خود اختصاص داده‌اند. این شش عنصر ناشی از ناخالصی‌های موجود در خوراک تترافلورید اورانیوم می‌باشند.

جدول ۱: آنالیز XRF پسماند جامد ایجاد شده در رآکتور فلوریناسیون کارخانه فرآوری اورانیوم اصفهان

عنصر	Fe	Ni	U	Cu	K	Al	Nb	Ca
درصد جرمی	۲۹	۲۵	۱۸	۹	۴	۲/۶	۱/۸	۱/۶
عنصر	Cr	W	Hf	Mn	Si	Zn	S	Zr
درصد جرمی	۱/۶	۱/۴	۱/۳	۰/۸	۰/۷	۰/۵	۰/۵	۰/۴
عنصر	Bi	Ta	Ba	Ti	Rb	Ga	Hg	Cl
درصد جرمی	۰/۴	۰/۳	۰/۳	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰/۱	۶۰۰ ppm

برای شناسایی بهتر و دقیق‌تر نمونه مجهول پسماند، با انحلال پودر پسماند جامد در حلال اسیدی، از آنالیز ICP برای تشخیص کاتیون‌های موجود در محلول و از آنالیز کروماتوگرافی یونی IC برای تشخیص آنیون‌های موجود در محلول استفاده شد. پس از انجام بررسی‌های همه‌جانبه، جهت انحلال کامل پسماند ابتدا مقدار ۰.۰۵ گرم (۵۰ میلی‌گرم) پسماند جامد در ۳۰ سانتیمتر مکعب تیزاب سلطانی، حل شده و محلول در دمای ۱۲۰-۱۳۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده است. سپس ۱۰

^{۱۱} X-ray fluorescence



سانتیمترمکعب اسیدنیتریک غلیظ ۱۴.۴ مولار به آن اضافه شده و برای کم کردن حجم اسید، دوباره به مدت ۲۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفته و حجم اسید به ۲۰ سانتیمترمکعب رسیده است. در نهایت این محلول به حجم ۱۰۰ سانتیمتر مکعب رسانده شده است. نتیجه آنالیز این نمونه در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۲: آنالیز ICP انحلال کامل پسماند جامد در تیزاب (غلظت‌ها بر حسب میلی گرم بر لیتر)

عنصر	U	Fe	Ni	Cu	Na	Th	Ca
درصد جرمی	۶۱/۴	۴۰/۳	۳۶/۶	۱۸/۳	۲/۱۰	۴/۱	۳/۳

در مرحله بعد ۵۰ میلی گرم پسماند، در ۵۰ سانتیمترمکعب اسید نیتریک ۷.۲ مولار حل شده و سپس ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد با شدت ۵۰۰ دور در دقیقه هم زده شده است. سپس نمونه ۶۶ ساعت در دمای ۲۱ درجه ساکن مانده و دوباره ۴ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و دور ۵۰۰ بر دقیقه بر روی هیتز قرار گرفته است. نهایتاً پس از ۷ ساعت سکون، کل نمونه به حجم ۱۰۰ سانتیمتر مکعب رسانده شده است تا اسید ۳.۶ مولار حاصل گردد. این نمونه آنالیز شده و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: آنالیز ICP انحلال کامل پسماند جامد در اسیدنیتریک (غلظت‌ها بر حسب میلی گرم بر لیتر)

عنصر	U	Fe	Cu	Ni	Na	Ca	Th
غلظت	۵۸/۷	۲۰/۵	۱۶/۱	۱۵/۶	۱۰/۵	۵/۸	۴/۳

محاسبات نشان می‌دهد که تقریباً تمام اورانیوم حل شده است و ماده حل نشده (رسوب مانده در ظرف انحلال) بیشتر آهن و نیکل می‌باشد. با مقایسه مقدار نیکل و آهن آزمایش‌ها، می‌توان فهمید که مقدار زیادی از ماده موجود در رسوب حل نشده؛ نیکل و آهن است و این بیانگر این است که استفاده از اسید نیتریک ۳/۶ مولار برای انحلال کامل اورانیوم کافی است.

برای انتخاب حلال اسیدی مناسب برای انحلال پسماند جهت استخراج اورانیوم، انحلال پسماند در اسیدنیتریک ۱۴.۴ مولار، اسید کلریدریک ۱۲ مولار، اسید سولفوریک ۱۸ مولار و تیزاب؛ در شرایط یکسان مورد مقایسه و بررسی قرار گرفته‌اند، تا بتوان حلالی که علاوه بر انحلال کامل اورانیوم، محیط مناسبی جهت استخراج و جداسازی اورانیوم از سایر عناصر را ایجاد می‌کند را، انتخاب نمود. این آزمایش علاوه بر دمای محیط، در دمای ۶۰ درجه نیز تکرار گردیده و مشاهده شد با ۴۰ درجه افزایش دما، میزان اورانیوم (و همچنین سایر عناصر) حل شده به میزان بسیار اندکی افزایش یافته است. بنابراین برای انحلال پسماند جامد مورد بررسی، به کار بردن دمای بالا ضروری نمی‌باشد. دلیل این امر احتمالاً حضور محیط اسیدی می‌باشد که شرایط انحلال خوب را فراهم کرده است و اثر دما را بر انحلال کاهش داده است.

همچنین مقادیر اورانیوم موجود در رسوب مانده در ظرف انحلال، مورد بررسی قرار گرفت و از ناچیز بودن اورانیوم موجود در رسوب حل نشده در اسیدها، اطمینان حاصل گردید. مشخص شد مقدار ۳ عنصر آهن و مس و نیکل در رسوب، بسیار بیشتر از سایر عناصر است و درصد بالایی از رسوب حل نشده پسماند در اسید، مربوط به این ۳ عنصر است.

جدول ۴: مقایسه غلظت عناصر در انحلال پسماند در حلال‌های اسیدی مختلف (بر حسب میلی گرم بر لیتر)

عنصر	اسیدنیتریک ۱۴ مولار	اسیدکلریدریک ۱۲ مولار	اسیدسولفوریک ۱۸ مولار	تیزاب
اورانیوم	۵۵/۷	۵۲/۴	۴۹/۹	۵۲



۱۷/۴	۱۷/۲	۲۶/۹	۱۷/۲	آهن
۱۲/۶	۱۳/۱	۱۳/۴	۱۲/۵	مس
۱۱	۱۱/۹	۱۱/۷	۱۰/۵	نیکل
۷۴	۸۲/۲	۷۷/۵	۵۵/۹	فلوراید

مشاهده می‌شود که اسیدهای مورد بررسی تقریباً قدرت حل‌کنندگی یکسانی دارند و میزان حلالیت اورانیوم در اسیدنیتریک به میزان اندکی بیشتر از ۳ اسید دیگر، می‌باشد. از طرفی میزان انحلال فلور و آهن (۲ عنصر مزاحم در استخراج) در اسید نیتریک از ۳ حلال دیگر کمتر است. این دو عامل و مطالعات مختلف بر روی محیط‌های استخراج اورانیوم با حلال‌های آلی، سبب انتخاب اسیدنیتریک به عنوان حلال پسماند جامد گردید.

پس از مشخص شدن عناصر موجود در پسماند با استفاده از روش XRD و اطلاعات موجود در کتب مرجع و مقالات مختلف، به یافتن ترکیبات اورانیوم عمده موجود در پسماند جامد پرداخته شد. برای این منظور لایه نازکی از پودر پسماند بین دو لایه فویل مخصوص قرار گرفت و آنالیز گردید. با بررسی چند مورد XRD پسماند، حضور ترکیبات UF_6 ، U_3O_8 ، Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 و UO_2F_2 به اثبات رسید. ترکیب UF_6 نیز به احتمال زیاد در پسماند جامد حضور دارد.

۴- بحث و نتیجه گیری:

با توجه به محدود بودن منابع اورانیوم در ایران، بازیابی اورانیوم از پسماندهای تولید شده در مراحل مختلف تولید سوخت هسته‌ای بسیار حائز اهمیت است. یکی از پسماندهای مهم ایجادشده در چرخه سوخت هسته‌ای ایران، پودر جامد سبز رنگ ایجاد شده در رآکتور فلوریناسیون تترافلورید اورانیوم کارخانه فرآوری اورانیوم اصفهان می‌باشد. این پسماند حاوی ۱۸ درصد جرمی اورانیوم است و عمده سایر عناصر موجود در آن، آهن و نیکل و مس می‌باشد. این ۴ عنصر ۸۱ درصد جرمی پسماند را شامل می‌شوند. آهن و نیکل و مس مواد اولیه آلیاژ مونل که رآکتور از آن ساخته شده است، می‌باشند و حضور آنها در پسماند، مربوط به فرسایش رآکتور است.

برای استخراج اورانیوم موجود در این پسماند جامد، ابتدا باید آنرا در حلال اسیدی مناسب حل نمود. با انجام بررسی‌های مختلف بر روی اسیدنیتریک، اسیدکلریدریک، اسیدسولفوریک و تیزآب سلطانی، اسیدنیتریک ۳ مولار به عنوان حلال مناسب پسماند انتخاب گردیده است. از انحلال ۵۰ میلی گرم پسماند در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب اسیدنیتریک، بسته به شرایط اختلاط، دما، pH و زمان اختلاط، محلولی محتوی ۵۰ تا ۶۰ میلی گرم در لیتر اورانیوم به دست می‌آید. دما و غلظت اسید اثر زیادی بر انحلال اورانیوم موجود در پسماند در اسیدنیتریک ندارند. گذشت زمان نیز تقریباً بر میزان اورانیوم حل شده بی‌تاثیر است. بنابراین پیشنهاد می‌شود برای بازیافت اورانیوم این پسماند، آنرا در اسیدنیتریک ۳ مولار حل کرده و با استفاده از روش مناسب، اورانیوم آنرا از سایر عناصر جدا نمود.



۵- مراجع:

- [۱] A.K. Sakr, I.F. Al-Hamarneh, H. Gomaa, M.M. Abdel Aal, M.Y. Hanfi, M.I. Sayyed, M.U. Khandaler, M.F. Cheira, Removal of uranium from nuclear effluent using regenerated bleaching earth steeped in β -naphthol, Radiat. Phys. Chem. ۲۰۰ (۲۰۲۲) ۱۱۰۲۰۴.
- [۲] R. Wang, M. Li, T. Liu, X. Li, L. Zhou, L. Tang, C. Gong, X. Gong, K. Yu, N. Li, Encapsulating carbon-coated nano zero-valent iron particles with biomass-derived carbon aerogel for efficient uranium extraction from uranium-containing wastewater, J. Clean. Prod. ۳۶۴ (۲۰۲۲), ۱۳۲۶۵۴.
- [۳] Z. Wang, Q. Meng, R. Ma, Z. Wang, Y. Yang, H. Sha, X. Ma, X. Ruan, X. Zou, Y. Yuan, G. Zhu, Constructing an ion pathway for uranium extraction from seawater, Chem. ۶ (۲۰۲۰) ۱۶۸۳-۱۶۹۱
- [۴] N.T. Hung, L.B. Thuan, T.C. Thanh, N.T. Thuy, D.T.T. Tra, K. Do Van, M. Watanabe, P.Q. Minh, H.S. Than, N.D. Vuong, D. Van Phuc, J.-Y. Lee, J.H. Jeon, R.K. Jyothi, Selective recovery of thorium and uranium from leach solutions of rare earth concentrates in continuous solvent extraction mode with primary amine N^{۱۹۲۳}, Hydrometallurgy ۲۱۳ (۲۰۲۲) ۱۰۵۹۳۳.
- [۵] Gomaa, H., Shenashen, M.A., Cheira, M.F., Sueki, K., El-Nasr, T.A.S., Selim, M.M. and El-Safty, S.A. Green extraction of uranium (^{۲۳۸}U) from natural radioactive resources. Chemical Engineering Journal, ۴۶۱, (۲۰۲۳), ۱۴۲۰۱۴
- [۶] M.H. Khani, H. Pahlavanzadeh, M. Ghannadi, Kinetics study of the fluorination of uranium tetrafluoride in a fluidized bed reactor" Annals of Nuclear Energy, ۳۵, ۴, (۲۰۰۸) ۷۰۴-۷۰۷.



مطالعات مدل سازی و بهینه سازی ستون بستر ثابت برای حذف یون های اورانیوم به کمک

جاذب زیستی *Padina sp* (کد مقاله : ۱۳۱۰)

دباغ، رضا^۱ - طوفانی، غزاله^{۱*} - حیدری، مهران^۱

۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت، کد پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران -

ایران

چکیده

مقاله حاضر به بررسی تأثیر ارتفاع بستر جاذب و سرعت جریان بر عملکرد جذب زیستی و منحنی نقطه شکست در مطالعات ستونی می پردازد. برای برآورد پتانسیل جاذب زیستی *Padina sp*، آزمایش های جذب در یک ستون بستر ثابت در ارتفاعات مختلف در محدوده ۶ تا ۱۸ سانتی متر و نرخ جریان در ۳/۲۲ تا ۸ ml/min انجام شد. حداکثر جذب ۳۶۳/۳۹۱ mg/g در سرعت جریان ۳/۲۲ ml/min برای غلظت اولیه محلول اورانیوم ۱۰۰ ppm و pH ۴/۵ به دست آمده است. در مطالعه حاضر، زمان نقطه شکست اولیه (t_b) و زمان اشباع جاذب (t_s) به ترتیب با ۱۵ ساعت و ۳۶ ساعت مطابقت دارد. برای پیش بینی ویژگی های نقطه شکست، داده های تجربی با استفاده از مدل های بوهارت-آدامز (B-A)، توماس و یون-نلسون (Y-N) مورد آزمایش، تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج تجربی نشان داد که مدل های توماس و یون-نلسون به جز مدل بوهارت-آدامز برای داده های تجربی با ضریب همبستگی مناسب هستند. از جاذب های زیستی می توان به عنوان روشی جدید جهت حذف اورانیوم از پساب استفاده کرد.

کلمات کلیدی: مدل سازی، اورانیوم، جلبک، جذب زیستی، ستون

Packed bed column optimization and modeling studies for removal of uranium ions by *Padina sp.* biosorbent

Dabbagh R^۱, Toufani Gh^{۱*}, Heydari M^۱

^۱Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute,
P.O. Box ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract

The present paper examines how the height of the adsorbent bed and the flow rate influence biosorption efficiency and the breakthrough point curve in column experiments. To assess the biosorption capability of *Padina sp.*, adsorption tests were performed in a fixed bed column at varying heights from ۶ to ۱۸ cm and flow rates between ۳/۲۲ and ۸ ml/min. The highest adsorption capacity of ۳۶۳/۳۹۱ mg/g was achieved at a flow rate of ۳/۲۲ ml/min, with an initial uranium solution concentration of ۱۰۰ ppm and pH ۴/۵. In this research, the initial breakthrough point time (t_b) and the adsorbent saturation time (t_s) were found to be ۱۵ hours and ۳۶ hours, respectively. To estimate the breakpoint parameters, the experimental data were evaluated using the Buhart-Adams (B-A), Thomas, and Yoon-Nelson (Y-N) models. The experimental results showed that the Thomas and Yoon-Nelson models, except for the Buhart-Adams model, are suitable for experimental data with a correlation coefficient.

Key words: Modeling, Uranium, Alga, Biosorption, column



۱- مقدمه:

فاضلاب هسته‌ای به عنوان یکی از مضرترین پساب‌های صنعتی می‌باشد که این پساب‌های هسته‌ای انباشته شده اکنون تهدیدی جدی برای ایمنی محیط زیست و سلامت عمومی ما به شمار می‌روند. اورانیوم رادیونوکلییدی است که به طور گسترده در فاضلاب‌های هسته‌ای مختلف ظاهر می‌شود. سمیت شیمیایی و رادیواکتیویته بسیار بالایی دارد. در نتیجه، حذف کارآمد اورانیوم یک وظیفه مهم در دفع پساب هسته‌ای است. بسیاری از تکنیک‌های جداسازی مانند رسوب، استخراج با حلال، عملیات الکتروشیمیایی، جداسازی غشایی و جذب برای حذف اورانیوم توسعه یافته‌اند. در بین این تکنیک‌ها، جذب زیستی به عنوان بهترین راه برای حذف اورانیوم از پساب هسته‌ای در نظر گرفته می‌شود. جذب اورانیوم فرآیندی با مصرف انرژی کم، عملیات آسان، راندمان بالا و آلودگی ثانویه کم است. علاوه بر این، اورانیوم جذب شده روی جاذب را می‌توان برای استفاده ثانویه در پردازش سوخت هسته‌ای شسته و بازیافت کرد و چرخه سوخت هسته‌ای را تقویت کرد [۱]. از این منظر، استفاده از زیست توده برای تولید جاذب‌های مبتنی بر جذب زیستی در سال‌های اخیر به دلیل پتانسیل بالای آن در تصفیه پسماند مایع سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را جلب کرده است. مطالعات قبلی، در یک ستون بستر ثابت، نشان داد که زیست توده جلبک قهوه ای *Padina sp.* می‌تواند به عنوان یک ماده جاذب زیستی کارآمد برای جذب زیستی یون‌های اورانیوم از آب استفاده شود. همچنین تأثیر پارامترهای اساسی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه و مقدار دوز جاذب بر جذب زیستی اورانیوم توسط این زیست توده تعیین شد. نتایج به دست آمده نشان داد که داده‌های جذب به خوبی با مدل توماس و یان در محدوده غلظت مورد مطالعه مطابقت دارد [۲]. ارزیابی مکانیسم جذب زیستی، قابلیت استفاده مجدد از جاذب زیستی و استفاده از جاذب زیستی در سیستم پیوسته در فرآیند جذب زیستی مهم است. بنابراین، در این تحقیق، جذب بیولوژیکی اورانیوم از محلول آبی توسط زیست توده *Padina sp.* و تأثیر تیمار شده آن در یک ستون بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفته است. این مطالعه با هدف حذف موثر اورانیوم با استفاده از جاذب زیستی *Padina sp.* در مطالعات ستونی انجام شده است. تأثیر پارامترهای مورد مطالعه، شدت جریان، ارتفاع بستر جاذب و غلظت اورانیوم با استفاده از مدل‌های بوهارت-آدامز، توماس و یون-نلسون پیش‌بینی شد.

۲- روش کار:

۲-۱- تهیه جاذب

جلبک دریایی قهوه ای *Padina sp.* مورد استفاده در مطالعه حاضر ابتدا چندین بار با آب مقطر شسته شد تا عاری از ناخالصی باشد. سپس در زیر نور خورشید خشک شد و سپس خرد و الک شد تا ذرات مورد نظر (۵۰۰-۱۰۰۰ میلی متر) به دست آید. برای افزایش ظرفیت جذب، جاذب با محلول ۰/۱ مولار CaCl_2 مخلوط شد و به مدت ۶ ساعت در دستگاه تکاننده با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس برای حذف یون‌های کلسیم اضافی، با آب مقطر شسته شد. در نهایت، زیست توده به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا خشک شود و با الک (۵۰۰-۱۰۰۰ میلی متر) دانه بندی شد [۳].

۲-۲- مطالعات ستون بستر ثابت

سیستم آزمایشگاهی، ستون بستر پیوسته با جریان مداوم مورد استفاده شامل قطعات زیر است: سه لوله شیشه‌ای استوانه ای با قطر داخلی ۱/۵ سانتی متر و ارتفاعات ۶/۵، ۱۲، ۱۸ سانتی متر، ۲ عدد نگهدارنده به قطر ۱/۵ سانتی متر، پمپ پریستالتیک،



پایه نگهدارنده ستون، شیلنگ های ورودی و خروجی برای جریان مایع روی بستر جاذب استفاده می شود. غلظت اورانیوم محلول توسط دستگاه طیف سنج جرمی پلاسما جفت القایی (ICP) اندازه گیری شد.

۳-۲- شرایط آزمایش

تمام آزمایش ها در دمای محیط و pH ۴/۵ انجام شد. محلول اورانیوم از ستون عبور داده شد. نرخ جریان محلول اورانیوم ورودی به مقادیر ۳/۲۲ mL/min، ۵ و ۸ توسط یک پمپ پرستالتیک به ستون تزریق شد و در زمان های مختلف از خروجی ستون نمونه برداری شد. این کار برای محلول اورانیوم در غلظت های ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/L انجام شد.

۴-۲- منحنی شکست و پارامتر های مدل سازی

مدل توماس به صورت گسترده ای برای توصیف رفتار ستون های بستر ثابت جذب زیستی استفاده شده است که به شکل معادله زیر می باشد.

$$(1) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Mq \cdot K_{TH}}{Q} - \frac{VC \cdot K_{TH}}{Q}\right)}$$

جایی که C_0 و C به ترتیب غلظت (mg/L) یون های فلزی در جریان ورودی و خروجی است. ثابت توماس K_{TH} (L(g.min))، دبی جریان Q (mL/min)، حداکثر ظرفیت جذب M (mg/g)، q_0 جرم جذب (g)، t زمان (min) است [۴].
مدل یون نلسون برای مدل سازی یون اورانیوم بر روی *Padina sp.* استفاده می شود شکل غیرخطی این مدل به صورت زیر است:

$$(2) \quad \frac{C}{C_0} = \frac{\exp[K_{YN}(t-\tau)]}{1 + \exp(K_{YN}(t-\tau))}$$

که در آن K_{YN} ثابت نرخ یون-نلسون (1-min است، τ زمان نقطه شکست (دقیقه) است [۵].

مدل دیگر Adams-Buhart است که در آن نرخ جذب متناسب با ظرفیت جذب باقیمانده جاذب و غلظت یون یا جاذب در نظر گرفته می شود و از معادله (۳) به دست می آید:

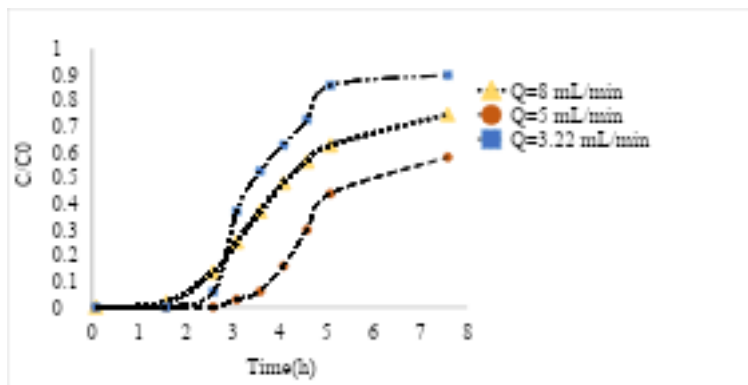
$$(3) \quad \ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_t - K_{AB} N_0 \cdot \frac{Z}{v}$$

در این راستا، C_0 غلظت اولیه یون های ورودی C_t (mg/L)، غلظت یون خروجی پس از نقطه شکست (mg/L)، ضریب آدامز-بوهارت K_{AB} ، زمان t در (دقیقه)، N_0 حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، Z ارتفاع بستر بر حسب (cm) و v سرعت جریان خطی بر حسب (cm/min) است.

۳- نتایج:

۳-۱- تاثیر دبی

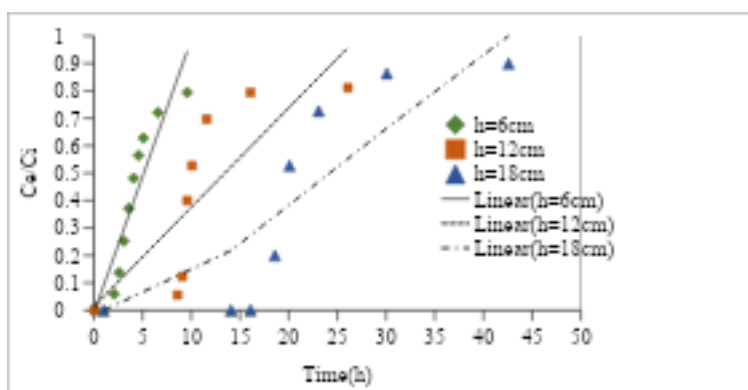
این یک ویژگی اساسی در ارزیابی عملکرد جذب زیستی در مطالعات ستونی است. برای بررسی اثر سرعت جریان بر روی منحنی شکست، آزمایش های جذب زیستی با تغییر سرعت جریان بین ۳/۲۲ تا ۸ میلی لیتر در دقیقه در غلظت اولیه محلول اورانیوم (۵۰۰-۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و ارتفاع بستر جاذب (۶-۱۸ سانتی متر) انجام شد. شکل ۱ منحنی های شکست تجربی را با دبی جریان ۳/۲۲، ۵ و ۸ میلی لیتر در دقیقه نشان می دهد. از شکل ۱ می توان مشاهده کرد که با افزایش دبی از ۳/۲۲ به ۸ میلی لیتر در دقیقه، زمان اشباع از ۵ ساعت به ۴ ساعت کاهش می یابد که با داده های گزارش شده مطابقت خوبی دارد.



شکل ۱. منحنی تاثیر سرعت جریان بر جذب زیستی اورانیوم

۳-۲- تاثیر ارتفاع ستون

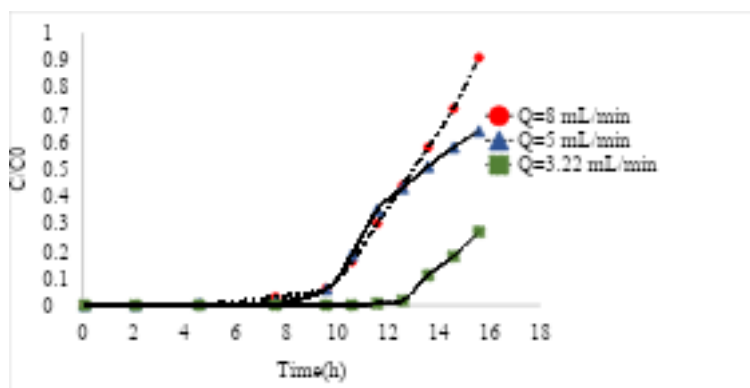
برای مطالعه تاثیر ارتفاع بستر جاذب بر عملکرد منحنی شکست، آزمایش‌های جذب زیستی با پمپاژ محلول اورانیوم ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با pH ۴/۵ با سرعت جریان ۸-۳/۲۲ میلی‌لیتر در دقیقه با تغییر ارتفاع بستر در محدوده انجام شد. شکل ۲ ارتفاع ستون‌های ۶، ۱۲ و ۱۸ سانتی متر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش ارتفاع بستر جاذب از ۶ به ۱۸ سانتی متر، حجم محلول خوراک مورد نیاز برای اشباع بستر جاذب و همچنین زمان لازم برای فرایند جذب افزایش می‌یابد. تاخیر در زمان شکست در ارتفاع بستر بالاتر به دلیل در دسترس بودن مکان‌های فعال‌تر برای جذب یون‌های اورانیوم است.



شکل ۲. منحنی شکست اثر ارتفاع بستر بر جذب زیستی اورانیوم

۳-۳- تاثیر غلظت اورانیوم

برای بررسی اثر غلظت ستون بر جاذب، آزمایش در سه غلظت ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/L انجام شد. با توجه به شکل ۳ مشخص است که هر چه غلظت یون‌های فلزی در محلول ورودی به ستون کمتر باشد، ظرفیت جذب کمتر می‌شود. اما زمان رسیدن به منحنی‌های شکست و منحنی‌های اشباع کامل افزایش می‌یابد.



شکل ۳. منحنی شکست اثر غلظت بر جذب زیستی اورانیوم

۴-۳- مدل‌سازی منحنی نقطه شکست

برای پیش‌بینی رفتار جذب زیستی در مطالعات ستونی، از مدل‌های ریاضی مختلفی استفاده شد. در این میان مدل بوهارت-آدامز، مدل توماس و مدل یون نلسون مدل‌های پرکاربرد هستند. این مطالعه با هدف شناسایی بهترین مدل مناسب برای توصیف سینتیک جذب زیستی در مطالعات ستونی انجام شده است.

جدول ۱. ثابت محاسبه شده مدل توماس در شرایط مختلف با استفاده از تحلیل رگرسیون غیر خطی

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{TH} (mL/min/mg)	q_0 (mg/g)	R^2
۱۰۰	۲۲/۳	۵/۶	۵۲۷/۰	۶۸۴/۲۹۶	۹۵۲/۰
۲۵۰	۵	۱۲	۵۰۳/۰	۲۱۵/۳۴۸	۹۷۴/۰
۵۰۰	۸	۱۸	۴۷۵/۰	۳۹۱/۳۶۳	۹۹۰/۰

همچنین q_0 به دست آمده از شکل تا حدودی به q_0 بدست آمده از آزمایش‌ها نزدیک است. از نتایج به دست آمده از مدل یان نیز مقادیر مناسبی به دست آمده است. نتیجه مدل یون نلسون در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. ثابت محاسبه شده مدل یون نلسون در شرایط مختلف.

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{YN}	$\Delta\tau$ (min)	q_0 (mg/g)
۱۰۰	۲۲/۳	۵/۶	۰۰۴/۰	۶۲۵	۴۹۱/۲۳۸
۲۵۰	۵	۱۲	۰۰۲/۰	۳۸۶	۵۹۱/۲۸۸
۵۰۰	۸	۱۸	۰۱۳/۰	۲۴۵	۴۶۱/۳۴۸

در نتایج نظری مدل آدامز-بوهارت نیز مانند مدل توماس از نظر سرعت جذب ثابت با نتایج تجربی تطابق خوبی داشتند و نتیجه مدل آدامز-بوهارت در جدول ۳ آورده شده است.

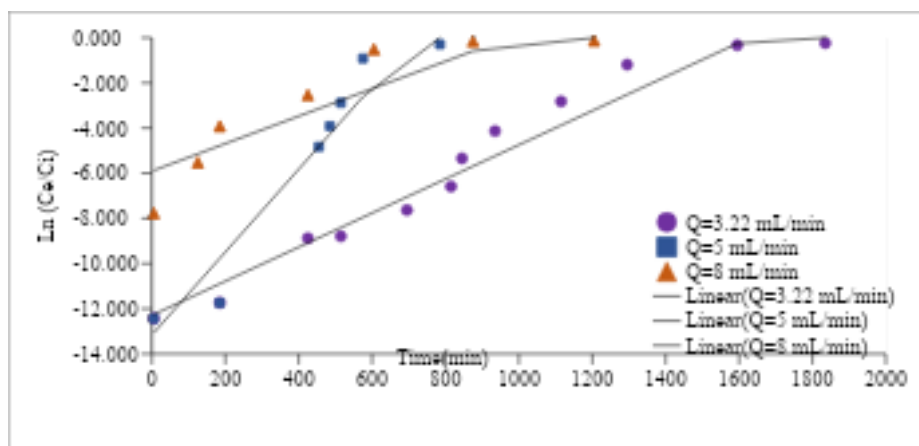
جدول ۳. ثابت محاسبه شده مدل آدامز-بوهارت در شرایط مختلف

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{AB} (L/h/mg)	N_0 (mg/L)	R^2
۱۰۰	۲۲/۳	۵/۶	۰۲۴/۰	۲۵۶/۳۲	۹۲۸/۰

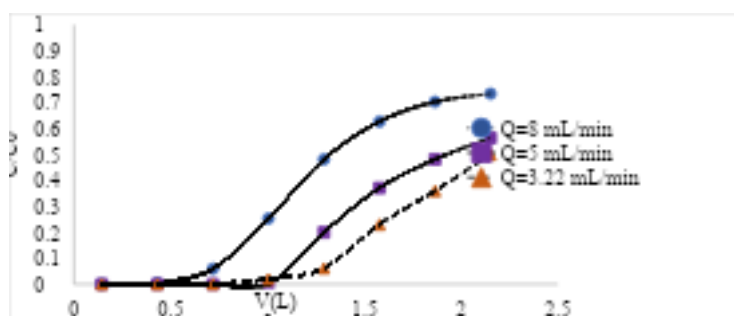


۲۵۰	۵	۱۲	۰/۱۸	۵۸۲/۳۷	۹۵۳/۰
۵۰۰	۸	۵/۱۸	۰/۰۷	۳۲۷/۴۳	۷۹۸/۰

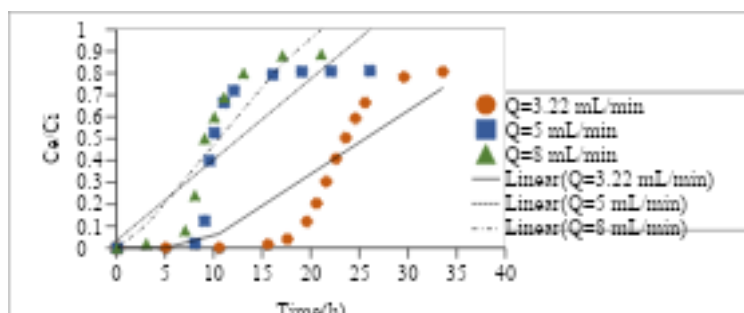
نمودار پیش بینی های این سه مدل و نتایج آزمایشگاهی در شکل ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده است.



شکل ۴. مقایسه منحنی های شکست تجربی و پیش بینی شده به دست آمده در دبی های مختلف بر اساس مدل آدامز-بوهارت



شکل ۵. مقایسه منحنی های شکست تجربی و پیش بینی شده در دبی های مختلف بر اساس مدل توماس



شکل ۶. مقایسه منحنی های شکست تجربی و پیش بینی شده به دست آمده در دبی های مختلف با توجه به مدل یون نلسون

۴- بحث و نتیجه گیری:

یک مطالعه دقیق در مورد جذب زیستی اورانیوم با استفاده از جاذب زیستی *Padina sp.* نشان داد که این جاذب زیستی بسیار کارآمد است. علاوه بر این، فرآیند جذب زیستی حداکثر ظرفیت جذب زیستی ۳۶۳/۳۹۱ میلی گرم بر گرم را با سرعت جریان ۳/۲۲ لیتر در دقیقه برای غلظت اولیه محلول اورانیوم pH ۱۰۰، ۴/۵ و ارتفاع بستر ۶، ۱۲ و ۱۸ سانتی متر نشان می دهد. جاذب زیستی مورد استفاده در مطالعه حاضر به وفور در دسترس است و تقریباً بدون هزینه است و بنابراین



ممکن است به یک جایگزین مناسب برای جاذب‌های معمولی تبدیل شود. مدل‌های توماس، یون-نلسون به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت داشتند.

۵- مراجع:

- [۱] Gandhi TP, Sampath PV, Maliyekkal SM. A critical review of uranium contamination in groundwater: treatment and sludge disposal. *Science of the Total Environment*. ۲۰۲۲ Jun ۱۵; ۸۲۵:۱۵۳۹۴۷.
- [۲] Tofani G, Dabbagh R, Zahedifar M, Tajer Mohammad Ghazvini P. Uranium sorption from aqueous solution by modified *Padina* sp. in a fixed-bed column, International Conference on Nuclear Science and Technology, ۲۰۲۲ (ICNST۲۲)
- [۳] Vijayaraghavan J, Thivya J. Removal of Ni (II) Ions from wastewater by raw and modified plant wastes as adsorbents: a review. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Review Article Vol.* ۲۰۲۲; ۴۱(۱).
- [۴] Dabbagh R, Rojaee A, Heshmatipour Z. Thermodynamics, kinetics and equilibrium studies of uranium sorption by *Gracilaria corticata* red alga. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*. ۲۰۱۸ May ۱; ۱۷(۵).
- [۵] Kaewsichan L, Techato K, Qaisrani ZN, Chowdhury MS, Yilmaz M. Elimination of selected heavy metals from aqueous solutions using biochar and bentonite composite monolith in a fixed-bed operation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. ۲۰۲۲ Feb ۱; ۱۰(۱):۱۰۶۹۹۳.



بررسی نوع استخراجگر، رقیق کننده و بافر بر حذف ناخالصی های همراه اورانیم در محیط

نیترا ته (کد مقاله : ۱۳۱۷)

فاضل ضحاک‌فر، فرشته خان‌رمکی

پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

در این مطالعه، جداسازی ناخالصی‌های همراه اورانیم از محلول نیتریک اسیدی با روش استخراج حلالی مورد بررسی قرار گرفت. اثرات نوع استخراج‌کننده، نوع بافر و pH آن و نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جداسازی ناخالصی‌ها با استخراج حلالی از محلول شبیه‌سازی شده صورت گرفت. استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶، نسبت به ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین (BPHA) و ان، ان-دی-متوکسی فنیل فرمامیدین (DMF) عملکرد بهتری برای جداسازی ناخالصی‌ها داشت. از زایلین، کربن تتراکلرید، بنزن و کلروفرم به عنوان رقیق کننده استفاده شد. کلروفرم بهترین عملکرد را در بین رقیق‌کننده‌ها داشت. به منظور یافتن نوع بافر و pH مناسب، فاز آبی با بافرهای مختلفی از جمله استات، تارتارات و سیترات و استیک اسید تهیه شد. استفاده از بافر استیک اسید-سدیم استات باعث شد اورانیم تقریباً به طور کامل در فاز آبی باقی بماند و ناخالصی‌ها وارد فاز آلی شوند. سپس اثر اسیدیته بافر استیک اسید-سدیم استات بررسی شد. انجام گرفت. نتایج نشان داد در pH های پایین میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی پایین بوده و با افزایش pH بافر استات به ۳/۶، استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی به بیشترین مقدار می‌رسد؛ درحالی‌که حداکثر میزان اورانیم در فاز آبی باقی می‌ماند. کلیدواژه‌ها: جداسازی؛ آلکات ۳۳۶؛ رقیق کننده، مکانیزم.

Study of the type of extractant, diluent and buffer on the removal of impurities associated with uranium in nitrate medium

Fazel Zahakifar, Fereshte Khanramaki

Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, the separation of uranium-associated impurities from nitric acid solution was investigated using solvent extraction. The effects of extractant type, type and pH of buffer and diluent type on the extraction rate of impurities from the aqueous phase were studied. Impurity separation experiments were done by solvent extraction method from the simulated solution. Aliquat 336 extractant had a better performance for the separation of impurities than N-benzoyl-N-phenylhydroxyl amine (BPHA) and N, N-dimethoxy phenyl formamidine (DMF). Xylene, carbon tetrachloride, benzene and chloroform were used as diluents. Chloroform performed best among the diluents. In order to find the appropriate buffer type and pH, the aqueous phase was prepared with different buffers including acetate, tartrate, citrate and acetic acid. The use of acetic acid-sodium acetate buffer caused uranium to remain almost completely in the aqueous phase and impurities to enter the organic phase. Then, the effect of the acidity of acetic acid-sodium acetate



buffer was investigated. The results showed that at low pH, the extraction rate of impurities from the aqueous phase was low and by increasing the pH of acetate buffer to ۳.۶, the extraction of impurities from the aqueous phase reached its maximum value; while the maximum amount of uranium remained in the aqueous phase.

Keywords: Separation; Solvent extraction; Aliquat ۳۳۶; Diluent; Mechanism.

۱- مقدمه

برای تبدیل کیک زرد به سوخت هسته‌ای میزان ناخالصی‌ها باید به زیر حد مجاز تعیین شده توسط ASTM-C۹۶۷ رسانده شود. در نتیجه، استخراج و خالص‌سازی کیک زرد از اهمیت بالایی برخوردار است. روش استخراج حلالی یکی از روش‌های متداول جداسازی، خالص‌سازی و بازیابی ترکیب‌های فلزی در مقیاس صنعتی است [۱، ۲].

یکی از مهم‌ترین اجزای فرآیند استخراج با حلال، استخراج‌کننده است. از معروف‌ترین خانواده‌های استخراج‌کننده می‌توان استخراج‌کننده‌های فسفات، آمینی و کربوکسیلیک اسیدها را نام برد که معمولاً مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۳]. در این بین، استخراج‌کننده‌های آمینی، علی‌رغم توانایی عالی استخراج اورانیم از محیط‌های سولفات [۴-۶]، در محیط نیترا ته عملکرد خوبی برای استخراج اورانیم نشان نمی‌دهند. با این حال، این استخراج‌کننده‌ها قابلیت خوبی برای استخراج سایر عناصر دارند. بنابراین در تحقیق حاضر از استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ برای حذف ناخالصی‌ها از محلول نیتریک اسیدی استفاده شده است.

آلکات ۳۳۶ نوعی نمک آمونیوم نوع چهارم و غیرمحلول در آب بوده که اتم‌های نیتروژن آن توسط یک گروه متیل و سه گروه اکتیل استخلاف شده‌اند. این استخراج‌کننده در دسته مایعات یونی است که غیرفرار بوده و از نظر زیست محیطی نیز مطلوب است. این استخراج‌کننده برای خالص‌سازی کمپلکس‌های آنیونی نظیر کادمیم، کبالت، آهن، مولیبدن، عناصر نادر خاکی، تنگستن، اورانیم، وانادیم و روی و همچنین خالص‌سازی محیط اسیدی نیز استفاده می‌شود [۷]. بنابراین از این خاصیت آلکات ۳۳۶ می‌توان جهت استخراج (حذف) ناخالصی‌های از محیط نیترا ته استفاده نمود.

در پژوهش حاضر، نوع استخراج‌کننده، و نوع و اسیدیته بافر بر استخراج حلالی به منظور حذف ناخالصی‌ها از محلول نیتریک اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد اورانیل نیترا ته، سیتریک اسید، تارتاریک اسید، سدیم هیدروکسید، نیتریک اسید، آلکات ۳۳۶، کلروفرم از شرکت مرک، ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین^۱ و وانادیم نیترا ته، تیتانیم نیترا ته، مولیبدن نیترا ته و نئوبیم نیترا ته از شرکت سیگما-آلدریج و ان-دی‌متوکسی فنیل فرمامیدین^۲ و کربن تترا کلرید از شرکت فلوکا تهیه شد. تمامی مواد آزمایش‌ها دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. محلول مادر اورانیم با حل کردن اورانیل نیترا ته و سایر نمک‌ها (ناخالصی‌ها) در آب مقطر تهیه شده و محلول آلی نیز با حل کردن استخراج‌کننده‌ها در رقیق‌کننده آماده می‌شد. میزان اورانیم و ناخالصی‌ها در محلول بر اساس مشخصات یک نمونه کیک زرد تهیه شد. جهت تنظیم pH بافرها نیز از سدیم هیدروکسید استفاده گردید.

۲-۲- آماده‌سازی محلول بافر

برای تهیه بافر سیترا ته و تارتارات با مقدار pH ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ ابتدا در حجم ۵۰ میلی‌لیتر محلول سیتریک اسید و تارتاریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار تهیه شدند و سپس با افزودن محلول NaOH با غلظت ۲ مولار تنظیم pH انجام گرفت، و در انتها حجم محلول‌ها به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. همچنین برای تهیه بافر استات با مقدار pH ۳/۶، ۴/۶ و ۵/۶ ابتدا در حجم ۵۰ میلی‌لیتر محلول استیک

^۱ N-Benzoyl-N-Phenylhydroxyl Amin (BPHA)

^۲ N,N-Dimethoxy Phenyl formamide

اسید با غلظت ۰/۲ مولار تهیه شد و سپس با افزودن محلول NaOH با غلظت ۱ مولار تنظیم pH انجام گرفت و در انتها حجم محلول به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

۳-۲- دستگاه‌ها

از طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت‌شده‌ی القایی مدل واریان استرالیا جهت اندازه‌گیری غلظت عناصر موجود در فاز آبی استفاده شد. آزمایش‌های استخراج حلالی در تکاننده (لرزاننده) یخچال‌دار مدل GALLENKAMP انجام شد. جهت اندازه‌گیری اسیدیته فاز آبی، از pH متر مدل سارتوریوس^۱ استفاده شد.

۳-۴- آزمایش‌های استخراج حلالی ناپیوسته

برای بررسی پارامترهای فرآیندی اثرگذار بر استخراج، ابتدا محلول اورانیل نیترات در بافر استیک اسید-سدیم استات با pH برابر با ۳/۶ تهیه شد. غلظت اورانیوم در محلول ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و سایر ناخالصی‌های مولیبدن، نئوبیوم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن ۱۰ میلی گرم بر لیتر بود. کلیه این مطالعات در نسبت ۱ به ۱ فازها انجام شد.

از انحلال مقداری مشخصی از استخراج‌کننده در رقیق‌کننده، فاز آلی آماده شد و در دمای محیط و مدت زمان مشخص در تکاننده در تماس با فاز آبی قرار گرفت. سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جداکننده جدا شدند. غلظت عناصر در فاز آبی با طیف‌سنج نشر اتمی و مقدار عناصر راه یافته به فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم تعیین شده و ضریب توزیع و درصد استخراج هر عنصر با روابط زیر محاسبه گردید:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad (2)$$

در این معادلات $[M]_{org}$ و $[M]_{aq}$ به ترتیب غلظت تعادلی فلز در فاز آلی و آبی بعد از واکنش استخراج، V_{org} و V_{aq} حجم فازهای آبی و آلی است.

۳- نتایج

۳-۱- نوع استخراج‌کننده

اثر نوع استخراج‌کننده بر حذف ناخالصی‌ها مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. از استخراج‌کننده‌های آلکات ۳۳۶، ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین (BPHA) و ان، ان-دی‌متوکسی فنیل فرمامیدین (DMF) به ترتیب با غلظت‌های ۰/۴، ۰/۰۵ و ۰/۰۵ مولار به ترتیب در حلال‌های کلروفرم، کلروفرم و استونیتریل جهت فرایند استخراج حلالی استفاده شد. فاز آبی و آلی به مدت ۶ دقیقه در لرزاننده مجاور هم قرار گرفته و بعد از زمان اقامت ۴۵ دقیقه جداسازی فازها صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهد که بهترین مورد برای حداکثر استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی استفاده از استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ است.

جدول ۱: بررسی نوع استخراج‌کننده بر میزان استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آبی اورانیوم ۲۰۰ ppm و سایر عناصر ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با pH=۳/۶ و زمان تماس ۶ دقیقه)

بازده استخراج از فاز آبی (%)						فاز آلی
اورانیوم	مولیبدن	نئوبیوم	تیتانیوم	وانادیم	تنگستن	
۳/۱	۹۸/۴۸	۹۷/۸۶	۹۹/۷۷	۸۶/۷۵	۹۹/۶۹	آلکات ۳۳۶ در کلروفرم

^۱ Sartorius

۹۹/۳۲	۸۴/۲۱	۳۴/۶۵	۵۰/۶۲	۹۹/۹۵	۵/۴	BPHA در کلروفرم
.	.	۸/۷۲	.	.	۹/۵۱	DMF در استونیتریل

۳-۲- اثر رقیق‌کننده‌های مختلف

نوع رقیق‌کننده با توجه به خواص خود، در فرایند استخراج حلالی اثرگذار است. برای مطالعه اثر نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی، استخراج اورانیوم با غلظت ۰/۴ مولار لیگاند آلکات ۳۳۶ در رقیق‌کننده‌های زایلین، کربن‌تتراکلرید، بنزن و کلروفرم انجام شد. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد در برخی موارد حذف ناخالصی‌ها در حالت استفاده از رقیق‌کننده زایلین بیشتر از کلروفرم است. اما در این حالت استخراج اورانیوم نیز بیشتر بود. بنابراین برای انتخاب رقیق‌کننده مناسب، باید عملکرد همزمان استخراج اورانیوم و ناخالصی‌ها را در نظر گرفت. از این رو در بین رقیق‌کننده‌های مورد آزمایش، کلروفرم مناسب‌ترین گزینه است.

جدول ۲: اثر نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰/۴ M، فاز آبی حاوی اورانیوم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با pH=۳/۶ و زمان تعادل ۶ دقیقه)

رقیق‌کننده	ثابت دی‌الکتریک	بازده استخراج (%)				
		اورانیوم	تیتانیوم	وانادیم	مولیبدن	نئوبوم
کربن تتراکلرید	۲/۲۴	۲/۳	۸۷	۹۱/۳	۸۶/۷	۸۹
بنزن	۲/۲۸	۲/۷	۹۰	۹۱/۸	۹۰	۹۳/۵
زایلین	۲/۳۰	۲/۸	۹۵/۸	۹۵	۹۶/۹	۹۵/۹
کلروفرم	۴/۸	۳/۱	۹۷/۸	۸۶/۸	۹۸/۲	۹۷/۹

۳-۳- اثر نوع و pH بافر

پس از بررسی شرایط فاز آلی (نوع استخراج‌کننده و رقیق‌کننده)، شرایط از آبی نیز مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور محیط‌های بافری مختلف نظیر استات، سیترات و تارتارات در pHهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند. میزان اسیدیته در فاز خوراک بر میزان استخراج مؤثر است، بنابراین با تغییر pH محلول خوراک می‌توان درصد استخراج را بهینه کرد. بطور کلی در واکنش‌های جانشینی که با آزاد شدن یون H^+ همراه است، افزایش pH باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌شود. همچنین در pHهای پایین درصد استخراج توسط استخراج‌کننده آلی پایین است، علت را می‌توان در بالا بودن مقدار یون H^+ در محیط دانست که در این حالت یون H^+ موجود در محیط آبی بالا بوده و لذا این یون با یون‌های هدف رقابت می‌کند. بطور کلی درصد استخراج با pH محلول رابطه مستقیم داشته و کاهش pH باعث بهبود فرایند استخراج برگشتی می‌گردد.

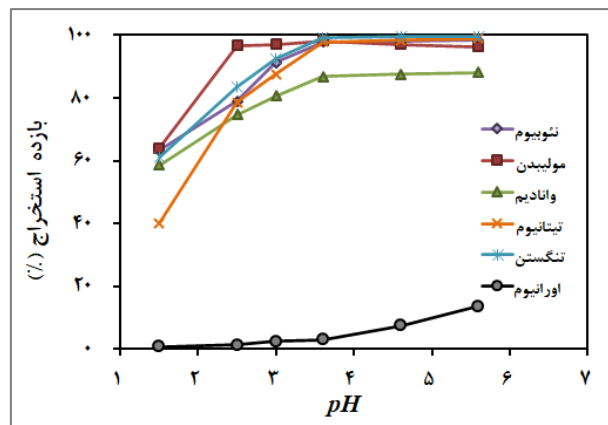
به منظور یافتن نوع بافر و pH مناسب آن، فاز آبی با بافرهای مختلفی از جمله استات (در pHهای ۳/۶، ۴/۶ و ۵/۶)، تارتارات و سیترات (در pHهای ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵) تهیه شد. هدف از این آزمایش‌ها نیز حذف و استخراج حداکثری ناخالصی‌ها نظیر مولیبدن، نئوبوم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن از فاز آبی و استخراج حداکثری اورانیوم بود. استفاده از بافر استیک اسید-سدیم استات باعث شد اورانیوم تقریباً به طور کامل در فاز آبی باقی بماند و ناخالصی‌ها وارد فاز آلی شوند. نتایج بررسی اثر نوع بافر در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان داد که بافر استات برای استخراج حداکثری اورانیوم و استخراج حداکثری ناخالصی‌ها گزینه مناسب‌تری می‌باشد.

جدول ۳: اثر نوع و pH بافر بر میزان استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰.۴ M، فاز آبی حاوی اورانیوم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فازی: ۱ و زمان تعادلی ۶ دقیقه)

بافر سیترات			
درصد استخراج در pH=۵/۵	درصد استخراج در pH=۴/۵	درصد استخراج در pH=۳/۵	
۱۰/۷۳	۱۱/۸۶	۱۲/۱۴	اورانیوم
۹۵/۰۱	۹۶/۱۴	۹۶/۲۳	نتوبیوم
۹۲/۱۵	۹۳/۲۸	۹۵/۴۵	مولیبدن
۸۶/۰۴	۸۷/۱۷	۸۹/۶۷	وانادیم
۸۵/۵۳	۸۶/۶۷	۸۶/۰۰	تیتانیوم
۹۱/۳۵	۹۲/۴۸	۹۴/۱۲	تنگستن
بافر تارتارات			
درصد استخراج در pH=۵/۵	درصد استخراج در pH=۴/۵	درصد استخراج در pH=۳/۵	
۸/۹۲	۹/۸۶	۱۰/۷۸	اورانیوم
۹۳/۱۲	۹۴/۲۷	۹۵/۲۵	نتوبیوم
۹۴/۵۱	۹۵/۴۷	۹۶/۵۶	مولیبدن
۸۳/۱۹	۸۴/۲۲	۸۵/۲۴	وانادیم
۸۱/۱۵	۸۶/۱۲	۸۷/۲۰	تیتانیوم
۹۳/۵۱	۹۴/۲۶	۹۵/۲۶	تنگستن
بافر استات			
درصد استخراج در pH=۵/۶	درصد استخراج در pH=۴/۶	درصد استخراج در pH=۳/۶	
۲/۹۳	۳/۰۰	۳/۱۰	اورانیوم
۹۳/۶۱	۹۴/۲۰	۹۷/۸۶	نتوبیوم
۹۶/۳۲	۹۷/۰۰	۹۸/۱۸	مولیبدن
۸۱/۷۳	۸۴/۵۵	۸۶/۷۵	وانادیم
۸۹/۹۸	۹۲/۴۳	۹۷/۷۷	تیتانیوم
۹۱/۵۵	۹۵/۶۲	۹۹/۳۹	تنگستن

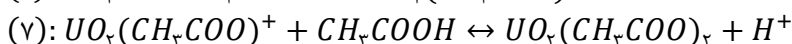
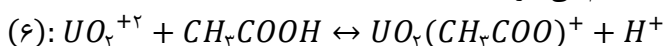
همچنین نتایج آزمایش‌ها با بافر استیک اسید-سدیم استات در pHهای مختلف بصورت مجزا در شکل ۱ آورده شده است (برای pHهای پایین‌تر ۳/۶، از استیک اسید با pH برابر با ۱/۷۵، ۲/۵ و ۳ استفاده شد). نتایج ارائه‌شده در شکل ۱ نشان می‌دهد در pHهای پایین میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی پایین بوده و با افزایش pH بافر استات به ۳/۶، استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی به بیشترین مقدار می‌رسد؛ درحالی‌که حداکثر میزان اورانیوم در فاز آبی باقی می‌ماند. با افزایش pH از ۳/۶ تا ۵/۶ تغییرات کمی در میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مشاهده می‌شود ولی استخراج اورانیوم افزایش می‌یابد.



شکل ۱: اثر pH بافر بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰/۴ M، فاز آبی حاوی اورانیوم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات و زمان تعادل ۶ دقیقه)

تشکیل کمپلکس یون اورانیل (UO_2^{+2}) با بافر استات در سه مرحله انجام می‌گیرد:



ثابت تشکیل کمپلکس برای سه فرآیند فوق به ترتیب برابر با: ۲۴۰ (نسبت ۱ به ۱ یون اورانیل به استات)، ۹۶ (نسبت ۱ به ۲ یون اورانیل به استات) و ۹۶ (نسبت ۱ به ۳ یون اورانیل به استات) است [۸]. آلکات ۳۳۶ برای استخراج کمپلکس‌های آنیونی و خنثی بکار می‌رود. در نتیجه طبق نتایج حاصل شده از آزمایش‌ها می‌توان فرض کرد که واکنش بین یون اورانیل با یون استات یک مرحله پیش رفته و کمپلکس کاتیونی ($UO_2CH_3COO^+$) را ایجاد می‌کند [۹]. چون استخراج‌کننده مورد نظر (آلکات ۳۳۶) نمی‌تواند کمپلکس مورد نظر را استخراج نماید در نتیجه اورانیوم در فاز آبی باقی مانده و سایر یون‌های فلزی بخاطر تشکیل کمپلکس خنثی یا آنیونی با بافر استات توسط استخراج‌کننده مورد نظر استخراج شده و وارد فاز آلی می‌شوند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، جداسازی ناخالصی‌های همراه اورانیوم در محیط نیترا ته با روش استخراج حلالی با استفاده از آلکات ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. اثر نوع استخراج‌کننده، تأثیر نوع بافر و pH آن و اثر نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌های مورد نظر از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جداسازی ناخالصی‌های با استخراج حلالی از محلول شبیه‌سازی شده صورت گرفت. استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶، نسبت به BPHA و DMF عملکرد بهتری برای جداسازی ناخالصی‌ها داشت. بررسی اثر نوع رقیق‌کننده نشان داد که کلروفرم بهترین عملکرد را جهت خالص‌سازی دارد. به منظور یافتن نوع بافر و pH مناسب، فاز آبی با بافرهای مختلفی از جمله استات، تارتارات و سترات و استیک اسید تهیه شد. استفاده از بافر استیک اسید-سدیم استات باعث شد اورانیوم تقریباً به طور کامل در فاز آبی باقی بماند و ناخالصی‌ها وارد فاز آلی شوند. سپس آزمایش‌ها با بافر استیک اسید-سدیم استات در pHهای مختلف (۳/۶، ۴/۶، ۵/۶) انجام گرفت. نتایج نشان داد در pHهای پایین میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی پایین بوده و با افزایش pH بافر استات به ۳/۶، استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی به بیشترین مقدار رسید؛ درحالی‌که حداکثر میزان اورانیوم در فاز آبی باقی ماند. با افزایش pH از ۳/۶ تا ۵/۶ افت کمی در میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مشاهده شد ولی استخراج اورانیوم به طرز چشم‌گیری افزایش یافت.

۵- مراجع:

۱. Merroune, A., et al., *A comprehensive review on solvent extraction technologies of rare earth elements from different acidic media: Current challenges and future perspectives*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, ۲۰۲۴.
۲. Gutorova, S., et al., *Disclosing the mechanism of uranium (VI) solvent extraction by polydentate ligands in a polar solvent: The role of ion pairs*. Journal of Molecular Liquids, ۲۰۲۴. ۴۱۵: p. ۱۲۶۳۸۲.
۳. Mishra, R., et al., *A comparative study on extraction of Fe (III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923*. Hydrometallurgy, ۲۰۱۰. ۱۰۴(۲): p. ۲۹۸-۳۰۳.
۴. Wehbie, M., et al., *Extraction of uranium from sulfuric acid media using amino-diamide extractants*. Hydrometallurgy, ۲۰۲۱. ۲۰۰: p. ۱۰۵۵۵۰.
۵. Zahakifar, F., et al., *Performance evaluation of hollow fiber renewal liquid membrane for extraction of uranium (VI) from acidic sulfate solution*. Radiochimica Acta, ۲۰۱۸. ۱۰۶(۳): p. ۱۸۱-۱۸۹.
۶. Zahakifar, F., et al., *Kinetic study of uranium transport via a bulk liquid membrane containing Alamine 336 as a carrier*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, ۲۰۱۸. ۳۱۶: p. ۲۴۷-۲۵۵.
۷. El Sayed, M.S., *Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process*. Hydrometallurgy, ۲۰۰۳. ۶۸(۱-۳): p. ۵۱-۵۶.
۸. Lurie, J., *Handbook of analytical chemistry*. ۱۹۷۸: Mir publication.
۹. Sladkov, V., *Uranyl complexation with acetate studied by means of affinity capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, ۲۰۱۳. ۱۲۸۹: p. ۱۳۳-۱۳۸.



تعیین تعداد مراحل حذف مولیبدن از کیک زرد با استفاده از روش استخراج حلالی (کد مقاله

:۱۳۱۸)

فرشته خان‌رمکی^{*}، فاضل ضحاک‌فر

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

چکیده:

در این مطالعه، جداسازی ناخالصی‌های کیک زرد با روش استخراج حلالی با استفاده از یک مایع یونی موسوم به آلیکات ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مشخصه‌یابی کیک زرد انجام شد. نتایج آنالیز کیک زرد نشان داد که ناخالصی‌هایی مانند مولیبدن، نیوبیوم، وانادیوم، تیتانیوم و تنگستن به میزان قابل توجهی در آن وجود دارند. اثرات زمان تماس و غلظت استخراج‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جداسازی ناخالصی‌ها با استخراج حلالی از محلول شبیه‌سازی شده صورت گرفت. زمان بهینه برای تماس دو فاز جهت دستیابی به بیشترین مقدار استخراج ناخالصی‌ها نسبت به اورانیوم ۶ دقیقه بدست آمد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت استخراج‌کننده تا ۰/۴ مول بر لیتر، استخراج ناخالصی‌ها افزایش یافته و سپس در اثر استخراج معکوس بخشی از ناخالصی‌ها به فاز آبی برمی‌گردد. نمودار مک کیب تیل نشان داد برای حذف ناخالصی مولیبدن از نمونه کیک زرد به دو مرحله استخراج نیاز است.

کلیدواژه‌ها: جداسازی؛ کیک زرد؛ استخراج حلالی؛ آلیکات ۳۳۶.

Determining the stages number of yellow cake purification using solvent extraction method

Fereshte Khanramaki^{*}, Fazel Zahakifar

Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, the separation of yellow cake impurities was investigated by solvent extraction (SX) method using Aliquat ۳۳۶. First, the yellow cake was characterized. The results of the yellow cake analysis showed that impurities such as molybdenum, niobium, vanadium, titanium, and tungsten were present in significant amounts. The effects of contact time, concentration of extractant, and diluent type on the extraction rate of impurities from the aqueous phase were studied. Impurity separation experiments were done by solvent extraction method from the simulated solution. The optimal time for the contact of two phases to achieve the maximum amount of extraction of impurities compared to uranium was found to be ۶ minutes. The results showed that by increasing the extractant concentration to ۰/۴ mol L⁻¹, the extraction of impurities increased and then, as a result of reverse extraction, some of the impurities returned to the aqueous phase. The McCabe Thiele diagram showed that two extraction steps are needed to remove molybdenum impurity from the yellow cake sample.

Keywords: Separation; Yellow cake; Solvent extraction; Aliquat ۳۳۶.



۱- مقدمه

جهت تولید سوخت هسته‌ای، کیک زرد باید خلوص بالایی داشته باشد. بدین منظور میزان ناخالصی‌ها باید به زیر حد مجاز تعیین شده توسط ASTM-C967 رسانده شود. بنابراین فرایند خالص‌سازی کیک زرد دارای اهمیت بالایی است. روش‌های استخراج حلالی، استخراج از فاز جامد، تبادل یونی، غشاء مایع، جذب و رسوب‌دهی از جمله روش‌های متداول جهت حذف عناصر از محلول‌های آبی مختلف است [۱-۳]. روش استخراج حلالی در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی کم‌هزینه، آسان، و گزینش‌پذیر است [۴-۶].

استخراج‌کننده یکی از مهم‌ترین اجزای فرایند استخراج حلالی است. از معروف‌ترین خانواده‌های استخراج‌کننده می‌توان استخراج‌کننده‌های فسفات، آمینی و کربوکسیلیک اسیدها را نام برد [۷]. عملکرد استخراج‌کننده‌ها به محیط بستگی دارد. به گونه‌ای که استخراج‌کننده‌های آمینی، علی‌رغم توانایی عالی استخراج اورانیم از محیط‌های سولفات [۸-۱۰]، در محیط نیترا ته عملکرد خوبی برای استخراج اورانیم نشان نمی‌دهند. با توجه به مطالعات انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که در محیط‌های نیترا ته آمین‌های نوع سوم و بالاتر برای استخراج اورانیم استفاده نمی‌شود. با این حال، این استخراج‌کننده‌ها قابلیت خوبی برای استخراج سایر عناصر دارند. بنابراین در تحقیق حاضر از استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ برای حذف ناخالصی‌ها از محلول کیک زرد حل‌شده در نیتریک اسید استفاده شده که می‌تواند فرایند متداول تهی‌سازی که مرحله بعد از استخراج حلالی اورانیم با سایر استخراج‌کننده‌ها است را حذف نماید.

آلکات ۳۳۶ نوعی نمک آمونیوم نوع چهارم و غیرمحلول در آب بوده که اتم‌های هیدروژن آن توسط یک گروه متیل و سه گروه اکتیل استخلاف شده‌اند. این استخراج‌کننده در دسته مایعات یونی است. این استخراج‌کننده برای خالص‌سازی کمپلکس‌های آنیونی نظیر کادمیم، کبالت، آهن، مولیبدن، عناصر نادر خاکی، تنگستن، اورانیم، وانادیم و روی و همچنین خالص‌سازی محیط اسیدی نیز استفاده می‌شود [۱۱]. بنابراین از این خاصیت آلکات ۳۳۶ می‌توان جهت استخراج (حذف) ناخالصی‌های کیک زرد از محیط نیترا ته استفاده نمود.

در تحقیقات انجام شده، اورانیم با کارایی نسبتاً خوبی استخراج می‌شود. در بعضی موارد ناخالصی‌های استخراج شده در مرحله تهی‌سازی جدا می‌شوند و در موارد دیگر نیاز به پوشاندن ناخالصی‌ها می‌باشد. برای خالص‌سازی کیک زرد باید در طی پروسه تولید این ماده مراحل مختلف خالص‌سازی به نحوی اعمال شود تا محصول تولید شده دارای حداقل مقدار ناخالصی‌ها باشد یا عبارتی مقدار این ناخالصی‌ها به زیر حد مجاز استاندارد ASTM-C967 برسد. کیک زرد مورد مطالعه دارای یکسری ناخالصی بوده و برای رفع مشکل ابتدا ناخالصی‌ها در محیط ساختگی حاوی اورانیم وارد شدند و محیط کیک زرد شبیه‌سازی شد. سپس با فرایند استخراج حلالی و بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی، حذف ناخالصی‌ها از فاز آبی انجام شد.

بنابراین در مقاله حاضر با توجه به اهمیت بالای خالص‌سازی کیک زرد، بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی موثر (شامل زمان تماس دو فاز آبی و آلی و غلظت استخراج‌کننده) بر استخراج حلالی به منظور حذف ناخالصی‌ها از محلول کیک زرد حل شده در نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفته و تعداد مراحل مورد نیاز برای خالص‌سازی کیک زرد تا حد مجاز بدست آمد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد آزمایشگاهی

سدیم هیدروکسید، نیتریک اسید، آلکات ۳۳۶، کلروفرم، زایلین از شرکت مرک، و وانادیم نیترا ته، تیتانیم نیترا ته، مولیبدن نیترا ته و نئوبیم نیترا ته از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد. تمامی مواد آزمایش‌ها دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. محلول مادر اورانیم با حل کردن اورانیل نیترا ته و سایر نمک‌ها (ناخالصی‌ها) در آب مقطر تهیه شده و محلول آلی نیز با حل کردن استخراج‌کننده‌ها در رقیق‌کننده آماده می‌شد. جهت تنظیم pH نیز از سدیم هیدروکسید استفاده گردید.



۲-۲- دستگاه های تجربی

از pH متر مدل سارتوریوس جهت اندازه گیری اسیدیته فاز آبی استفاده شد. از طیف سنج فلوئورسانسی پرتو ایکس مدل آکسفورد انگلستان مشخصه یابی نمونه ی کیک زرد استفاده گردید. غلظت عناصر موجود فاز آبی نیز توسط طیف سنج نشر اتمی- پلاسما جفت شده ی القایی مدل واریان استرالیا تعیین شد. آزمایش های استخراج حلالی در تکاننده (لرزاننده) یخچال دار مدل GALLENKAMP انجام شد.

۲-۳- آزمایش های استخراج حلالی ناپیوسته

برای بررسی پارامترهای فرآیندی اثرگذار بر استخراج، ابتدا محلول اورانیل نیترات در بافر استیک اسید-سدیم استات با pH برابر با ۳/۶ تهیه شد. غلظت اورانیوم و سایر ناخالصی ها (مولیبدن، نئوبیوم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن) در محلول به ترتیب ۲۰۰ ppm و ۱۰ ppm بود. فاز آلی از انحلال مقداری مشخصی از استخراج کننده در رقیق کننده تهیه شد و در دمای محیط و مدت زمان مشخص در تکاننده در تماس با فاز آبی قرار گرفت. سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جدا کننده جدا شدند. غلظت عناصر در فاز آبی با طیف سنج نشر اتمی (ICP) و مقدار عناصر راه یافته به فاز آلی از طریق موازنه ی جرم تعیین شده و ضریب توزیع و درصد استخراج هر عنصر با روابط زیر محاسبه گردید:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad (2)$$

در این معادلات $[M]_{org}$ و $[M]_{aq}$ به ترتیب غلظت تعادلی فلز در فاز آلی و آبی بعد از واکنش استخراج، V_{org} و V_{aq} حجم فازهای آبی و آلی است.

۳- نتایج

۳-۱- مشخصه یابی نمونه کیک زرد

ابتدا با استفاده از آنالیز XRF، عناصر موجود در نمونه کیک زرد ناخالص به صورت نیمه-کمی مشخص گردید. سپس جهت اندازه گیری مقادیر عناصر، کیک زرد در نیتریک اسید حل شده و غلظت عناصر با آنالیز ICP اندازه گیری شد. نتایج آنالیز کیک زرد نشان داد که ناخالصی هایی مانند مولیبدن، نئوبیوم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن به میزان قابل توجهی در نمونه موجود می باشند. غلظت عناصر و حداکثر غلظت مجاز آن ها در کیک زرد در جدول ۱ آورده شده است.

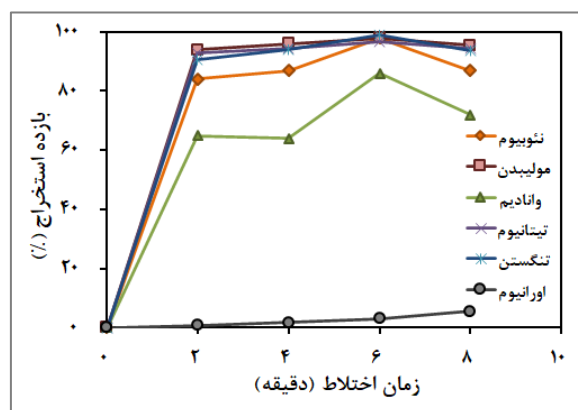
جدول ۱: میزان ناخالصی ها در کیک زرد و حد مجاز مطابق استاندارد ASTM-C967

عنصر	غلظت $\mu\text{g/gU}$	حداکثر حد مجاز $\mu\text{g/gU}$
نئوبیوم	۹۵۸	-
مولیبدن	۳۸۷۸	۱۰۰۰
وانادیم	۲۰۸۰	۶۰۰
تنگستن	۲۸۴/۵	-
تیتانیوم	۹۷۲/۵	۱۰۰



۲-۳- بررسی سینتیک استخراج حلالی

آزمایش‌ها در مدت زمان ۲ و ۴ و ۶ و ۸ دقیقه انجام شد که نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که عناصری مانند مولیبدن، تیتانیوم و تنگستن در ۲ دقیقه اول به طور کامل استخراج می‌شوند، اما نئوبیوم و وانادیم به دلیل سینتیک کندتر واکنش استخراج، تا زمان ۶ دقیقه نیز در محلول حضور داشته و بعد از آن به دلیل استخراج اورانیوم (که بیش از ۲۰ برابر هر یک از یون‌ها غلظت دارد)، استخراج معکوس نئوبیوم و وانادیم صورت می‌گرفت. در زمان بهینه ۶ دقیقه بیشترین میزان ناخالصی‌ها از فاز آبی خارج شده و وارد فاز آلی شده است. بنابراین در زمان ۶ دقیقه پس از عمل استخراج، فاز آبی حاوی بیشترین مقدار اورانیوم و حداقل مقدار ناخالصی‌ها است.



شکل ۱: تأثیر زمان اختلاط فازها بر درصد استخراج ناخالصی‌ها

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت 0.4 M در کلروفرم، فاز آبی حاوی اورانیوم با غلظت 200 ppm و عناصر همراه با غلظت 10 ppm ، نسبت فازی: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با $\text{pH}=3.6$)

۳-۳- اثر غلظت استخراج کننده

به منظور بررسی اثر غلظت استخراج کننده بر میزان جداسازی ناخالصی‌ها، آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف از استخراج کننده آلکات ۳۳۶ در حلال کلروفرم انجام شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت استخراج کننده تا 0.4 M ، مولار، استخراج ناخالصی‌ها افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بیشتر از 0.4 M اثر معکوس در استخراج مشاهده شده و بخشی از ناخالصی‌ها به فاز آبی برمی‌گردند.

جدول ۲: اثر غلظت آلکات ۳۳۶ بر درصد استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آبی اورانیوم 200 ppm و سایر عناصر 10 ppm ، نسبت فازی: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با $\text{pH}=3.6$ و زمان تماس ۶ دقیقه)

غلظت آلکات ۳۳۶ (mol L^{-1})						بازده استخراج (%)
اورانیوم	نئوبیوم	مولیبدن	وانادیم	تیتانیوم	تنگستن	
۰.۲	۲.۶۸	۹۷.۲	۹۸.۲	۷۶.۸	۹۹.۵	۹۹.۸
۰.۴	۳.۱	۹۷.۸۶	۹۸.۴۸	۸۶.۷۵	۹۹.۷۷	۹۹.۶۹
۰.۶	۹.۰۸	۹۴.۷	۹۸	۷۷.۶	۹۹.۲	۹۷.۴
۰.۸	۱۱.۲	۹۵.۳	۹۸.۷	۷۹.۸۷	۹۹.۴۸	۹۸
۱	۲۱.۲۴	۹۶.۶	۹۸.۹	۸۱.۱	۹۹.۶	۹۸.۶



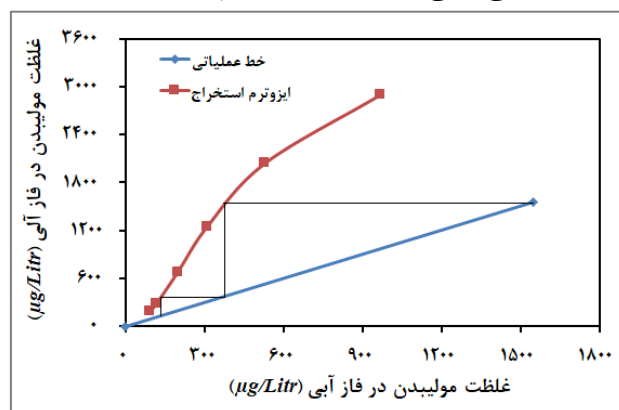
۳-۴- رسم دیاگرام مک کیب تیل برای نمونه کیک زرد

ترسیم منحنی ایزوترم در این پژوهش با استفاده از حجم معینی از فاز آبی حاوی مقدار مشخصی از یکی از ناخالصی‌ها (مولیبدن) است که با حجم‌های متغیری از فاز آلی در تماس قرار می‌گیرد صورت گرفت. بعد از به تعادل رسیدن دو فاز، غلظت یون فلزی در هر دو فاز محاسبه گردید. جهت ترسیم نمودار مک کیب تیل، فرآیند استخراج با نسبت حجمی متغیر از فاز آلی به آبی (مطابق جدول ۳) و غلظت یکسان مولیبدن در فاز آبی در هر مرحله (در هر نسبت حجمی از فازها غلظت یون مولیبدن ثابت و برابر با $1550 \mu\text{g/Litr}$ که همان غلظت مولیبدن در فاز خوراک در ابتدا است، بود)، برای ۶ حالت انجام شد. علت انتخاب عنصر مولیبدن برای این منظور این بود که مقدار آن در نمونه کیک زرد نسبت به سایر عناصر بیشتر است. مشاهده می‌شود با افزایش میزان نسبت حجمی فاز آلی به آبی، مطابق انتظار غلظت مولیبدن در فاز آبی کاهش می‌یابد.

جدول ۳: نتایج مربوط به آزمایش منحنی ایزوترم استخراج مولیبدن

غلظت مولیبدن در فاز آلی ($\mu\text{g/Litr}$)	غلظت مولیبدن در فاز آبی ($\mu\text{g/Litr}$)	نسبت حجم فاز آلی به آبی	نقاط روی منحنی ایزوترم
۲۹۰۰	۹۷۰	۰/۲ به ۱	۱
۲۰۴۰	۵۳۰	۰/۵ به ۱	۲
۱۲۴۰	۳۱۰	۱ به ۱	۳
۶۷۵	۲۰۰	۲ به ۱	۴
۲۸۶	۱۲۰	۵ به ۱	۵
۱۸۲	۹۵	۸ به ۱	۶

با رسم منحنی ایزوترم استخراج و خط عملیاتی (شکل ۲) مشاهده می‌شود که برای حذف ناخالصی مولیبدن از نمونه کیک زرد از فاز آبی دو مرحله متوالی تماس فازهای آلی و آبی به نسبت ۱ به ۱ لازم است.



شکل ۲: نمودار مک کیب تیل جهت استخراج مولیبدن از کیک زرد

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، جداسازی ناخالصی‌های کیک زرد با روش استخراج حلالی با استفاده از آلکات ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. اثر زمان تماس بین فازها، اثر غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی بر میزان استخراج ناخالصی‌های مورد نظر از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آنالیز کیک زرد نشان داد که ناخالصی‌هایی مانند مولیبدن، نئوبوم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن به میزان قابل توجهی در آن وجود دارند. آزمایش‌های جداسازی ناخالصی‌های با استخراج حلالی از محلول شبیه‌سازی شده صورت گرفت. زمان بهینه ۶ دقیقه جهت دستیابی به بیشترین نسبت استخراج ناخالصی‌ها به اورانیم بدست آمد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت



استخراج‌کننده تا ۰/۴ مولار، استخراج ناخالصی‌ها افزایش یافته و سپس در اثر استخراج معکوس بخشی از ناخالصی‌ها به فاز آبی برمی‌گردد. رسم منحنی ایزوترم استخراج و خط عملیاتی نشان داد که برای حذف ناخالصی مولیبدن از نمونه کیک زرد از فاز آبی دو مرحله پی در پی تماس فازهای آلی و آبی به نسبت ۱ به ۱ لازم است.

۵- مراجع:

۱. Yousif, E.H., Extraction and purification of yellow cake. ۲۰۰۶.
۲. Radhika, S., et al., Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. Separation and Purification Technology, ۲۰۱۰. ۷۵(۳): p. ۲۹۵-۳۰۲.
۳. Xie, F., et al., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. Minerals Engineering, ۲۰۱۴. ۵۶: p. ۱۰-۲۸.
۴. Havlík, T., Hydrometallurgy: Principles and applications. ۲۰۱۴: Elsevier.
۵. Habashi, F., A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy, ۲۰۰۵. ۷۹(۱-۲): p. ۱۵-۲۲.
۶. Singh, H. and C. Gupta, Solvent extraction in production and processing of uranium and thorium. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, ۲۰۰۰. ۲۱(۱-۵): p. ۳۰۷-۳۴۹.
۷. Mishra, R., et al., A comparative study on extraction of Fe (III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex ۹۲۱ and Cyanex ۹۲۳. Hydrometallurgy, ۲۰۱۰. ۱۰۴(۲): p. ۲۹۸-۳۰۳.
۸. Kim, C.-J., et al., Solvent extraction studies on uranium using amine based extractants and recovery from low grade ore leach liquors. Journal of the Brazilian Chemical Society, ۲۰۱۲. ۲۳: p. ۱۲۵۴-۱۲۶۴.
۹. Kumar, J., et al., Solvent extraction of uranium (VI) and separation of vanadium (V) from sulfate solutions using Alamine ۳۳۶. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, ۲۰۱۰. ۲۸۵(۲): p. ۳۰۱-۳۰۸.
۱۰. Zahakifar, F., et al., Performance evaluation of hollow fiber renewal liquid membrane for extraction of uranium (VI) from acidic sulfate solution. Radiochimica Acta, ۲۰۱۸. ۱۰۶(۳): p. ۱۸۱-۱۸۹.
۱۱. El Sayed, M.S., Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-۳۳۶ in a liquid emulsion membrane process. Hydrometallurgy, ۲۰۰۳. ۶۸(۱-۳): p. ۵۱-۵۶.



تعیین ضرایب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته در استخراج توریم از محلول آبی با استفاده از مدل پراکندگی محوری در یک ستون پر شده همزن دار (کد مقاله: ۱۳۱۹)

ترکمان، رضوان - اسداله‌زاده، مهدی - تراب مستعدی، میثم

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

چکیده:

در این مطالعه، رفتار انتقال جرم ستون پر شده همزن دار حاوی بخش‌های همزده و پر شده با پرکن‌های نامنظم مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی عملکرد ستون به منظور استخراج یون‌های توریم از محلول آبی با استفاده از فاز آلی حاوی استخراج‌کننده‌های *TBP* و *D2EHPA* دقیق شده در حلال صنعتی کروزن انجام گردید. اثر پارامترهای عملیاتی بر شرایط انتقال جرم ستون مورد تحقیق قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش سرعت اختلاط موجب کاهش اندازه قطره و افزایش موجودی فاز پراکنده می‌شود که هر دو اثر منجر به افزایش مساحت سطح مشترک می‌شود. سرعت اختلاط بالا با کاهش چرخش‌های درونی قطرات و در نتیجه کاهش ضریب انتقال جرم همراه است. افزایش سرعت فازهای پراکنده و پیوسته با افزایش در ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته همراه است. اما بررسی اثر پارامترهای عملیاتی نشان داد که اثر سرعت اختلاط بر عملکرد انتقال جرم ستون پر شده همزن دار بسیار بیشتر از اثر سرعت فازهای پراکنده و پیوسته است.

کلمات کلیدی: ستون پر شده همزن دار، توریم، پارامترهای عملیاتی، انتقال جرم، پراکندگی محوری

Determination of Overall Volumetric Mass Transfer Coefficients of Continuous Phase in Thorium Extraction from Aqueous Solution using Axial Dispersion Model in a Packed-Agitated Column

Torkaman Rezvan*, Asadollahzadeh Mehdi, Torab-Mostaedi Meisam

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, the mass transfer behavior of the packed-agitated column including an agitation and irregular packed sections was evaluated. The effectiveness of the column was assessed to extract thorium ions from an aqueous solution using an organic phase that consisted of TBP and D²EHPA extractants diluted in industrial kerosene solvent. The impact of operational parameters on the mass transfer conditions in the column was examined. The findings revealed that an increase in agitation speed resulted in smaller droplet sizes and a higher dispersed phase holdup, ultimately leading to a larger interfacial area. A higher agitation speed was linked to reduced internal rotations of droplets and a subsequent decline in the mass transfer coefficient. A rise in the velocities of both dispersed and continuous phases was linked to an increase in the overall volumetric mass transfer coefficient of the continuous phase. Nevertheless, an analysis of operational parameters indicated that the influence of agitation speed on the mass transfer efficiency of the packed-agitated column was significantly more substantial than that of the velocities of dispersed and continuous phases.

Key words: Packed-Agitated column, Thorium, Operating Parameters, Mass Transfer, Axial Dispersion



۱- مقدمه:

فرآوری توریم یکی از مراحل اصلی تولید سوخت در چرخه سوخت توریم است. در چرخه سوخت توریم، پس از استخراج آن از سنگ معدن و انجام یک سری عملیات‌های شیمیایی نظیر تغلیظ، تخلیص و... توریم به نیترات توریم تبدیل می‌شود. نیترات توریم ترکیبی مناسب برای تولید دی‌اکسید توریم است. برای دستیابی به سوخت مناسب جهت استفاده در راکتور هسته‌ای، میزان ناخالصی‌های موجود در نیترات توریم بایستی کمتر از بخش در میلیون باشد. در اغلب کشورها از روش استخراج با حلال برای خالص‌سازی نیترات توریم استفاده می‌شود. برای استخراج توریم از کانی مونازیت روش‌های متفاوتی ارائه شده است، اما آنچه بیشتر اهمیت دارد، کاربرد صنعتی روش انتخاب شده است [۱]. در کارهای صنعتی، کاهش آلودگی‌های زیست محیطی، بیشترین بازده عملیاتی، کاهش میزان استفاده از مواد و اقتصادی بودن فرآیند مهمترین عوامل صنعتی شدن یک فرآیند هستند. توریم یک ماده رادیواکتیو است و جداسازی و نگهداری آن باید در شرایط ویژه‌ای انجام شود؛ این مسئله مهم تعیین کننده‌ترین عامل در استفاده از فرآیندهای استخراج است تا آلودگی‌های رادیواکتیو به بیرون نشر پیدا نکنند. در مطالعات چانگ^{۸۵} و همکارانش، استخراج توریم از کانی مونازیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که استخراج کننده Prime JM-T نسبت به استخراج کننده‌های D^۲EHPA و PC-۸۸A برای استخراج مناسب‌تر است. به منظور جلوگیری از استخراج یون‌های سریم همراه با توریم، حالت‌های اکسیداسیون سریم از ۴+ به ۳+ تغییر داده می‌شود. در این فرآیند، بازیابی توریم و جداسازی آن از فلزات نادر خاکی با موفقیت گزارش شده است [۲]. در آزمایشگاه مواد معدنی ترکیه، فرآیند خالص‌سازی توریم از محلول لیچ‌لیکور با خلوص بالا مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که استخراج کننده Adogen ۴۶۴ از ظرفیت بالایی به منظور جداسازی یون‌های آهن برخوردار است و می‌تواند در فرآیند استخراج در مرحله اولیه به منظور حذف ناخالصی‌های آهن استفاده گردد. فاز آبی حاصل از استخراج در تماس با حلال D^۲EHPA (۳۰٪) و نسبت فاز ۱ به ۳ از فاز آلی به آبی قرار گرفت، پس از آن مراحل شستشوی فاز آلی به ترتیب با محلول HCl ۶ مولار و H₂SO₄ ۶ مولار انجام گردید. در نهایت تهی‌سازی فاز آلی با استفاده از اگزالیک اسید ۳۰٪ انجام شد و محصول با خلوص ۹۹٪/۲۳ از اکسید توریم تولید گردید [۳]. در مطالعه مشابه انجام شده در کشور مالزی، فرآیند تولید اکسید توریم با استفاده از استخراج کننده‌های D^۲EHPA و Alamine ۳۳۶ مورد ارزیابی قرار گرفت. انحلال کنسانتره توریم با اسیدهای مختلف H₂SO₄، HCl، HNO₃ در غلظت‌های متفاوت ارزیابی گردید. توریم با راندمان ۹۸٪ از حلال آلی حاوی ۳۰٪ از D^۲EHPA و ۲۰٪ از Alamine ۳۳۶ با اسید سولفوریک ۱ M و اسید نیتریک ۴ M بازیابی گردید [۴]. وانگ^{۸۶} و همکارانش، استخراج توریم از محیط اسیدی شده با سولفوریک اسید با استخراج کننده HEH(EHP) در رقیق کننده نفت سفید را مورد مطالعه قرار دادند. پارامترهای مورد بررسی آن‌ها در استخراج توریم، اسیدیته فاز آبی و غلظت استخراج کننده بود. مکانیسم پیشنهادی با آنالیز شیب و سینتیک مورد بررسی با فرض واکنش شبه مرتبه اول مشاهده گردید. پارامترهای موثر بر انتقال جرم مانند دما، غلظت توریم در فاز آبی، غلظت استخراج کننده و pH مورد مطالعه قرار گرفتند. به دلیل انرژی فعال‌سازی برابر با ۸۴۵ kJ/mol و واکنش در روی سطح کنترل کننده رژیم استخراج در نظر گرفته شد [۵]. لیو و همکاران^{۸۷}، استخراج فلزات توریم و اورانیوم را با استخراج کننده TiAP از محیط اسید نیتریک مورد بررسی قرار دادند. برای یافتن سینتیک استخراج توریم و اورانیوم از سل لوئیس استفاده نمودند. وابستگی سرعت استخراج به سرعت همزن، دما و سطح تماس دو فاز برای مشخص شدن رژیم استخراج اندازه‌گیری گردید. نتایج آزمایش نشان داد که سینتیک استخراج اورانیوم تابع واکنش شیمیایی در سطح مشترک است، در حالی که واکنش استخراج توریم در توده فاز انجام می‌شود [۶]. عواد و همکارانش^{۸۸}، سینتیک استخراج اورانیوم و توریم

^{۸۵} Chung et al.

^{۸۶} Wang et al.

^{۸۷} Liu et al.

^{۸۸} Awaad et al.



از محیط اسید نیتریک را با استخراج‌کننده‌های TBP و Cyanex ۹۲۱ رقیق شده در نفت سفید با روش تک قطره بررسی نمودند. آنها دریافتند که سرعت استخراج توریم و اورانیوم به قطر قطره‌های تشکیل شده بستگی ندارد و دبی قطره‌ها سهم کمی در سرعت استخراج فلزها دارد [۷]. لی و همکارانش^{۸۹} در سال ۲۰۲۳، یک حلال جدید بر پایه استخراج‌کننده‌های فسفری (DEHEHP)^{۹۰} را سنتز نمودند که می‌تواند موجب تولید اکسید توریم با خلوص بالای ۹۹/۹۹٪ گردد. این حلال ارزان و اقتصادی‌تر است و تهی‌سازی آن از فاز آلی با استفاده از محلول آبی با غلظت بسیار پایین از اسید نیتریک انجام می‌شود [۸]. تاکنون تحقیقاتی در ارتباط با خالص‌سازی توریم در ستون‌های چرخشی بویژه ستون پرشده همزن‌دار انجام نگردیده است. اسداله‌زاده و همکارانش به بررسی پارامترهای هیدرودینامیکی در ستون استخراج پرشده همزن‌دار با هدف استخراج یون‌های توریم از محلول آبی پرداختند و اثرات سرعت اختلاط، سرعت‌های فاز پراکنده و فاز پیوسته بر روی اندازه متوسط سائز قطرات، موجودی فاز پراکنده و سرعت لغزشی را مورد بررسی قرار دادند [۹]. نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که ضرایب انتقال جرم استخراج توریم از محلول آبی با استفاده از ستون‌های استخراج همزن‌دار در مقالات مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش، برای اولین بار عملکرد ستون پرشده همزن‌دار حاوی پکینگ‌های نامنظم با هدف افزایش سطح انتقال جرم استخراج توریم ارزیابی گردید. ضرایب انتقال جرم فاز پیوسته با استفاده از مدل پراکندگی محوری تعیین گردیدند و اثر پارامترهای عملیاتی شامل سرعت اختلاط، سرعت فازهای پیوسته و پراکنده بر روی ضرایب انتقال جرم بررسی شدند.

۲- روش کار:

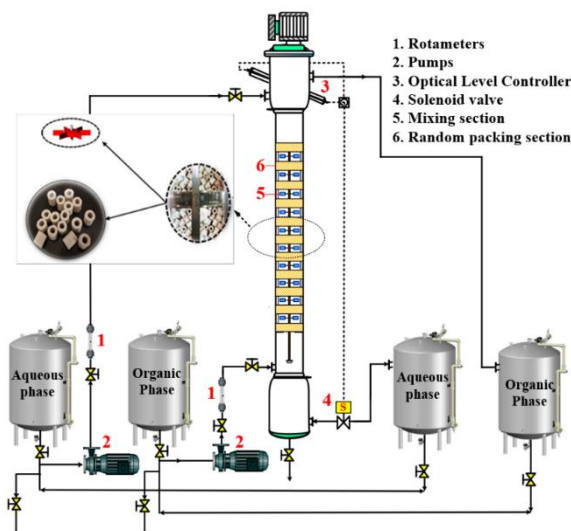
استخراج توریم از محلول آبی با استفاده از فاز آلی حاوی استخراج‌کننده‌های TBP با غلظت ۵٪ حجمی و استخراج‌کننده D^۲EHPA با غلظت ۱۵٪ حجمی رقیق شده در حلال صنعتی کروزن انجام گردید. محلول آبی با غلظت مشخص ۵۰ ppm از نمک نیترات توریم با خلوص ۹۹٪ تهیه گردید. ستون پرشده همزن‌دار در این پژوهش از هفت مرحله اختلاط حاوی همزن‌های توربینی و شش مرحله ته‌نشینی حاوی پرکن‌های نامنظم تشکیل شده است. شماتیک ستون در شکل (۱) و مشخصات آن در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱). مشخصات هندسی ستون پرشده همزن‌دار

ردیف	اجزاء ستون	ابعاد	ردیف	اجزاء ستون	ابعاد
۱	قطر ستون	cm ۳/۱۱	۷	نوع همزن	توربینی شش پره
۲	ارتفاع بخش فعال ستون	cm ۷۰	۸	قطر همزن	cm ^۵
۳	ارتفاع مرحله	cm ۷/۶	۹	ارتفاع پره	cm ^۱
۴	حجم فعال ستون	۷ لیتر	۱۰	حجم مخازن خوراک و پسماند	۸۵ لیتر
۵	تعداد مراحل اختلاط	۷	۱۱	پرکن مورد استفاده	راشینگ رینگ
۶	تعداد مراحل ته‌نشینی	۶	۱۲	جنس پرکن	سرامیک

^{۸۹} Li et al.

^{۹۰} di-(۲-ethylhexyl) ۲-ethylhexyl phosphonate



شکل (۱). شماتیک ستون پر شده همزن‌دار به همراه اجزای جانبی آن

روش عکسبرداری با دوربین دیجیتال از قسمت‌های فعال ستون به منظور تعیین قطر قطرات انجام گردید و موجودی فاز پراکنده در داخل ستون با استفاده از روش جابه‌جایی یا بستن تعیین گردید. با تعیین قطر میانگین ساتر قطره و موجودی فاز پراکنده مطابق معادلات (۱) و (۲)، مساحت سطح مشترک مطابق معادله (۳) تعیین گردید.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad (2)$$

$$a = \frac{\phi \phi}{d_{32}} \quad (3)$$

در معادلات بالا، d_{32} قطر میانگین ساتر قطره، n_i تعداد قطرات با قطر d_i ، V_d حجم فاز آلی، V_c حجم فاز آبی، ϕ موجودی فاز پراکنده و a مساحت سطح مشترک است. جهت محاسبه ضرایب انتقال جرم در این ستون از مدل پراکندگی محوری استفاده گردید. با استفاده از این روش و موازنه جرم ستون برای اجزاء دیفرانسیلی با یک سطح مقطع مشخص و ارتفاع مؤثر کلی H ، مجموعه معادلات برای فرآیند حالت پایا در سرعت ثابت فازهای پیوسته و پراکنده و در سرعت اختلاط مشخص به صورت زیر نوشته شدند:

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(x - \frac{1}{Pe_x} \frac{\partial x}{\partial Z} \right) + N_{Ox}(x - x^*) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left(y + \frac{1}{Pe_y} \frac{\partial y}{\partial Z} \right) - N_{Ox} \frac{V_x}{V_y} (x - x^*) = 0 \quad (5)$$

که در روابط فوق $Pe_y = \frac{HV_y}{E_y}$ ، $Pe_x = \frac{HV_x}{E_x}$ ، $Z = \frac{h}{H}$ ، $N_{Ox} = \frac{K_{Ox} a H}{V_x}$ ، V_x سرعت فاز پیوسته، V_y سرعت فاز پراکنده، E_x ضریب پراکندگی محوری فاز پراکنده، E_y ضریب پراکندگی محوری فاز پراکنده و K_{Ox} ضریب انتقال جرم فاز پیوسته می‌باشند. شرایط مرزی برای حل معادلات (۴) و (۵) عبارتند از:

در بالای ستون ($Z=0$):



$$-\frac{dx}{dz} = Pe_x(x^o - x)$$

در پایین ستون ($z=1$):

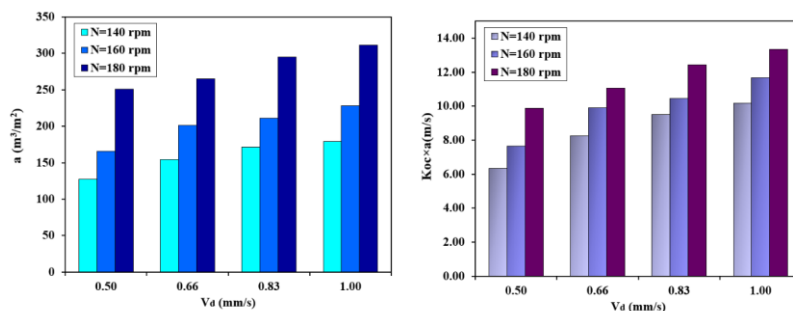
$$y = y^o \frac{dx}{dz} = .$$

بر همین اساس، با استفاده از داده‌های هیدرودینامیکی (شامل موجودی فاز پراکنده ϕ و d_{p2}) شرایط مرزی مناسب و غلظت‌های ورودی و خروجی، ضرایب انتقال جرم از معادلات (۴) و (۵) با استفاده از نرم‌افزار Matlab محاسبه گردید.

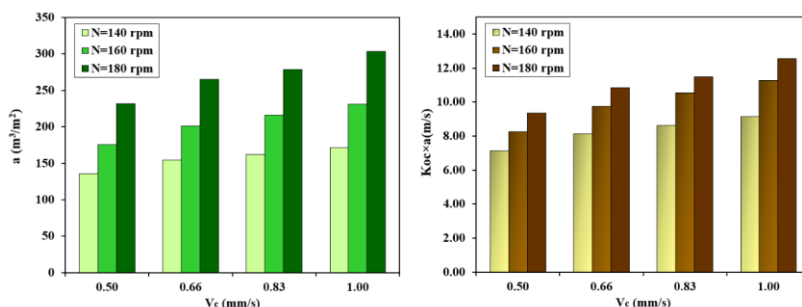
۳- نتایج و بحث

یکی از پارامترهای مهم، در طراحی ستون‌های استخراج، تعیین ضرایب انتقال جرم است که این ضرایب، به پارامترهای ستون مانند قطر قطرات، موجودی فاز پراکنده و کشش بین فازی وابسته هستند. برای شناسایی اثر پارامترهای مهم بر روی ضرایب انتقال جرم، اثر سرعت اختلاط، سرعت فاز پراکنده و سرعت فاز پیوسته، بر روی ضرایب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته طی یکسری آزمایش‌های لازم در ستون پر شده همزن‌دار انجام گردید که نتایج حاصل در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است.

عملکرد کلی یک ستون استخراج می‌تواند بر حسب ضریب کلی انتقال جرم فاز پیوسته و مساحت سطح مشترک بیان گردد. اثر سرعت اختلاط بر مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. افزایش سرعت پره موجب کاهش اندازه قطره و افزایش موجودی فاز پراکنده می‌شود که هر دو اثر منجر به افزایش مساحت سطح مشترک می‌شود. همچنین کاهش اندازه قطره منجر به کاهش چرخش‌های درونی قطرات و در نتیجه کاهش ضریب انتقال جرم می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که اثر مساحت سطح مشترک بر عملکرد ستون بیش از اثر ضریب انتقال جرم می‌باشد و در نتیجه ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته، با افزایش سرعت اختلاط افزایش می‌یابد.



شکل (۲). اثرات سرعت اختلاط و سرعت فاز پراکنده بر مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته در سیستم استخراج توریم از محلول آبی (سرعت فاز پیوسته برابر با ۰/۶۶ mm/s)



شکل (۳). اثرات سرعت اختلاط و سرعت فاز پیوسته بر مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته در سیستم استخراج توریم از محلول آبی (سرعت فاز پراکنده برابر با ۰/۶۶ mm/s)



شکل (۲)، اثر سرعت فاز پراکنده بر مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته را نشان می‌دهند. افزایش سرعت فاز پراکنده موجب افزایش مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته می‌گردد. افزایش سرعت فاز پراکنده موجب افزایش موجودی فاز پراکنده می‌شود، زیرا که حجم بیشتری از فاز آلی به ستون وارد می‌شود، سرعت بالاتر فاز پراکنده نه تنها منجر به تشکیل قطرات بزرگتر می‌گردد، بلکه سرعت بهم پیوستن قطرات نیز افزایش یافته و در نتیجه قطر میانگین ساتر قطره افزایش می‌یابد. اثر مثبت افزایش موجودی فاز پراکنده بر مساحت سطح مشترک بیش از اثر منفی افزایش قطر قطره است. بنابراین مساحت سطح مشترک با افزایش دبی فاز پراکنده افزایش یافته است. با افزایش قطر قطرات، چرخش‌های درونی در قطرات افزایش یافته و این اثر، افزایش ضرایب انتقال جرم فاز پیوسته را به دنبال دارد. همچنین این شکل نشان می‌دهد که اثر سرعت اختلاط بر عملکرد انتقال جرم بسیار بیشتر از اثر سرعت فاز پراکنده می‌باشد. اثر سرعت فاز پیوسته بر مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته در شکل (۳) آورده شده است. با افزایش سرعت فاز پیوسته، مساحت سطح مشترک و ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته، افزایش یافته است. با افزایش سرعت فاز پیوسته، موجودی فاز پراکنده با کاهش سرعت نسبی بین قطرات و فاز پیوسته افزایش می‌یابد، اما اثرات آن بر روی قطر قطرات ناچیز است. در نتیجه اثر مثبت موجودی فاز پراکنده موجب افزایش مساحت سطح مشترک می‌شود. افزایش نیروی دراگ حاصل شده از سرعت‌های نسبی بین فاز پیوسته و قطرات منجر به افزایش چرخش‌های درونی در قطره شده و در نتیجه ضرایب انتقال جرم افزایش می‌یابند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با توجه به اهمیت بررسی پارامترهای انتقال جرم در بحث طراحی و افزایش مقیاس، اثر پارامترهای عملیاتی بر روی ضریب کلی حجمی انتقال جرم فاز پیوسته جهت استخراج توریم از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. انجام آزمایش‌های مختلف بر روی ستون استخراج پر شده همزن‌دار نشان داد که انتقال جرم در این ستون به شدت وابسته به سرعت اختلاط می‌باشد. با افزایش سرعت اختلاط، ضریب کلی حجمی انتقال جرم به علت افزایش مساحت سطح مشترک افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از بررسی استخراج توریم نشان داد که سیستم از عملکرد مناسب برای استخراج و خالص‌سازی محلول‌ها حاوی یون‌های فلزی برخوردار است.

۵- مراجع:

- [۱] M. Lung and O. Gremm, "Perspectives of the thorium fuel cycle," Nuclear Engineering and Design, ۱۸۰, ۲, ۱۹۹۸, ۱۳۳-۱۴۶.
- [۲] K. Chung, H. Yoon, C. Kim, J. Lee, R. Jyoth, Solvent extraction, separation and recovery of thorium from Korean monazite leach liquors for nuclear industry applications, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, ۸۳, ۲۰۲۰, ۷۲-۸۰.
- [۳] A. Erdem, H. Güneş, Ç. Kara, H. Akçay, A. Gülmez, Z. Alkan, Production of high purity thorium oxide from complex ores leach liquor, Bulletin of the Mineral Research and Exploration. ۱۶۴, ۲۰۲۱, ۱-۱۰.
- [۴] A. Hayaton, A. Fazli Ismail, E. Syafiqah Aziman, N. Aida Mohamed, M. Teridi, W. Idris, Production of high-purity ThO₂ from monazite ores for thorium fuel-based reactor, Progress in Nuclear Energy ۱۲۶, ۲۰۲۱, ۱۰۳۷۲۸.
- [۵] L. Wang et al., "Thermodynamics and kinetics of thorium extraction from sulfuric acid medium by HEH(EHP)," Hydrometallurgy, ۱۵۰, ۲۰۱۴, ۱۶۷-۱۷۲.



[۶] J. Liu, Y. Wang, and D. Li, "Extraction Kinetics of Thorium(IV) with Primary Amine N^{۱۹۲۳} in Sulfate Media Using a Constant Interfacial Cell with Laminar Flow," Separation Science and Technology, ۴۳, ۲, ۲۰۰۸, ۴۳۱-۴۴۵.

[۷] N. S. Awwad, S. A. El-Reefy, and H. F. Aly, "Comparative Studies on the Kinetics of Uranium (VI) and Thorium (IV) Extraction by TBP and Cyanex-۹۲۱ from Nitric Acid Solution," presented at the Six Arab Conference on the Peaceful of Atomic Energy, ۲۰۰۲.

[۸] Y. Wang, Y. Li, W. Liao, D. Li, Preparation of high-purity thorium by solvent extraction with di-(۲-ethylhexyl) ۲-ethylhexyl phosphonate, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, ۲۹۸, ۲۰۱۳, ۱۶۵۱-۱۶۵۷.

[۹] مهدی اسداله‌زاده، رضوان ترکمان، میثم تراب‌مستعدی، بررسی پارامترهای هیدرودینامیکی یک ستون استخراج پرشده همزن‌دار در استخراج یون‌های توریم از محلول آبی، مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای، دوره ۴۵، شماره ۴، ۳۷-۲۸



بررسی اثر غلظت اولیه محلول، مقدار جاذب و غلظت یون سولفات بر روی فرآیند جذب توریم

با استفاده از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده (کد مقاله : ۱۳۳۸)

معصومی، فخرالدین^۱- عبدالهی، محمود^۱- صابریان، کمال^۲- محسنی، مهدی^۱

۱- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی معدن و مواد، گروه فرآوری مواد معدنی

۲- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

در مطالعه حاضر، جذب توریم از محلول آبی بر روی میکرو کره های پلیمری مغناطیسی اصلاح شده در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. این جاذب متشکل از نانوذرات مغناطیسی، استایرن و دی وینیل بنزن به روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون تهیه شد. جذب توریم به عنوان تابعی از پارامترهایی مانند مقدار جاذب و غلظت اولیه محلول و غلظت یون سولفات مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای توریم برای شرایط بهینه، غلظت محلول برابر با 800 (mg/l) ، مقدار جاذب 0.74 گرم و حداقل غلظت یون سولفات، 31.9 (mg/g) ارزیابی شد. به منظور ارائه توصیف ریاضی از داده های تعادلی از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. نتایج نهایی تایید کرد که داده های تعادلی از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می کنند.

کلمات کلیدی: توریم، میکروکره پلیمری، نانوذرات مغناطیسی

Investigating the effect of initial solution concentration, adsorbent amount and sulfate ion concentration on thorium adsorption process using synthesized magnetic polymer microspheres

Masoumi, Fakhredin¹, Abdollahy, Mahmoud¹, Saberyan, Kamal², Mohseni, Mahdi

۱. Tarbiat Modares University, Faculty of Mining and Material Engineering, Mineral Processing Department

۲. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract

In the present study, adsorption of thorium from aqueous solution onto modified magnetic polymer microspheres was investigated in a batch system. This adsorbent composed of magnetic nanoparticles, styrene, and divinylbenzene was prepared by the suspension polymerization method. Thorium adsorption was investigated as a function of parameters such as amount of adsorbent, initial concentration of the solution and the concentration of sulfate ions. The maximum adsorption capacity for optimal conditions, The concentration of the solution is equal to 800 (mg/l) , adsorbent amount 0.74 g and minimum sulfate ion concentration, was evaluated as 31.9 mg/g . In order to provide a mathematical description of equilibrium data, Langmuir and Freundlich isotherm models were used. The final results confirmed that the equilibrium data follow the Freundlich isotherm model.

Key words: Thorium, Polymer microsphere, Magnetic nanoparticles



۱- مقدمه:

توریم یک عنصر رادیواکتیو است که می‌تواند به عنوان سوخت هسته‌ای جایگزین، در نیروگاه‌های هسته‌ای با تبدیل به ^{233}U مورد استفاده قرار گیرد. جداسازی توریم از محلول‌های آبی نه تنها برای حفاظت از محیط زیست بلکه برای استفاده مجدد از منابع توریم بسیار مهم است. روش‌های مورد استفاده برای بازیابی یون‌های رادیواکتیو شامل شناورسازی، رسوب همزمان، استخراج، تبادل یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای الکترولیتی و استخراج کروماتوگرافیک است. روش جذب، روشی پرکاربرد و کارآمد است که یون‌های فلزی را با گزینش‌پذیری بالا جداسازی می‌کند و از فرآیندهای سازگار با محیط زیست برای حذف یون‌های خطرناک از محلول‌های آبی استفاده می‌کند [۱].

میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی ذراتی به اندازه میکرومتر هستند که از یک پلیمر و مواد مغناطیسی معدنی مانند Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، نیکل و کبالت تشکیل شده‌اند. کارایی و بهره‌مندی از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی به دلیل جداسازی و جمع‌آوری نسبتاً سریع و آسان آن توسط میدان مغناطیسی کنترل شده، اخیراً به فناوری جدیدی برای تصفیه پساب‌ها و جداسازی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی گسترش یافته است [۲]. در تحقیق حاضر از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده جهت جذب توریم از محلول آبی استفاده گردید و تاثیر عوامل غلظت اولیه توریم و یون سولفات و مقدار جاذب، در فرایند جذب بررسی شد.

۲- روش کار:

۲-۱- مواد

نیتрат توریم، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، استایرن، دی‌وینیل بنزن، بنزوئیل پرکساید، سولفات آهن دو ظرفیتی هفت آبه، سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی دوازده آبه، آمونیاک، پلی‌وینیل الکل، کلروسولفونیک اسید، متانول و تری متیل آمین از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها

میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی، طی سه مرحله سنتز شده و برای انجام آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، ذرات کوپلیمر استایرن-دیوینیل‌بنزن توسط روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون تهیه و با افزودن نانوذرات مگنتیت سنتز شده (با سولفات آهن دو ظرفیتی و سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی)، مغناطیسی شدند. دانه‌های پلیمری کروی مغناطیسی حاصل در مرحله دوم، با انجام فرآیند کلرومتیلاسیون با کلروسولفونیک اسید و متانول و به دنبال آن فرآیند آمیناسیون با تری‌متیل آمین، به جاذب توریم تبدیل شدند (شکل (۱)).



شکل (۱) میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده تحت میدان مغناطیسی خارجی

به منظور تعیین مقادیر بهینه غلظت اولیه محلول و مقدار جاذب، آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته و با تغییر یک پارامتر در هر آزمایش انجام شد. در تمام آزمایش‌ها ۵۰ میلی‌لیتر محلول توریم در ارلن‌های شیشه‌ای پیرکس ریخته شد و سپس داخل شیکر مکانیکی قرار گرفتند و سرعت همزدن روی ۳۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. پس از اینکه جذب به تعادل رسید، جاذب به راحتی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شد و محلول برای اندازه‌گیری غلظت توریم جمع‌آوری شد. پس از هر آزمایش، غلظت یون‌های توریم در محلول توسط روش طیفسنجی انتشار اتمی پلاسمای جفت شده القایی تعیین گردید. ظرفیت جذب (q , mg/g) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$q \left(\frac{mg}{g} = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \right) \quad (1)$$

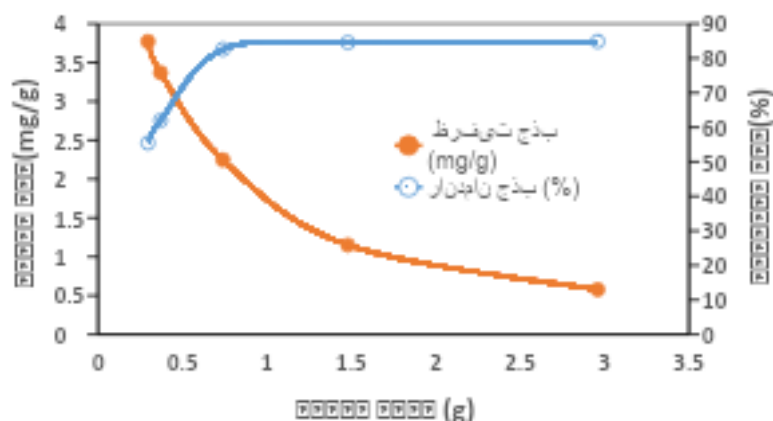
$$\text{راندمان جذب (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_i غلظت اولیه توریم (mg/l)، C_e غلظت تعادلی توریم پس از جذب V (mg/l) حجم محلول آبی توریم در تماس با جاذب (l) و m مقدار جاذب (g) است.

۳- نتایج:

۳-۱- تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب توریم

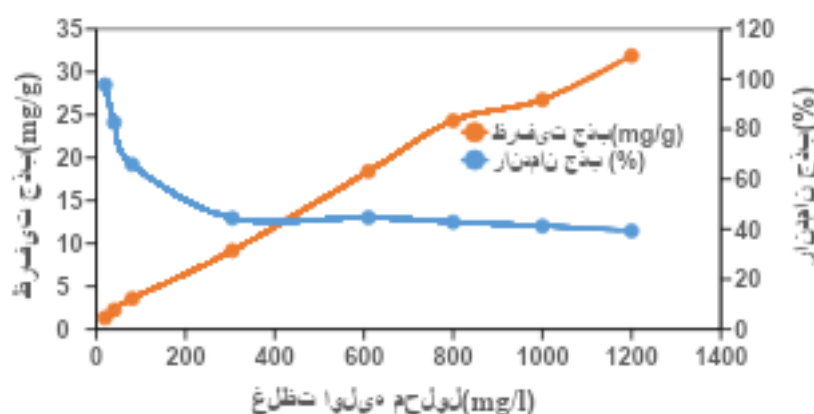
طبق نتایج که در شکل (۲) نشان داده شده است، ظرفیت جذب جاذب با افزایش مقدار جاذب در محلول آبی کاهش می‌یابد. مقدار سطح مخصوص برای جذب، با افزایش جرم جاذب بیشتر می‌شود که در نتیجه راندمان جذب افزایش می‌یابد و به دلیل افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. از آنجایی که در این مورد مقدار راندمان جذب با ظرفیت جذب معکوس یکدیگر می‌باشند برای بررسی حالت بهینه میزان بالاترین راندمان جذب با توجه به کمترین مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. زمانی که مقدار جاذب ۰/۷۴ گرم باشد، راندمان تا ۸۵ درصد افزایش می‌یابد و بعد از آن ثابت می‌ماند. بنابراین مقدار ۰/۷۴ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل (۲) نمودار اثر مقدار جاذب روی ظرفیت و راندمان جاذب

۳-۲- تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرآیند جاذب توریم

وجود یون های توریم تاثیر قابل توجهی بر روند بازیابی توریم دارد. بنابراین می توان گفت که جاذب این فلز از محلول های آبی تا حد زیادی به غلظت آن بستگی دارد. اثر غلظت اولیه توریم بر ظرفیت جاذب در محدوده ۱۲۰۰-۲۰ میلی گرم در لیتر در شرایط تماس ۱۲۰ دقیقه و در $pH=4$ و مقدار جاذب ۰/۷۴ گرم در دمای محیط بررسی شد. شکل (۳) نشان می دهد که ظرفیت جاذب تعادلی با افزایش غلظت اولیه یون های توریم افزایش می یابد. در غلظت های اولیه بالاتر، محل های اتصال جاذب با یون های توریم بیشتری در محلول احاطه می شوند، از این رو ظرفیت جاذب تا زمانی که محل های اتصال سطحی اشباع شوند افزایش می یابد.



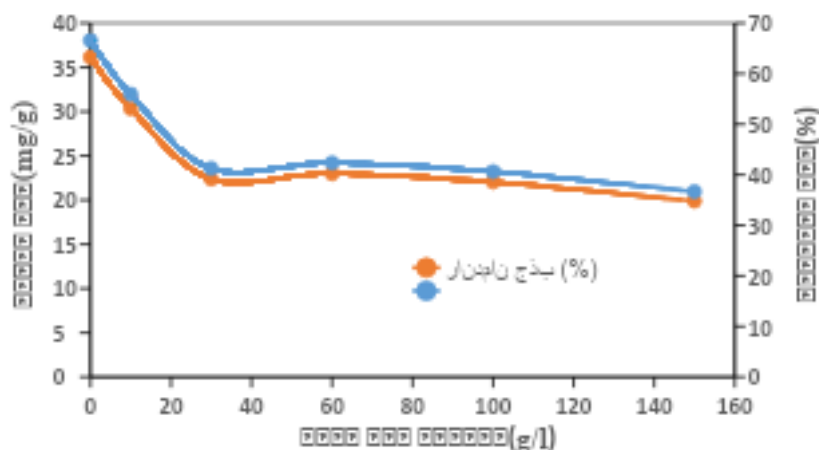
شکل (۳) نمودار اثر غلظت اولیه توریم در محلول روی ظرفیت و راندمان جاذب

۳-۳- بررسی اثر یون سولفات در محلول روی جاذب توریم

همانطور که در شکل (۴) ملاحظه می شود با افزایش یون سولفات مقادیر ظرفیت و راندمان جاذب کاهش می یابد. این کاهش تا مقدار غلظت سولفات ۳۰ گرم بر لیتر ادامه دارد و پس از آن ثابت می شود. هر چند وجود یون سولفات باعث کاهش ظرفیت و راندمان جاذب توریم روی جاذب می شود ولی افزایش مقدار یون سولفات در محلول از مقدار ۳۰ گرم بر لیتر تاثیری



روی جذب توریم روی جاذب ندارد. یون سولفات در محلول به عنوان یون مزاحم برای توریم عمل می کند و به جای یون توریم جذب جاذب می شود.



شکل (۴) نمودار اثر غلظت یون سولفات در محلول روی ظرفیت و راندمان جذب

۴-۳- تعیین ایزوترم های جذب

اطلاعات جذب تعادلی مهمترین بخش اطلاعات مورد نیاز برای درک صحیح فرآیند جذب است. مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به طور گسترده برای توصیف جذب در سیستم های جامد/مایع استفاده می شوند [۱]. در ایزوترم لانگمویر جذب فقط در تعداد محدودی از سایت های معین و همسان اتفاق می افتد. در هر یک از این سایت های فعال، هیچ واکنش بعدی و هیچ ممانعت فضایی میان جاذب و جذب شونده وجود ندارد. بنابراین ایزوترم لانگمویر بر اساس جذب همگن یا یکنواخت است که در آن مولکول های جاذب دارای آنتالپی و انرژی فعال سازی ثابت بوده و هیچ جابجایی جذب شونده در سطح جاذب رخ نمی دهد. در این مدل بخشی از سطح مورد بررسی قرار می گیرد که در هنگام اشباع تعادلی قادر به جذب مولکول دیگری نباشد. در این مدل، جذب به صورت تک لایه فرض شده و به صورت رابطه زیر بیان می شود: [۳]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q} + \frac{1}{qb} \quad (3)$$

که q_e نشان دهنده میزان جذب توریم در واحد وزن جاذب (mg/g) در حالت تعادل است. C_e (mg/l) غلظت تعادلی توریم در محلول، q (mg/g) حداکثر جذب تک لایه و b (l/mg) ثابت لانگمویر است که برای بررسی انرژی جذب استفاده می شود و با میل ترکیبی محل های اتصال مرتبط می باشد.

ایزوترم فروندلیچ جذب غیر ایده آل و برگشت پذیر را در چند لایه توصیف می کند که با معادله زیر بیان می شود:

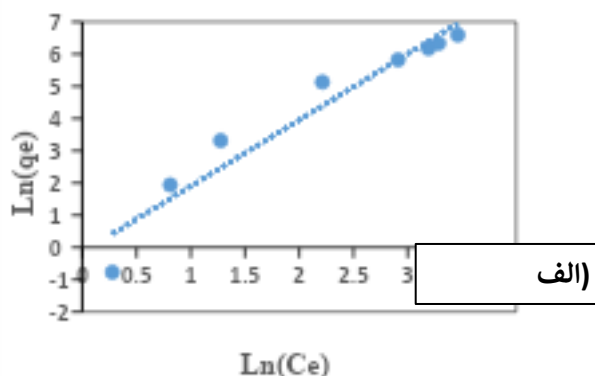
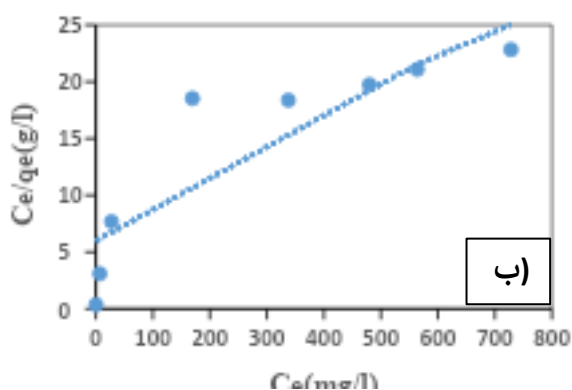
$$\ln \ln q_e = \ln \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \ln C_e \quad (4)$$



که در آن K_F ثابت فروندلیچ است و n یک ثابت تجربی مربوط به ناهمگنی سطح جاذب است. ثابت های ایزوترم n و K_F از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ محاسبه می شوند. برای یک جاذب مطلوب، $0 < n < 10$ در حالی که $n > 1$ نشان دهنده جاذب نامطلوب است، و $n = 1$ نشان دهنده جاذب خطی است. اگر $n = 0$ باشد، فرآیند جاذب غیر قابل برگشت است [۳]. شکل (۵) مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ را نشان می دهند. طبق جدول (۱) مقدار R^2 برای نمودار لانگمویر (۰/۷۷۱۹) و ثابت تعادل (۰/۵) (l/mg) است. حداکثر ظرفیت نظری محاسبه شده (mg/g) ۳۶/۲۳ است. در حالی که، مقدار R^2 برای نمودار فروندلیچ (۰/۹۳۵۴) و ثابت فروندلیچ K_F ۰/۸۷ است. بر اساس ضرایب همبستگی، معادله فروندلیچ تناسب بهتری از داده های تجربی نسبت به لانگمویر برای جاذب توریم نشان می دهد. این نتایج نشان دهنده همگنی جاذب توریم بر روی جاذب است.

جدول ۱: پارامترهای مدل ایزوترم جاذب توریم روی جاذب

مدل لانگمویر			مدل فروندلیچ		
R^2	$b(l/mg)$	$q_L(mg/g)$	R^2	n	$K_F(mg/g)(L/mg)^{1/n}$
۷۷۱۹/۰	-۵۰/۰	۲۳/۳۶	۹۳۵۴/۰	۴۹/۰	۸۶۶۲/۰



شکل (۵) الف: ایزوترم جاذب فروندلیچ؛ ب: ایزوترم جاذب لانگمویر

۴- بحث و نتیجه گیری:

در این مطالعه، جاذب یون های توریم با استفاده از میکرو کره های پلیمری مغناطیسی اصلاح شده به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که این جاذب در جاذب یون های توریم از محلول های آبی بسیار موثر است. تاثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت محلول اولیه، مقدار جاذب و غلظت یون سولفات بر فرآیند جاذب بررسی شد. ظرفیت جاذب برای توریم در شرایط بهینه (غلظت اولیه محلول $800 (mg/l)$ ، مقدار جاذب 0.74 گرم و کمترین مقدار یون سولفات)



($31/9 \text{ mg/g}$) به دست آمد. به منظور ارائه توصیف ریاضی از داده های تعادلی از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. نتایج نهایی تایید کرد که داده های تعادلی از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می کنند.

۵- مراجع:

۱. A.M. Atta, Z.F. Akl, (۲۰۱۵). Removal of thorium from water using modified magnetite nanoparticles capped with rosin amidoxime. *Materials Chemistry and Physics* ۱۶۳, ۲۵۳-۲۶۱
۲. A.Yu. Gervald, I.A. Gritskova, N.I. Prokopov, (۲۰۱۰). Synthesis of magnetic polymeric microspheres . *Russian Chemical Reviews* ۷۹, ۲۱۹ - ۲۲۹
۳. Mohamed Chiban, Amina Soudani, Fouad Sinan, Michel Persin, ۲۰۱۱. Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant. *Colloids and Surfaces* ۸۲, ۲۶۷-۲۷۶



جذب توریم از محلول های آبی با استفاده از میکروکره های پلیمری مغناطیسی سنتز شده:

بررسی اثر pH، زمان تماس و دما (کد مقاله: ۱۳۴۱)

معصومی، فخرالدین^۱ - عبدالهی، محمود^۱ - صابریان، کمال^۲ - محسنی، مهدی^۱

۱- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی معدن و مواد، گروه فرآوری مواد معدنی

۲- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

در مطالعه حاضر، جذب توریم از محلول آبی بر روی میکروکره های پلیمری مغناطیسی در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. این جاذب متشکل از نانوذرات مغناطیسی، استایرن و دی وینیل بنزن به روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون سنتز شد. جذب توریم به عنوان تابعی از پارامترهایی مانند مقدار pH اولیه، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای توریم برای شرایط بهینه، pH برابر با ۴، دمای ۵۵ درجه سانتیگراد، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، (50 mg/g) ارزیابی شد. مطالعات سینتیک نشان داد که جذب از یک مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند، که نشان می دهد جذب شیمیایی مرحله محدود کننده سرعت است. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی ثابت کرد که فرآیند جذب توریم بر روی جاذب را میتوان گرماگیر ($H > 0 \Delta$) و خود به خود ($G < 0 \Delta$) در نظر گرفت.

کلمات کلیدی: توریم، میکروکره پلیمری، نانوذرات مغناطیسی

Adsorption of thorium from aqueous solutions using synthesized magnetic polymer microspheres: Investigation of the effect of pH, contact time and temperature

Masoumi, Fakhredin^۱, Abdollahy, Mahmoud^۱, Saberyan, Kamal^۲, Mohseni, Mahdi

۱. Tarbiat Modares University, Faculty of Mining and Material Engineering, Mineral Processing Department

۲. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract

In the present study, adsorption of thorium from aqueous solution onto magnetic polymer microspheres was investigated in a batch system. This adsorbent which composed of magnetic nanoparticles, styrene, and divinylbenzene were prepared by suspension polymerization method. Thorium adsorption was investigated as a function of parameters such as initial pH value, contact time and temperature. The maximum adsorption capacity of the adsorbent for thorium for optimal conditions, pH equal to 4, temperature 55 °C, contact time 120 minutes, was evaluated as 50 mg/g. Kinetic studies showed that the adsorption followed a pseudo-second-order kinetic model, indicating that the chemical adsorption was the rate-limiting step.



The values of thermodynamic parameters proved that adsorption process of thorium onto adsorbent could be considered endothermic ($\Delta H > 0$) and spontaneous ($\Delta G < 0$).

Key words: Thorium, Polymer microsphere, Magnetic nanoparticles

۱-مقدمه:

توریم یک عنصر پرتوزا است که می‌تواند به عنوان سوخت هسته‌ای جایگزین، در نیروگاه‌های هسته‌ای با تبدیل به ^{233}U مورد استفاده قرار گیرد. جداسازی توریم از محلول‌های آبی نه تنها برای حفاظت از محیط زیست بلکه برای استفاده مجدد از منابع توریم بسیار مهم است. روش‌های مورد استفاده برای بازیابی یون‌های پرتوزا شامل شناورسازی، رسوب همزمان، استخراج، تبادل یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای الکترولیتی و استخراج کروماتوگرافیک است. روش تبادل یونی، روشی پرکاربرد و کارآمد است که یون‌های فلزی را با گزینشپذیری بالا جداسازی میکند و از فرآیندهای سازگار با محیط زیست برای حذف یون‌های خطرناک از محلول‌های آبی استفاده میکند [۱]. میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی ذراتی به اندازه میکرومتر هستند که از یک پلیمر و مواد مغناطیسی معدنی مانند Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، نیکل و کبالت تشکیل شده‌اند. کارایی و بهره‌مندی از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی به دلیل جداسازی و جمع‌آوری نسبتاً سریع و آسان آن توسط میدان مغناطیسی کنترل شده، اخیراً به فناوری جدیدی برای تصفیه پسابها و جداسازی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی گسترش یافته‌است [۲]. در تحقیق حاضر از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده جهت جذب توریم از محلول آبی استفاده گردید و تاثیر عوامل pH، زمان تماس و دمای محلول بر فرآیند جذب بررسی شد.

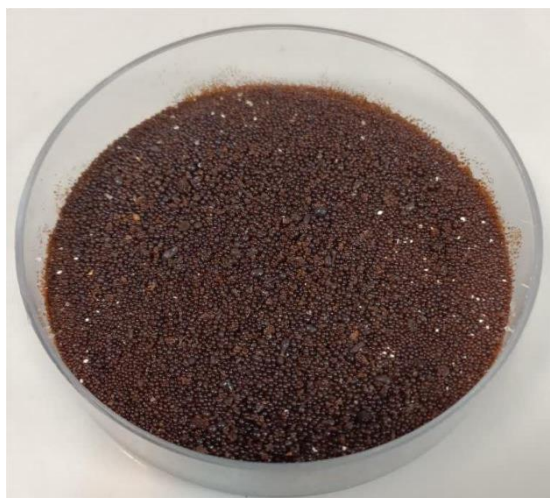
۲- روش کار :

۲-۱- مواد

نیترات توریم، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، استایرن، دی‌وینیل بنزن، بنزوئیل پرکساید، سولفات آهن دو ظرفیتی هفت آبه، سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی دوازده آبه، آمونیاک، پلی‌وینیل الکل، کلروسولفونیک اسید، متانول و تری متیل آمین از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها

میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی، طی سه مرحله سنتز شده و برای انجام آزمایش‌های جذب مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، ذرات کوپلیمر استایرن-دیوینیل‌بنزن توسط روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون تهیه و با افزودن نانوذرات مگنتیت سنتز شده (با سولفات آهن دو ظرفیتی و سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی)، مغناطیسی شدند. دانه‌های پلیمری کروی مغناطیسی حاصل در مرحله دوم، با انجام فرآیند کلرومتیلاسیون با کلروسولفونیک اسید و متانول و به دنبال آن فرآیند آمیناسیون با تری‌متیل آمین، به جاذب توریم تبدیل شدند (شکل (۱)).



شکل (۱) میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی سنتز شده

به منظور تعیین مقادیر بهینه pH، زمان تماس و دما، آزمایش‌های جذب در یک سیستم ناپیوسته و با تغییر یک پارامتر در هر آزمایش انجام شد. در تمام آزمایش‌ها ۵۰ میلی‌لیتر محلول توریم در ارلنهای شیشه‌ای پیرکس ریخته شد و سپس داخل تکاننده مکانیکی قرار گرفتند و سرعت همزدن روی ۳۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. پس از اینکه جذب به تعادل رسید، جاذب به راحتی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شد و محلول برای اندازه‌گیری غلظت توریم جمع‌آوری شد. پس از هر آزمایش، غلظت یونهای توریم در محلول توسط روش طیفسنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی تعیین گردید. ظرفیت جذب (q ، mg/g) با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$q \left(\frac{mg}{g} = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \right) \quad (1)$$

که در آن C_i غلظت اولیه توریم (mg/l)، C_e غلظت تعادلی توریم پس از جذب (mg/l)، V حجم محلول آبی توریم در تماس با جاذب (l) و m مقدار جاذب (g) است.

۳- نتایج:

۳-۱- تاثیر pH محلول بر فرآیند جذب توریم

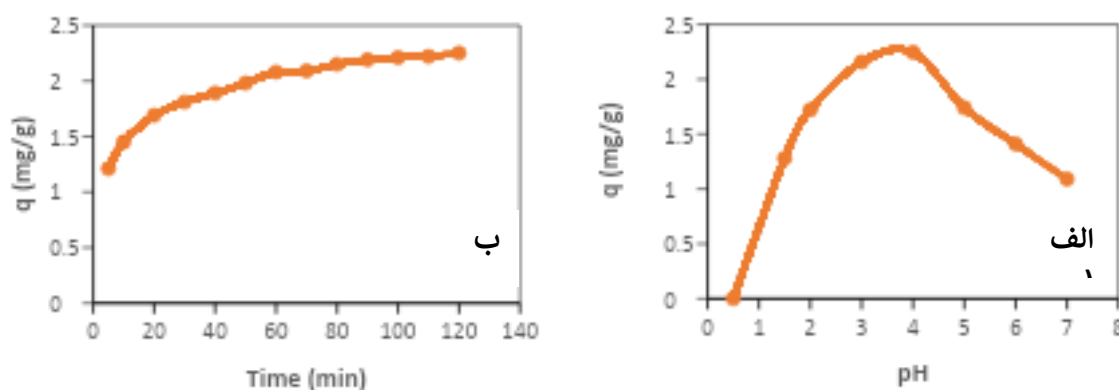
مقدار pH محلول پارامتر مهمی است که به دلیل تأثیر روی گونه‌های فلزی در محلول و محلهای اتصال در سطح جاذب، ظرفیت جذب را بهینه میکند [۳]. بنابراین، به منظور بررسی اثر pH بر جذب توریم، آزمایشهایی با تغییر اسیدیته محلول از ۰/۵ تا ۷ انجام شد و نتایج در شکل (۲-الف) ارائه شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود، pH یک عامل کنترل‌کننده در جذب توریم میباشد. واضح است که جذب در $pH = ۰/۵$ انجام نمیشود و با افزایش pH، مقدار توریم جذب شده بر روی جاذب افزایش مییابد و حداکثر جذب در pH برابر با ۷ حاصل میشود، در حالی که افزایش بیشتر pH محلول، ظرفیت جذب را کاهش میدهد. ظرفیت جذب یون های توریم در $pH = ۴$ به حداکثر مقدار رسید و که به دلیل تشکیل کمپلکسهای توریم با گروههای عاملی



موجود (آمین) می‌باشد. افزایش بیشتر مقدار pH منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌شود. بنابراین برای آزمایش‌های بعدی جذب، pH=۴ انتخاب شد.

۳-۲- تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب توریم

شکل (۲-ب) نمودار تأثیر زمان تماس بر جذب توریم روی جاذب در فواصل زمانی مختلف تا ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. از شکل (۲-ب)، می‌توان مشاهده کرد که ظرفیت جذب توریم با افزایش زمان تماس افزایش یافته و سپس در ۱۲۰ دقیقه به نقطه اشباع رسیده است. پس از آن، تغییر قابل توجهی در جذب توریم مشاهده نشد. لازم به ذکر است که از داده‌های به دست آمده در این مرحله بیشتر برای مطالعات سینتیکی استفاده شد.



شکل (۲) الف: تغییرات ظرفیت جذب تحت تأثیر زمان تماس (pH=۴، حجم محلول ۵۰ mL، غلظت توریم ۴۰ mg/L، مقدار جاذب ۲/۹۶ گرم در دمای اتاق) ب: تغییرات ظرفیت جذب تحت تأثیر pH (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، حجم محلول ۵۰ mL، غلظت توریم ۴۰ mg/L، مقدار جاذب ۲/۹۶ گرم در دمای اتاق)

۳-۳- تأثیر دما در فرایند جذب توریم

اثر دما روی جذب توریم با جاذب سنتز شده در محدوده‌ی دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتیگراد بررسی شد، در حالی که سایر پارامترها در مقدار بهینه خود ثابت نگه داشته شدند. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که ظرفیت جذب توریم با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان دهنده یک فرایند گرماگیر است. مطابق با نمودار شکل (۳-الف) در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد، ظرفیت جذب با توجه به شرایط بهینه تا حدود (۵۰ mg/g) افزایش می‌یابد.

۳-۴- تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر آنتالپی ΔH° (kJ/mol)، تغییر آنتروپی ΔS° (kJ/mol K) و تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برای جذب توریم بر روی جاذب از نمودار خطی $\ln K_d$ بر حسب $(1/T)$ تعیین می‌شوند که با استفاده از معادله‌های (۲)، (۳) و (۴) به دست می‌آیند.

$$(2) \quad \Delta G^\circ = RT \ln(K_d)$$



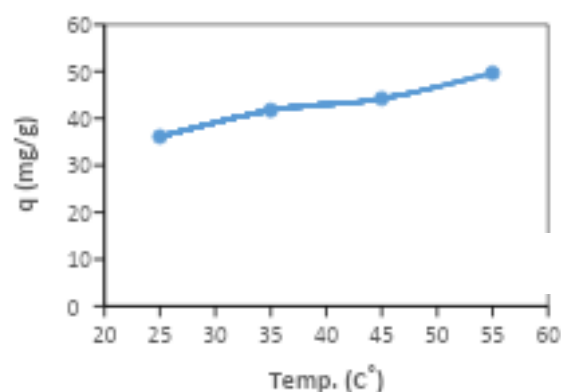
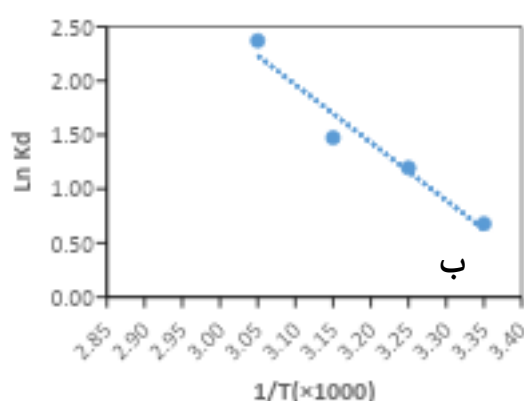
(3)

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

(4)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

در معادلات بالا، K_d ضریب توزیع، R ثابت جهانی گاز (8.314 J/mol K) و T دما بر حسب کلوین است. نمودار خطی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ برای جذب توریم روی جاذب، در شکل (۳-ب) نشان داده شده است و پارامترهای ترمودینامیکی تعیین شده، در جدول (۱) آمده است.



الف

شکل (۳) الف: تغییرات ضریب توزیع بر حسب دما برای جذب توریم ب: تغییرات ظرفیت جذب تحت تاثیر دما ($\text{pH}=4$)
زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، حجم محلول ۵۰ mL، غلظت توریم ۸۰۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۷۴ گرم
جدول ۱: پارامترهای ترمودینامیکی جذب توریم روی جاذب

$T(^{\circ}\text{K})$	$\Delta H^{\circ} (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ} (\text{J}/(\text{mol K}))$	$\Delta G^{\circ} (\text{kJ/mol})$
۱۵/۲۹۸	۴۹/۴۴	۲۶/۱۵۴	۵۰/۱-
۱۵/۳۰۸			۰۴/۳-
۱۵/۳۱۸			۵۹/۴-
۱۵/۳۲۸			۱۳/۶-

مقدار مثبت ΔH° برای جذب توریم نشان می‌دهد که فرآیند جذب بر روی جاذب سنتز شده یک فرآیند گرماگیر است. مقدار مثبت آنتالپی، با این واقعیت که فرآیند جذب توریم، بر روی جاذب با افزایش دما بهتر صورت می‌گیرد، مطابقت دارد. ΔS° مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب، همراه با افزایش آنتروپی است. مقادیر منفی ΔG° نشان‌دهنده فرآیند خودبه‌خودی جذب توریم، در شرایط اعمال شده است. کاهش مقدار ΔG° با افزایش دمای محلول، نشان‌دهنده افزایش جذب توریم با افزایش دما است.

۳-۵- تعیین سینتیک جذب

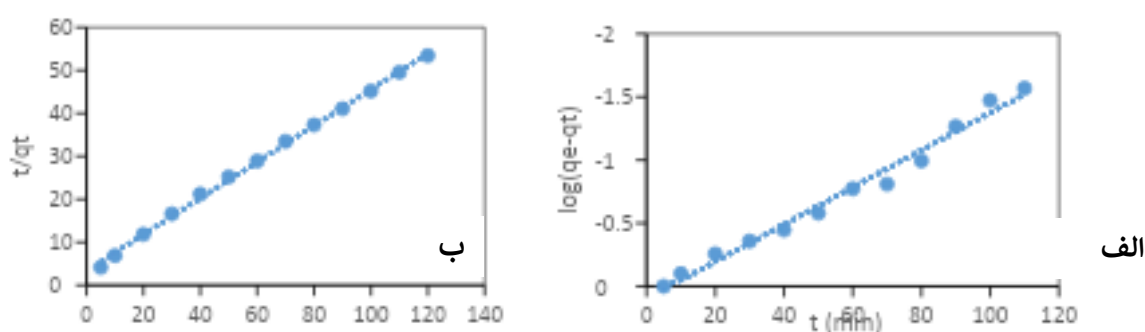
برای تعیین سینتیک جذب توریم روی جاذب، داده‌های تجربی سینتیک با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول (رابطه ۵) و شبه مرتبه دوم (رابطه ۶) شبیه‌سازی شدند.



$$(5) \quad \log \log (q_e - q_t) = \log \log (q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

$$(6) \quad \frac{t}{q} = \frac{1}{K^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در معادله (۵)، k_1 (1/min) نشان دهنده ثابت نرخ جذب شبه مرتبه اول، q (mg/g) ظرفیت جذب توریم در حالت تعادل، t زمان (min) و q_t (mg/g) مقدار توریم جذب شده در زمان t است. k_1 را می‌توان با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t دست آورد. در معادله (۶)، k_2 ثابت نرخ جذب شبه مرتبه دوم بر حسب (g/mg.min) است. k_2 را می‌توان از شیب نمودار t/q_t بر حسب t تعیین کرد.



شکل (۴) الف- نمودار سینتیک شبه مرتبه اول ب- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم

مقادیر پارامتر مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که در جدول نشان داده شده است، به نظر می‌رسد ضریب همبستگی رگرسیونی (R^2) برای شبه مرتبه اول کمتر است و $q_{e,cal}$ (ظرفیت جذب تعادل محاسباتی) تطابق خوبی با $q_{e,exp}$ (ظرفیت جذب تعادل تجربی) ندارد. از سوی دیگر، با محاسبه q_e برای مدل شبه مرتبه دوم، مقدار ضریب همبستگی رگرسیون برابر با ۰/۹۹۸۴ است و $q_{e,cal}$ تطابق خوبی با $q_{e,exp}$ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، جذب توریم توسط جاذب، از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و مرحله محدودکننده‌ی سرعت در فرآیند، جذب شیمیایی می‌باشد.

جدول ۲: مقادیر پارامترهای سینتیک جذب توریم روی جاذب

مدل شبه مرتبه اول				مدل شبه مرتبه دوم		
k_1 (1/min)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
۰/۳۳۸	۲۵/۲	۲۶/۱	۹۸۴۲/۰	۰/۵۳۴۴	۳۷/۲	۹۹۸۴/۰

۴- بحث و نتیجه‌گیری:

در این مطالعه، جذب یون‌های توریم با استفاده از میکروکره‌های پلیمری مغناطیسی اصلاح شده به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که این جاذب در جذب یون‌های توریم از محلول‌های آبی بسیار موثر است. تاثیر پارامترهای مختلف از جمله زمان تماس، pH و دما بر فرآیند جذب بررسی شد و شرایط بهینه $pH=4$ و زمان تماس ۱۲۰



دقیقه با دمای ۵۵ درجه سانتیگراد تعیین شد. داده های تجربی به بهترین وجه توسط مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم توصیف شد. حداکثر ظرفیت جذب جاذب در شرایط بهینه حدود (50 mg/g) برآورد شد. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب گرماگیر و خود به خود است.

۵-مراجع:

۱. A.M. Atta, Z.F. Akl, (۲۰۱۵). Removal of thorium from water using modified magnetite nanoparticles capped with rosin amidoxime. Materials Chemistry and Physics ۱۶۳, ۲۵۳-۲۶۱
۲. A.Yu. Gervald, I.A. Gritskova, N.I. Prokopov, (۲۰۱۰). Synthesis of magnetic polymeric microspheres . Russian Chemical Reviews ۷۹, ۲۱۹ - ۲۲۹
۳. P. Sharma, R. Tomar,(۲۰۰۸). Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium(VI), thorium(IV), and europium(III) from aqueous waste. Microporous and Mesoporous Materials. ۱۱۶(۱-۳), ۶۴۱-۶۵۲.



بررسی اثر پی.اچ.، زمان تماس و دما بر روی فرآیند جذب و جداسازی اورانیوم به وسیله

رزین مغناطیسی تبادل آنیونی قوی سنتز شده (کد مقاله: ۱۳۴۵)

سخندان هریس، بهاره^۱ رحیمی، رحمت اله^۱ - صابریان، کمال^۲ - سیدکللال، حسین^۲ - غمخواری، عالییه^۲

۱- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی، صندوق پستی ۱۶۸۴۶

۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

چکیده

در تحقیق حاضر، رزین‌های مغناطیسی آنیونی قوی سنتز شده، برای جذب اورانیوم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند و تاثیر عوامل پی.اچ.، زمان تماس و دما بر روی فرآیند جذب بررسی شد. با افزایش پی.اچ. از ۱ به ۲، درصد جذب از ۹۰ به حدود ۹۸ درصد می‌رسد؛ ولی با افزایش بیشتر، راندمان جذب تغییر چندانی نکرده و ثابت می‌ماند. با افزایش زمان تماس نیز از ۲۰ تا ۵۰ دقیقه، راندمان جذب از ۸۹ به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد. نهایتاً با افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد، راندمان جذب از ۸۰ به حدود ۹۸ درصد می‌رسد. این نتایج نشان می‌دهد که فرآیند گرماگیر بوده و در دماهای بالا، بهتر انجام می‌شود. بالاترین راندمان جذب در پی.اچ. برابر با ۲، زمان تماس ۵۰ دقیقه، حدود ۹۸ درصد محاسبه شد. مطالعات سینتیک نشان داد که فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین مطالعات ترمودینامیک نشان داد فرآیند جذب بر روی جاذب، یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر بوده و در دمای بالاتر، بهتر انجام می‌شود.

کلمات کلیدی: اورانیوم، رزین تبادل آنیونی قوی، مغناطیسی

Investigation of the effect of pH, contact time and temperature on the adsorption and separation process of uranium by synthesized strong anion exchange magnetic resin

Sokhandan-Heris Bahareh^۱, Rahimi Rahmatollah^۱, Saberyan Kamal^۲, Sidkalal Hossein^۲, Ghamkhari Aliye^۲

۱. Iran University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, P.O. Box: ۱۶۸۴۶

۲. Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

Abstract

In present research, synthesized strong magnetic anion exchange resins were used to absorb uranium from aqueous solution and the effect of pH, contact time and temperature were investigated on the adsorption process. The highest absorption efficiency at pH ۲ and contact time of ۵۰ minutes was calculated to be about ۹۸ percent. Kinetic studies showed that the adsorption process follows the pseudo-second order model. Also, thermodynamic studies showed that the adsorption process on the adsorbent is a spontaneous and endothermic process and is performed better at a higher temperature.

Key words: Uranium, Strong anion exchange resin, Magnetic



۱- مقدمه

روشهای مختلفی برای جداسازی یونها از محلولهای فروشویی و یا پسابها وجود دارد. ترسیب، استخراج مایع-مایع، فرآیندهای تبادل یونی و استخراج فاز جامد از تکنیک‌های معمول میباشند. از میان روشهای ذکر شده فرآیندهای تبادل یونی به ویژه اگر رزین مورد استفاده مغناطیسی نیز شده باشد (رزین مغناطیسی)، از مهمترین فرآیندهای جذب و جداسازی یونها از محیطهای آبی می باشد [۱]. "جداسازی شیمیایی همراه شده با خاصیت مغناطیسی"^{۹۱} تحت عنوان روش جدیدی با نام مکس^{۹۲} شناخته میشود که میتواند به عنوان یک روش موثر و جایگزین مناسبی برای روشهای قدیمی باشد. به جهت ارزانی و سهولت سنتز غالباً از میکرو یا نانوذرات مگنتیت^{۹۳} به صورت تنها یا عاملدار شده و یا در نقش هسته در جاذبهای هسته-پوسته (همانند رزینهای مغناطیسی) استفاده میگردد [۲]. مزیت رزینهای مغناطیسی این است که میتوان آنها را به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از محیط جدا کرد [۳].

در تحقیق حاضر پس از سنتز یک رزین مغناطیسی تبادل آنیونی قوی، از آن به عنوان جاذب اورانیوم استفاده گردید و تاثیر عوامل پی.اچ، زمان تماس و دمای محلول در فرایند جذب بررسی شد.

۲- روش کار

۲-۱- مواد

نیترات اورانیوم، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، استایرن، دی‌وینیل بنزن، بنزوئیل پرکساید، سولفات آهن دو ظرفیتی هفت آب، سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی دوازده آب، آمونیاک، پلی‌وینیل الکل، کلروسولفونیک اسید، متانول و تری متیل آمین از شرکت مرک تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش انجام آزمایشات

رزینهای مغناطیسی آنیونی قوی، طی سه مرحله سنتز شده و برای انجام آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، ذرات کوپلیمر استایرن-دیوینیلبنزن توسط روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون تهیه و با افزودن نانوذرات مگنتیت سنتز شده (با سولفات آهن دو ظرفیتی و سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی)، حاوی خاصیت مغناطیسی شدند. ذرات حاصل در مرحله دوم با انجام فرایند کلرومتیلاسیون با کلروسولفونیک اسید و متانول و به دنبال آن فرایند آمیناسیون با تری‌متیل آمین، به رزینهای مغناطیسی آنیونی قوی تبدیل شدند [۴]. به منظور انجام آزمایشات مقدار مشخصی از رزینها، در ۵۰ میلی لیتر محلول اورانیوم با غلظت مشخص، ریخته شد. پی.اچ نمونه‌ها توسط محلول اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید، تنظیم شد؛ ارلنها روی شیکر قرار گرفته و با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه، در زمانهای مختلف و دماهای مختلف همزنی شدند. بعد از گذشت زمان لازم، از هر یک از ارلنها نمونه‌گیری انجام شد و عیار اورانیوم توسط روش طیفسنجی انتشار اتمی پلاسما جفت شده القایی تعیین گردید.

^{۹۱} Magnetically Assisted Chemical Separation(MACS)

^{۹۲} MACS

^{۹۳} MNPs



۳- نتایج

۳-۱- تاثیر پی.اچ محلول در فرآیند جذب

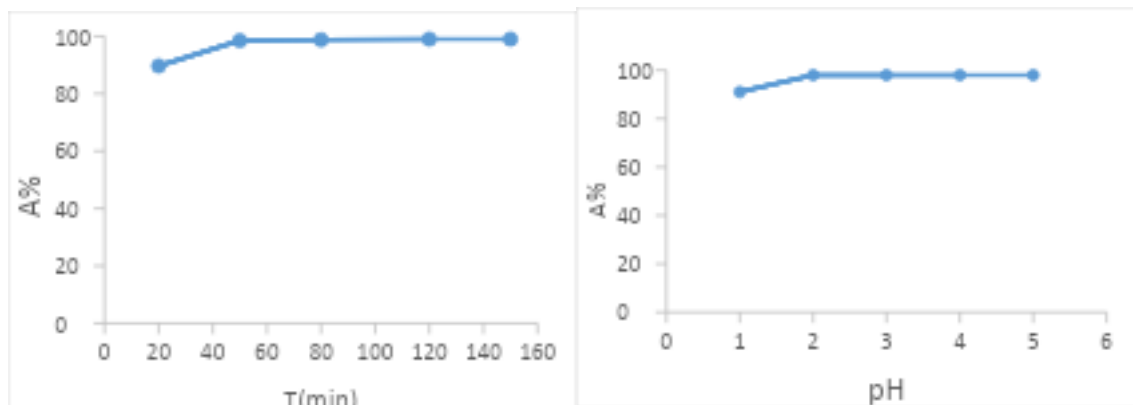
جذب اورانیوم روی رزین سنتز شده در محدوده پی.اچ ۱ تا ۵ انجام شد و راندمان جذب طبق رابطه (۱) محاسبه شد. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، با افزایش پی.اچ از ۱ به ۲، درصد جذب از ۹۰ درصد به حدود ۹۸ درصد می‌رسد؛ ولی با افزایش بیشتر، راندمان جذب تغییر چندانی نکرده و ثابت می‌ماند. در پی.اچ‌های بالاتر از ۵، حلالیت اورانیوم کاهش شدیدی داشته و رسوب می‌کند. بنابراین برای تمایز بین جذب و رسوب، از انجام آزمایش در محدوده بالاتر، اجتناب شد. با توجه به نتایج این آزمایش، پی.اچ بهینه برای انجام آزمایشات بعدی، ۲ در نظر گرفته شد.

$$(1)A(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

در رابطه (۱)، A درصد جذب اورانیوم روی رزین، C_0 غلظت اولیه محلول و C_e غلظت محلول بعد از فرایند جذب است.

۳-۲- تاثیر زمان تماس در فرآیند جذب

برای انجام این آزمایش، زمان‌های تماس مختلف شامل ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه، مورد آزمایش قرار گرفتند. شکل (۱)، نمودار مربوط به درصد جذب اورانیوم را تحت تاثیر زمان تماس نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس از ۲۰ به ۵۰ دقیقه، راندمان جذب از ۸۹ درصد به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد؛ ولی با افزایش بیشتر زمان، تغییر چندانی در راندمان جذب مشاهده نمی‌شود. بنابراین زمان تعادل مناسب برای فرآیند جذب، ۵۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل (۱) سمت راست: تغییرات درصد جذب اورانیوم تحت تاثیر پی.اچ (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، غلظت محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار رزین ۲/۵ گرم در دمای اتاق) سمت چپ: تغییرات درصد جذب اورانیوم تحت تاثیر زمان تماس، (پی.اچ محلول ۲، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، غلظت محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار رزین ۲/۵ گرم در دمای اتاق)



۳-۳- تاثیر دمای در فرایند جذب اورانیوم توسط رزینهای سنتز شده

این آزمایش در پی.اچ ۲ و زمان تماس ۵۰ دقیقه، در دماهای مختلف شامل ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. شکل (۲)، نمودار مربوط به درصد جذب اورانیوم را تحت تاثیر دما، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۲۵ درجه به ۵۵ درجه سانتی‌گراد، راندمان جذب از ۸۰ درصد به حدود ۹۸ درصد می‌رسد. این نتایج نشان می‌دهد که فرایند گرماگیر بوده و در دماهای بالا، بهتر انجام می‌شود.

۳-۴- تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

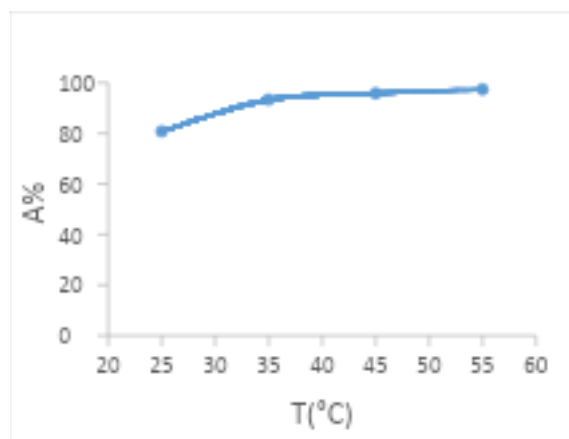
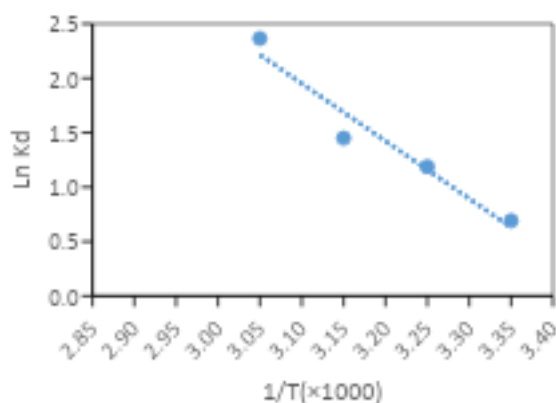
پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر آنتالپی ΔH° (kJ/mol)، تغییر آنتروپی ΔS° (kJ/mol K) و تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برای جذب اورانیوم بر روی جاذب از نمودار خطی $\ln K_d$ بر حسب $(1/T)$ تعیین می‌شوند که با استفاده از معادله‌های (۲)، (۳) و (۴) به دست می‌آیند.

$$(2) \quad \Delta G^\circ = RT \ln(K_d)$$

$$(3) \quad \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$(4) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

در معادلات بالا، K_d ضریب توزیع، R ثابت جهانی گاز (8.314 J/mol K) و T دما بر حسب کلوین است. نمودار خطی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ برای جذب اورانیوم روی جاذب، در شکل (۲) نشان داده شده‌است و پارامترهای ترمودینامیکی تعیین شده، در جدول (۱) آمده است.



شکل (۲) سمت راست: تغییرات درصد جذب اورانیوم بر حسب دما (پی.اچ محلول ۲، زمان تماس ۵۰ دقیقه، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، غلظت محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار رزین ۱ گرم) و سمت چپ: تغییرات ضریب توزیع بر حسب دما برای جذب اورانیوم روی جاذب



جدول (۱): پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم روی جاذب

T (°K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/(mol K))	ΔG° (kJ/mol)
۱۵/۲۹۸	۴۵/۴۵	۲۷/۱۵۳	۲۴/۰-
۱۵/۳۰۸			۷۸/۱-
۱۵/۳۱۸			۳۱/۳-
۱۵/۳۲۸			۸۴/۴-

مقدار مثبت ΔH° برای جذب اورانیوم، نشان می‌دهد که فرآیند جذب بر روی رزین سنتز شده یک فرآیند گرماگیر است. مقدار مثبت آنتالپی، با این واقعیت که فرآیند جذب اورانیوم، بر روی جاذب با افزایش دما بهتر صورت می‌گیرد، مطابقت دارد. ΔS° مثبت نشان می‌دهد که فرآیند جذب، همراه با افزایش آنتروپی است. مقادیر منفی ΔG° نشان‌دهنده فرآیند خودبه‌خودی جذب اورانیوم، در شرایط اعمال شده‌است. کاهش مقدار ΔG° با افزایش دمای محلول، نشان‌دهنده افزایش جذب اورانیوم با افزایش دما است.

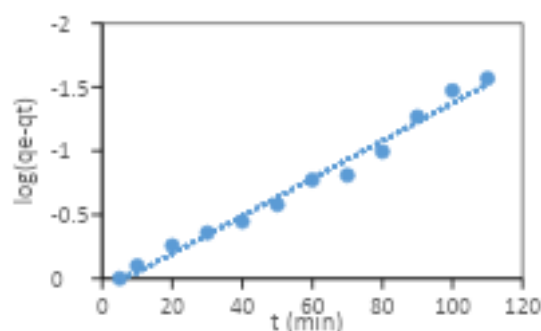
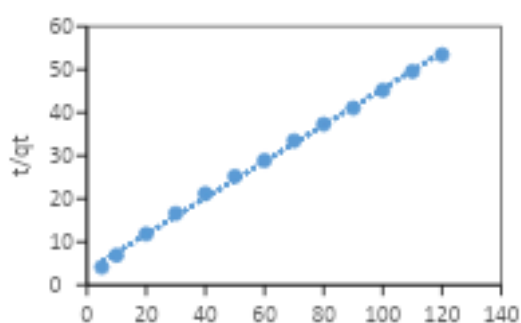
۳-۵- تعیین سینتیک جذب

برای تعیین سینتیک جذب اورانیوم روی جاذب، داده‌های تجربی سینتیک با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول (رابطه ۵) و شبه مرتبه دوم (رابطه ۶) شبیه‌سازی شدند.

$$(5) \quad \log \log (q_e - q_t) = \log \log (q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

$$(6) \quad \frac{t}{q} = \frac{1}{K^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در معادله (۵)، K_1 (1/min) نشان دهنده ثابت نرخ جذب شبه مرتبه اول، q (mg/g) ظرفیت جذب اورانیوم در حالت تعادل، t (min) و q_t (mg/g) مقدار اورانیوم جذب شده در زمان t است. K_1 را می‌توان با رسم نمودار $\log (q_e - q_t)$ بر حسب t به دست آورد. در معادله (۶)، K_2 ثابت نرخ جذب شبه مرتبه دوم بر حسب (g/mg.min) است. K_2 را می‌توان از شیب نمودار t/q_t بر حسب t تعیین کرد.





شکل (۳) نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول (سمت راست) و شبه مرتبه دوم (سمت چپ)

مقادیر پارامتر مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که در جدول نشان داده شده است، به نظر می‌رسد ضریب همبستگی رگرسیونی (R^2) برای شبه مرتبه اول کمتر است و $q_{e,cal}$ (ظرفیت جذب تعادل محاسباتی) تطابق خوبی با $q_{e,exp}$ (ظرفیت جذب تعادل تجربی) ندارد. از سوی دیگر، با محاسبه q_e برای مدل شبه مرتبه دوم، مقدار ضریب همبستگی رگرسیون برابر با ۰/۹۹۸۷ است و $q_{e,cal}$ تطابق خوبی با $q_{e,exp}$ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، جذب اورانیوم توسط جاذب، از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و مرحله محدودکننده سرعت در فرآیند، جذب شیمیایی می‌باشد.

جدول (۲): مقادیر پارامترهای سینتیک جذب اورانیوم روی جاذب

مدل شبه مرتبه اول				مدل شبه مرتبه دوم		
k_1 (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
۰/۳۳۶	۲۳/۱	۹۸۴۷/۰	۲۸/۲	۰/۵۳۴۸	۳۲/۲	۹۹۸۷/۰



شکل (۴) رزین‌های مغناطیسی آنیونی قوی سنتز شده

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که جذب اورانیوم توسط رزین‌های مغناطیسی آنیونی قوی سنتز شده، در پی‌اچ ۲، و زمان تماس ۵۰ دقیقه، راندمانی حدود ۹۸ درصد دارد. فرآیند جذب سریع بوده و از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین مطالعات ترمودینامیک نشان داد که فرآیند جذب خود به خودی بوده و در دماهای بالاتر بهتر انجام می‌شود.



۵-مراجع:

۱. Riegel, M. and V. Schlitt, Sorption dynamics of uranium onto anion exchangers. *Water*, ۲۰۱۷. ۹(۴): p. ۲۶۸.
۲. Mergen, M.R., et al., Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use. *Water research*, ۲۰۰۸. ۴۲(۸-۹): p. ۱۹۷۷-۱۹۸۸.
۳. Atia, A.A., A.M. Donia, and A.M. Yousif, Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality. *Separation and Purification Technology*, ۲۰۰۸. ۶۱(۳): p. ۳۴۸-۳۵۷.
۴. de Oliveira Reis, M., R.G. de Sousa, and A.d.S.M. Batista, Synthesis and characterization of poly (styrene-co-divinylbenzene) and nanomagnetite structures. *MethodsX*, ۲۰۲۲. ۹: p. ۱۰۱۷۶۴.



بررسی اثر غلظت اولیه اورانیوم و مقدار جاذب بر روی فرآیند جذب اورانیوم با رزین مغناطیسی تبادل آنیونی قوی سنتز شده و بررسی فرایند واجذب (کد مقاله : ۱۳۴۸)

سرخندان هریس، بهاره^۱ - رحیمی، رحمت اله^۱ - صابریان، کمال^۲ - سیدکللال، حسین^۲ - غمخواری، عالییه^۲

۱- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی، صندوق پستی ۱۶۸۴۶

۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

چکیده

در تحقیق حاضر، رزین‌های مغناطیسی آنیونی قوی سنتز شده، برای جذب اورانیوم از محلول آبکی مورد استفاده قرار گرفتند و تاثیر عوامل غلظت اولیه اورانیوم و مقدار جاذب بر روی فرآیند جذب بررسی شد. با افزایش غلظت اولیه اورانیوم، راندمان جذب کاهش شدیدی داشته و از ۹۸ درصد در محلولی با غلظت ppm ۵۰، به ۳۵ درصد در محلولی با غلظت ppm ۹۰۰، می‌رسد. اما با افزایش غلظت اولیه اورانیوم، ظرفیت جذب ابتدا افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ گرم به ۰/۰۸ گرم، راندمان جذب از ۱۰ درصد به ۳۰ درصد افزایش می‌یابد و با افزایش این مقدار به ۱ گرم، راندمان جذب به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد. بالاترین راندمان جذب ۹۸ درصد و بیشترین ظرفیت جذب، حدود ۷۰ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. همچنین واجذب اورانیوم از روی رزین‌ها با انواع مختلفی از محلول‌ها بررسی شد که اسید نیتریک یک مولار، با واجذب حدود ۸۰ درصد، به عنوان بهترین محلول انتخاب شد.

کلمات کلیدی: اورانیوم، رزین تبادل آنیونی قوی، مغناطیسی

Investigating the effect of the initial concentration of uranium and the amount of adsorbent on the process of uranium adsorption with the synthesized strong anion exchange magnetic resin and investigating the desorption process

Sokhandan-Heris Bahareh^۱, Rahimi Rahmatollah^۱, Saberyan Kamal^۲, Sidkalal Hossein^۲, Ghamkhari Aliye^۲

۱. Iran University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, P.O. Box: ۱۶۸۴۶

۲. Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

Abstract

In this research, strong anionic magnetic resins were used to absorb uranium from an aqueous solution and the effect of initial concentration and amount of adsorbent on the absorption process was investigated. The highest absorption efficiency was calculated about ۹۸% and maximum absorption capacity was ۷۰ mg/g. Also, the desorption of uranium from the resins was investigated with different types of solutions, and one molar nitric acid was selected as the best solution with a desorption of about ۸۰%.

Key words: Uranium, Strong anion exchange resin, Magnetic



۱-مقدمه

روشهای مختلفی برای جداسازی یونها از محلولهای فروشویی و یا پسابها وجود دارد. ترسیب، استخراج مایع-مایع، فرآیندهای تبادل یونی و استخراج فاز جامد از تکنیک‌های معمول میباشند. از میان روشهای ذکر شده فرآیندهای تبادل یونی به ویژه اگر رزین مورد استفاده مغناطیسی نیز شده باشد (رزین مغناطیسی)، از مهمترین فرآیندهای جذب و جداسازی یونها از محیطهای آبی می باشد [۱]. "جداسازی شیمیایی همراه شده با خاصیت مغناطیسی"^{۹۴} تحت عنوان روش جدیدی با نام مکس^{۹۵} شناخته میشود که میتواند به عنوان یک روش موثر و جایگزین مناسبی برای روشهای قدیمی باشد. به جهت ارزانی و سهولت سنتز غالباً از میکرو یا نانوذرات مگنتیت^{۹۶} به صورت تنها یا عاملدار شده و یا در نقش هسته در جاذبهای هسته-پوسته (همانند رزینهای مغناطیسی) استفاده میگردد [۲]. مزیت رزینهای مغناطیسی این است که میتوان آنها را به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از محیط جدا کرد [۳].

در تحقیق حاضر پس از سنتز یک رزین مغناطیسی تبادل آنیونی قوی، از آن به عنوان جاذب اورانیوم استفاده گردید و تاثیر عوامل غلظت اولیه اورانیوم و مقدار جاذب، در فرایند جذب بررسی شد. همچنین واجذب اورانیوم از رزین‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش کار

۲-۱-مواد

نیتрат اورانیوم، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، استایرن، دی‌وینیل بنزن، بنزوئیل پرکساید، سولفات آهن دو ظرفیتی هفت آبه، سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی دوازده آبه، آمونیاک، پلی‌وینیل الکل، کلروسولفونیک اسید، متانول و تری متیل آمین از شرکت مرک تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-روش انجام آزمایشات

رزینهای مغناطیسی آنیونی قوی، طی سه مرحله سنتز شده و برای انجام آزمایشات جذب مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله اول، ذرات کوپلیمر استایرن-دیوینیلبنزن توسط روش پلیمریزاسیون سوسپانسیون تهیه و با افزودن نانوذرات مگنتیت سنتز شده (با سولفات آهن دو ظرفیتی و سولفات آمونیوم آهن سه ظرفیتی)، حاوی خاصیت مغناطیسی شدند. ذرات حاصل در مرحله دوم با انجام فرایند کلرومتیلاسیون با کلروسولفونیک اسید و متانول و به دنبال آن فرآیند آمیناسیون با تری‌متیل آمین، به رزینهای مغناطیسی آنیونی قوی تبدیل شدند [۴]. به منظور انجام آزمایشات مقداری از رزین‌ها، در ۵۰ میلی‌لیتر محلول اورانیوم با غلظت مشخص، ریخته شد. پی‌اچ نمونه‌ها توسط محلول اسید سولفوریک به ۲ رسانده شد؛ ارن‌ها روی شیکر قرار گرفته و با سرعت

^{۹۴} Magnetically Assisted Chemical Separation(MACS)

^{۹۵} MACS

^{۹۶} MNPs



۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵۰ دقیقه همزنی شدند. بعد از گذشت زمان لازم، از هر یک از ارلن‌ها نمونه‌گیری انجام شد و عیار اورانیوم توسط روش طیفسنجی انتشار اتمی پلاسماي جفت شده القایی تعیین گردید.

۳- نتایج

۳-۱- تاثیر غلظت اولیه محلول در فرآیند جذب

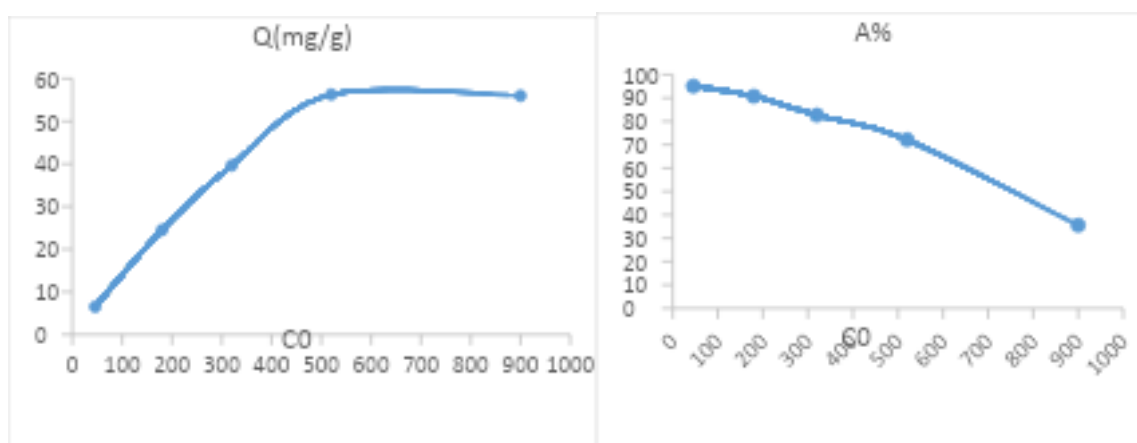
غلظت اولیه محلول از عوامل موثر در فرایند جذب است. در این آزمایش با ثابت بودن بقیه عوامل، محلول‌ها با غلظت‌های مختلف (۵۰، ۲۰۰، ۳۵۰، ۵۵۰، ۹۰۰ ppm) مورد بررسی قرار گرفتند. شکل (۱)، نمودار مربوط به درصد جذب اورانیوم و ظرفیت رزین‌ها را تحت تاثیر غلظت اولیه اورانیوم، نشان می‌دهد. راندمان جذب طبق رابطه (۱) و ظرفیت رزین‌ها طبق رابطه (۲) محاسبه شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه اورانیوم، راندمان جذب کاهش شدیدی داشته و از ۹۸ درصد در محلولی با غلظت ۵۰ ppm، به ۳۵ درصد در محلولی با غلظت ۹۰۰ ppm می‌رسد. اما با افزایش غلظت اولیه اورانیوم، ظرفیت جذب ابتدا افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود. این افزایش در ظرفیت جذب را می‌توان به عدم اشباع مکان‌های فعال رزین برای جذب اورانیوم، در غلظت‌های پایین اورانیوم نسبت داد.

$$(1) A(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

(2)

$$Q = C_0 - C_e \times \frac{V}{m}$$

در رابطه (۱)، A درصد جذب اورانیوم روی رزین، C غلظت اولیه محلول و eC غلظت محلول بعد از فرایند جذب است. در رابطه (۲)، Q ظرفیت جذب رزین‌ها (میلی گرم بر گرم)، C غلظت اولیه محلول، eC غلظت محلول بعد از فرایند جذب، V حجم محلول (لیتر) و m مقدار رزین استفاده شده برای جذب (گرم) است.

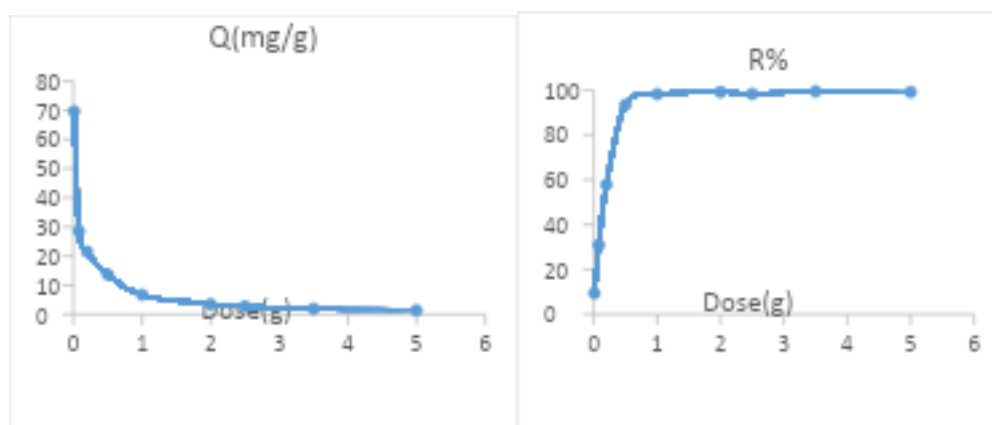


شکل (۱) نمودار سمت راست تغییرات درصد جذب اورانیوم در غلظت‌های مختلف و سمت چپ ظرفیت جذب رزین‌ها (پی.اچ. ۲، زمان تماس ۵۰ دقیقه، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، مقدار رزین ۲/۵ گرم)



۳-۲- تاثیر مقدار جاذب در فرایند جذب

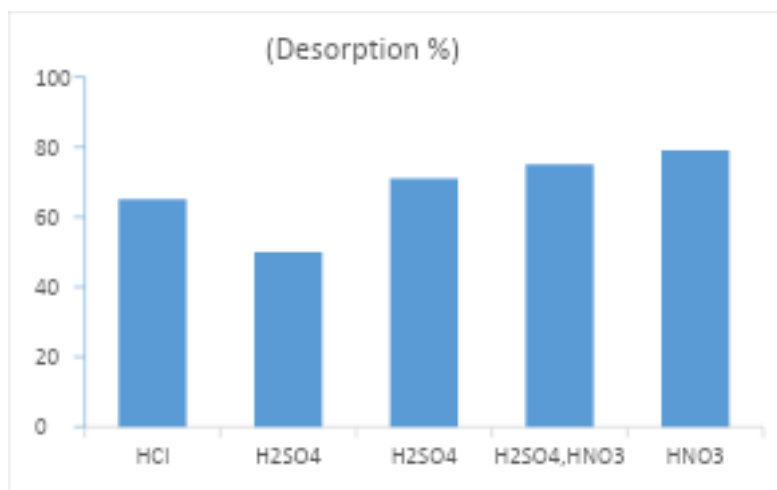
برای انجام این واکنش، با ثابت بودن بقیه عوامل، وزن‌های مختلفی از رزین‌ها شامل (۵، ۳/۵، ۲/۵، ۲، ۱، ۰/۵، ۰/۲، ۰/۰۸، ۰/۰۱) گرم، در مقدار مشخصی محلول ریخته شد. شکل (۲)، نمودار مربوط به درصد جذب اورانیوم و ظرفیت رزین‌ها را تحت تاثیر مقدار جاذب، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ گرم به ۰/۰۸ گرم، راندمان جذب از ۱۰ درصد به ۳۰ درصد افزایش می‌یابد و با افزایش این مقدار به ۱ گرم، راندمان جذب به ۹۸ درصد افزایش می‌یابد. افزایش مشاهده شده در راندمان جذب را می‌توان به افزایش سطح تماس و مکان‌های فعال رزین برای جذب اورانیوم، نسبت داد. بنابراین مقدار بهینه رزین، ۱ گرم در نظر گرفته شد. در نمودار ظرفیت رزین‌ها، مشاهده می‌شود که افزایش مقدار جاذب با ظرفیت رزین‌ها رابطه عکس دارد؛ یعنی افزایش مقدار جاذب، میزان جذب اورانیوم در واحد وزن جاذب، کاهش می‌یابد؛ زیرا در غلظت ثابت، افزایش جاذب منجر به ایجاد مکان‌های غیر اشباع بیشتر می‌شود که می‌تواند دلیل کاهش جذب اورانیوم در واحد وزن باشد.



شکل (۲) سمت راست نمودار مربوط به درصد جذب اورانیوم و سمت چپ نمودار مربوط به ظرفیت رزین‌ها (پی.اچ. ۲، زمان تماس ۵۰ دقیقه، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر، غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)

۳-۳- واجذب اورانیوم از رزین‌ها

یکی از مهم‌ترین ویژگی رزین‌ها، قابلیت بازسازی آن‌ها توسط فرایندهای واجذب است که استفاده مجدد از آن‌ها را برای چندین بار ممکن می‌سازد. آزمایشات واجذب به همین منظور و با انواع مختلفی از محلول‌ها انجام شد. برای انجام این آزمایش، ابتدا تست جذب در شرایط بهینه که تاکنون به دست آمده است، انجام شد و سپس آزمایش واجذب با رزین‌های حاوی اورانیوم انجام گردید. نمودار زیر درصد واجذب اورانیوم، توسط محلول‌های مختلف را نشان می‌دهد که طی یک دوره واجذب به دست آمده است. اسید نیتریک با واجذب ۸۰ درصد، بهترین عملکرد را نشان داد.



شکل (۳) نمودار واجذب اورانیوم از رزین‌ها

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش راندمان جذب اورانیوم و ظرفیت رزین‌ها تحت تاثیر غلظت اولیه محلول و مقدار جاذب بررسی شد و بالاترین راندمان جذب حدود ۹۸ درصد و بیشترین ظرفیت رزین ۷۰ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. همچنین بعد از انجام تست بهینه، واجذب اورانیوم از رزین‌ها با اسید نیتریک یک مولار انجام شد که طی یک مرحله واجذب، ۸۰ درصد محاسبه شد.

۵- مراجع

۱. Riegel, M. and V. Schlitt, *Sorption dynamics of uranium onto anion exchangers*. Water, ۲۰۱۷. ۹(۴): p. ۲۶۸.
۲. Mergen, M.R., et al., *Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use*. Water research, ۲۰۰۸. ۴۲(۸-۹): p. ۱۹۷۷-۱۹۸۸.
۳. Atia, A.A., A.M. Donia, and A.M. Yousif, *Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality*. Separation and Purification Technology, ۲۰۰۸. ۶۱(۳): p. ۳۴۸-۳۵۷.
۴. de Oliveira Reis, M., R.G. de Sousa, and A.d.S.M. Batista, *Synthesis and characterization of poly (styrene-co-divinylbenzene) and nanomagnetite structures*. MethodsX, ۲۰۲۲. ۹: p. ۱۰۱۷۶۴.



سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت $\alpha\text{-MnO}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ به عنوان جاذب کارآمد ReO_4^-

TeO_4^- / به روش حذفی – کاهشی (کد مقاله: ۱۳۷۵)

پ. ظاهری، ح. آقاییان*، ح. فراتی راد، م. آقازاده

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای - پژوهشگاه علوم و فناوری های هسته‌ای

چکیده:

در تحقیق حاضر، ما از روش رسوب‌گیری برای بارگذاری نانوذرات MnO_2 بر بستر MIL-101(Cr) استفاده کردیم. تصاویر SEM نمونه‌های MIL-101(Cr) و $\alpha\text{-MnO}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ نشان داد که نمونه‌ها دارای مورفولوژی چندوجهی منظم با اندازه‌های مختلف در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر هستند. بعد از بارگذاری ذرات MnO_2 می‌توان مشاهده کرد که این ذرات روی سطح چند وجهی‌ها رشد کردند و دارای اندازه متوسط ۵۰ نانومتر هستند. سپس کامپوزیت‌های تهیه شده به عنوان یک جاذب برای حذف آنیون پرنرنت به عنوان یون آنالوگ پرتکتات از محلول‌های آبی استفاده شد. همچنین اثر غلظت TeO_4^- بر فرآیند جذب و مدل‌های ایزوترم مختلف مورد مطالعه قرار گرفت تا ظرفیت جذبی جاذب و همچنین مکانیسم جذب مشخص گردد.

Synthesis and characterization of $\alpha\text{-MnO}_2\text{@MIL-101(Cr)}$ nanocomposite as an efficient adsorbent of $\text{ReO}_4^-/\text{TeO}_4^-$ by elimination-reduction method

P. Zaheri, H. Aghayan*, H. Forati rad, M. Aghazadeh

Nuclear Fuel Cycle Research Institute - Research Institute of Nuclear Sciences and Technologies

Abstract:

In the present study, we used the precipitation method to load MnO_2 nanoparticles on MIL-101(Cr) substrate. SEM images of MIL-101(Cr) and $\text{MIL-101(Cr)}/\alpha\text{-MnO}_2$ samples showed that the samples had regular polyhedral morphology with different sizes in the range of ۲۰۰-۳۰۰ nm. After loading MnO_2 particles, it can be observed that these particles grew on the surface of the polyhedrals and have an average size of ۵۰ nm. Then, the prepared composites were used as an adsorbent to remove perrhenate anion as an analog ion of pertactate from aqueous solutions. Also, the effect of TeO_4^- concentration on the adsorption process and different isotherm models were studied to determine the adsorption capacity of the adsorbent as well as the adsorption mechanism.

Key words: MOF, Removal, technetium, waste



۱- مقدمه:

پسماندهای پرتوزا به دلیل پیشرفت مداوم فناوری هسته‌ای و گسترش حوزه کاربردهای مهندسی هسته‌ای به عنوان یکی از مهمترین مسائل زیست محیطی به حساب می‌آید. یکی از مهمترین هسته‌های پرتوزای خطرناک تکنسیم-۹۹ است که بیشتر در طی شکافت اورانیوم-۲۳۵ ایجاد می‌شود و در طول چرخه سوخت، به ویژه در مرحله فراوری مجدد سوخت مصرف شده، آزاد می‌شود [۱]. TeO_4^{2-} شکل اصلی Tc^{7+} ، غیرکمپلکس است که دارای حلالیت و تحرک پذیری بالادر آب (۱۱.۳ مول در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد) است که در نتیجه آن انتقال این یون به سطح و آلودگی آب‌های زیرزمینی را آسان می‌کند. با توجه به نیمه عمر طولانی آن (2.13×10^5 سال) و مهاجرت قوی، حذف موثر TeO_4^{2-} از پسماندهای هسته‌ای بسیار مهم است. [۱]

تاکنون روش‌ها و تکنیک‌های متفاوتی برای تصفیه سیستم‌های آبی آلوده به TeO_4^{2-} استفاده شده است. استخراج حلالی، کاهش الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، کاهش بیولوژیکی و جذب، از جمله تکنیک‌هایی هستند که توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲]. پرکاربردترین روش جذب سطحی است که گزینش پذیری استثنایی، سینتیک سریع و ظرفیت جذب بالا را ارائه می‌کند. رزین‌های تبادل آنیونی سرعت جذب آهسته‌ای دارند، در حالی که جاذب‌های معدنی گزینش پذیری و ظرفیت جذب پایین‌تری به ویژه در شرایط شوری بالا نشان دادند. بنابراین، یافتن جاذب‌های جدیدی که می‌توانند به سرعت و به طور موثر TeO_4^{2-} را حذف کنند، ضروری خواهد بود.

در دهه‌های اخیر، موادی موسوم به چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) به عنوان یک ماده کامپوزیتی پرکاربرد در زمینه‌های مختلف ظهور پیدا کرده‌اند. شایان ذکر است که تحقیقات گسترده‌ای نیز توسط دانشمندان با هدف استفاده از ترکیبات MOFs در تصفیه پسماندهای هسته‌ای حاوی TeO_4^{2-} انجام شده است [۳-۴]. از جمله این ترکیبات $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ ، به عنوان یک MOF با اندازه منافذ و سطح لانگمویر بالا به دلیل پایداری و ساختار متخلخل خود توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. این ویژگی برجسته برای تسهیل نقل و انتقال یون‌ها و اجازه ورود گروه‌های عاملی به منافذ کافی است [۵-۶]. بنابراین می‌توان با عامل دار کردن سطوح این ترکیب و ایجاد برهمکنش‌های شیمیایی کارایی جذب را بالا برد.

روش دیگری که می‌تواند برای کاربرد حذف یون موثر باشد، بارگذاری نانومواد با خواص کاهشی مانند اکسید فلز در داخل حفره‌ها یا سطوح MOF است. ترکیبات اکسید فلزی با قدرت کاهندگی بالا می‌توانند با کاهش Tc^{7+} به Tc^{4+} به صورت دی‌اکسید تکنسیم و در نهایت رسوب آن در بستر MOF باعث جذب تکنسیم شوند. در این راستا، مکانیسم جذب حذفی-کاهشی نامیده می‌شود در تحقیق حاضر، ما از روش رسوب‌گیری برای بارگذاری نانوذرات MnO_2 بر بستر $\text{MIL}-101(\text{Cr})$ استفاده کردیم. کامپوزیت‌های تهیه شده به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف تکنسیم-۹۹ از محلول‌های آبی استفاده شد. سپس اثر غلظت TeO_4^{2-} بر فرآیند جذب و مدل‌های ایزوترم مختلف مورد مطالعه قرار گرفت تا ظرفیت جذبی جاذب و همچنین مکانیسم جذب مشخص گردد. لازم به ذکر است تمامی آزمایشات جذب با نمک آمونیوم پرنات به جای پرتکنات استفاده شده است، چرا که رفتار شیمیایی پرنات کاملاً مشابه پرتکنات است و مخاطرات مربوط به آلودگی به مواد پرتوزا نیز ندارد.

۲- روش کار:

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات:

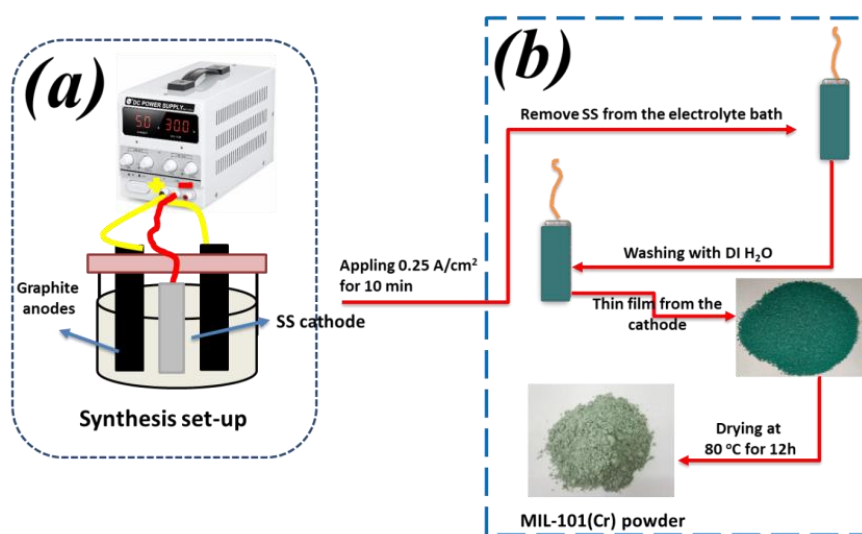
تمامی مواد مورد استفاده از خلوص بالایی برخوردار بودند. $1,4\text{-Benzenedicarboxylic acid}$ ، $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، NaNO_3 از شرکت Merck خریداری شد. شناسایی نمونه‌ها با تکنیک‌های مرسوم مختلف انجام شد. داده‌های پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیپس X-pert و از تابش $\text{CuK}\alpha$ به دست آمد. تصاویر SEM توسط دستگاه Philips XL-۳۰۰ ضبط شد. غلظت یونهای موجود در محلول نیز با استفاده از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مدل Varian vista-PRO ارائه شد.



۲-۲- سنتز نمونه‌های MIL-۱۰۱ (Cr) و α -MnO₂/MIL-۱۰۱ (Cr)

برای سنتز MIL-۱۰۱ (Cr)، از روش الکتروسنتز کاتدی غیرمستقیم استفاده شده است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در این روش، سلول الکتروشیمیایی شامل کاتد فولاد ضد زنگ ($SA=10\text{ cm}^2$) و آند گرافیتی ($SA=10\text{ cm}^2$) است. حمام الکتrolیت نیز از ۰.۳ گرم BDC، ۰.۲ گرم $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و ۰.۲ گرم NaNO_3 حل شده در ۱ لیتر آب دوبار تقطیر تشکیل شده است. سنتز $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ با اعمال چگالی جریان 25 mA/cm^2 به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. همچنین دمای سنتز و pH به ترتیب 25°C و ۶.۵ بود. پس از الکتروسنتز، فیلم سبز تشکیل شده بر روی کاتد فولاد ضد زنگ از سطح فولاد خارج و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت [۷].

برای سنتز نمونه α -MnO₂/MIL-۱۰۱ (Cr) نیز در ابتدا، ۰.۱۸۴۳ گرم $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و ۰.۵ گرم MIL-۱۰۱ (Cr) تحت هم زدن به آب دیونیزه شده (۱۰ میلی لیتر) اضافه شدند. سپس، ۰.۱۱۵ گرم KMnO_4 به طور جداگانه در آب دیونیزه (۱۰ میلی لیتر) حل شد. پس از هم زدن محلول اول به مدت ۳۰ دقیقه، محلول KMnO_4 به دست آمده به صورت قطره‌ای به مخلوط اول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق نگهداری شد. سپس مخلوط به دست آمده در یک اتوکلاو ضد زنگ با پوشش تفلون در آن تا دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد گرم و به مدت ۸ ساعت نگهداری شد. پس از خنک شدن طبیعی آن، مخلوط فیلتر و چندین بار با آب دیونیزه شسته شد و سپس در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در طول شب خشک شد. در نهایت، نمونه α -MnO₂/MIL-۱۰۱ (Cr) با بارگیری منگنز محاسبه شده ۲۰ درصد وزنی به دست آمد.



شکل ۱: سنتز MIL-۱۰۱ (Cr) با روش الکتروشیمیایی

۲-۳- آزمایشات جذب:

مطالعه جذب با تعلیق ۰.۰۵ گرم نمونه جامد در ۲۰ میلی لیتر محلول یون فلزی در غلظت و زمان تماس مورد نظر انجام شد. سپس محلول را به ظرف پلی اتیلن منتقل کرده و در شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت به هم می زنند. pH محلول فوق نیز با استفاده از محلول اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم ۰.۱ مولار



تنظیم شد و در پایان هر آزمایش، نمونه‌ها صاف و مقدار یون Tc موجود در محلول، قبل و بعد از هر آزمایش توسط دستگاه (ICP-OES) اندازه‌گیری، سپس درصد جذب و ظرفیت جذب مطابق فرمول زیر محاسبه شد.

$$p = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100\% \quad \text{درصد جذب}$$

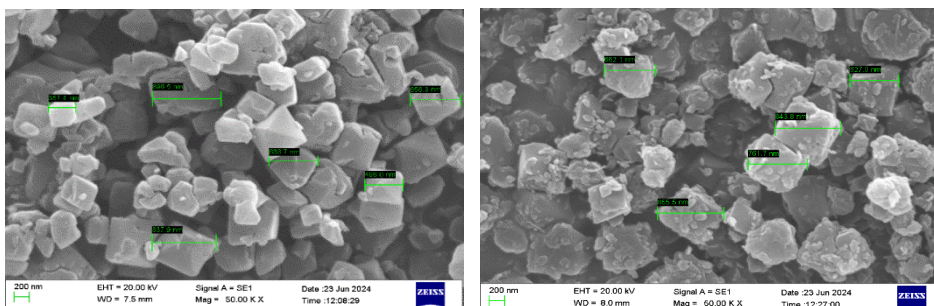
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad \text{ظرفیت جذب}$$

در این فرمول C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی یون‌های فلزی هستند، V حجم محلول اولیه (ml) و M جرم نمونه بر حسب گرم است.

۳- بحث و نتیجه‌گیری:

۳-۱- شناسایی نمونه‌ها:

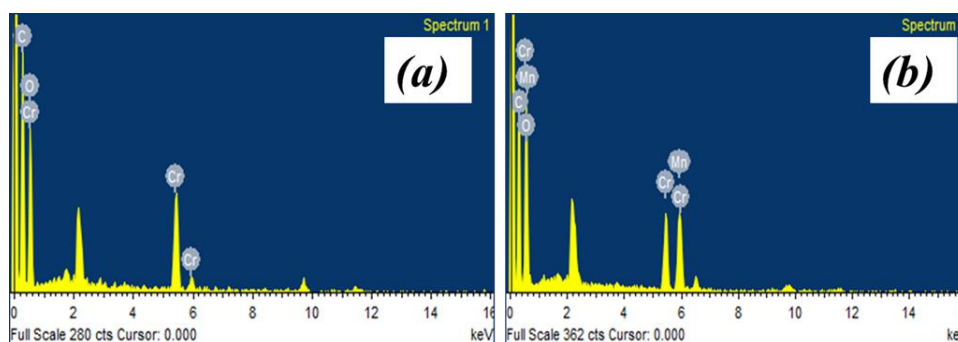
تصاویر مورفولوژیکی نمونه‌های $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ و $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، نمونه $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ دارای مورفولوژی چندوجهی منظم با اندازه‌های مختلف است. چند



وجهی‌های $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر هستند. بعد از بارگزاری ذرات MnO_2 می‌توان مشاهده کرد که این ذرات روی سطح چند وجهی‌ها رشد کردند و دارای اندازه متوسط ۵۰ نانومتر هستند.

شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های خالص $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ و $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MIL-101}(\text{Cr})$

نمودارهای EDAX نمونه‌های $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ و $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ در شکل ۳ نشان داده شده است. داده‌های EDAX وجود کروم (۴.۵۱ درصد)، O (۳۶.۳۱ درصد) و C (۵۹.۱۸ درصد) را نشان می‌دهد. عناصر موجود در ترکیب نمونه $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ پس از تثبیت MnO_2 ، حضور ۴.۰۴ درصد عنصر منگنز را به وضوح در ترکیب نشان می‌دهد.



شکل ۳. تجزیه و تحلیل EDAX (a) نمونه خالص $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ و (b) $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MIL-101}(\text{Cr})$

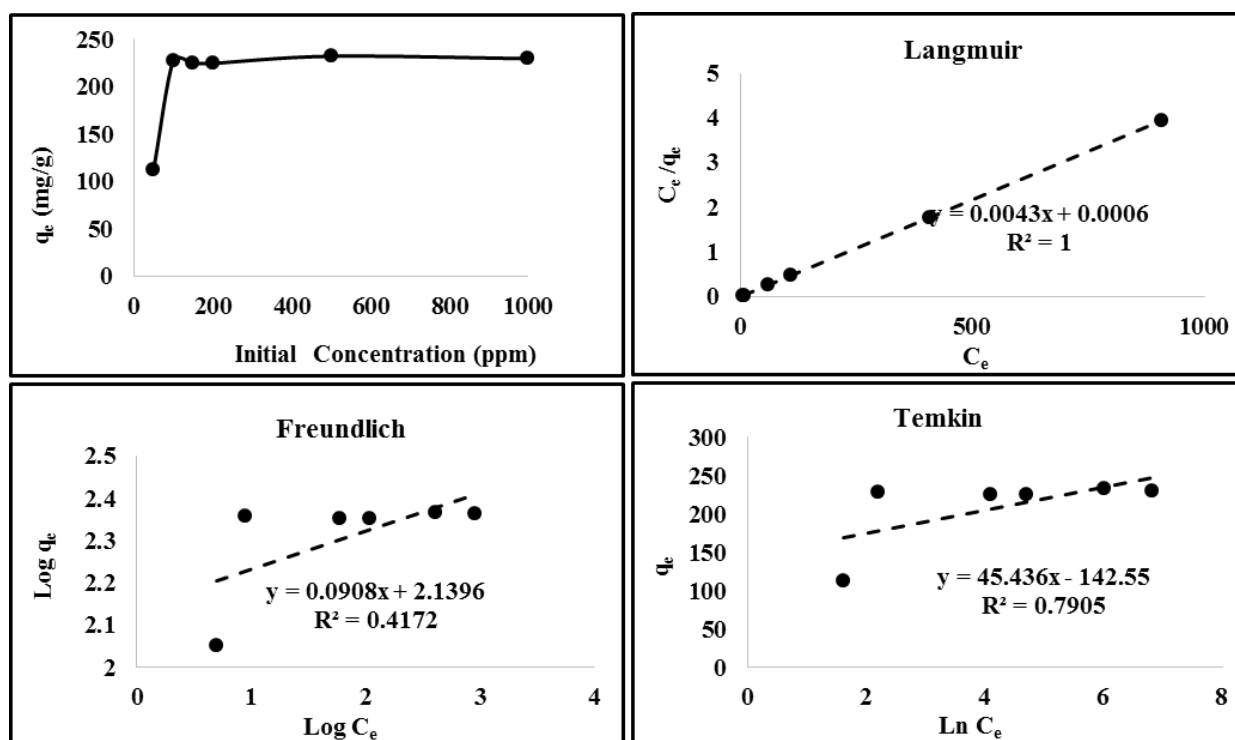
۳-۲- بررسی اثر غلظت و ایزوترم‌های جذبی:

برای به دست آوردن حداکثر ظرفیت جذبی جاذب، انواع ایزوترم‌های جذب بررسی شدند [۵۴]. به طور معمول سه مدل ایزوترمی جذبی شامل لانگمویر، فروندلیچ و ایزوترم تمکین برای توصیف رفتارهای جذبی استفاده می‌شوند. برای این منظور آزمایشات جذب با ۰/۰۱ گرم جاذب در $\text{pH} \sim 7$ ، زمان = ۶۰ دقیقه، دمای = ۲۵ درجه سانتی گراد و در غلظت‌های مختلف (۵۰-۱۰۰۰ ppm) انجام شد. همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد تا به غلظت ۲۰۰ ppm برسد، سپس با افزایش غلظت، ظرفیت جذب ثابت می‌ماند. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، مقادیر R^2 بالاتر نشان می‌دهد که مدل لانگمویر نسبت به سایر مدل‌های ایزوترم [۶۳] تطابق بیشتری بین حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده و ظرفیت‌های تجربی دارد. مدل لانگمویر فرض می‌کند که فرآیند جذب از طریق



Model	Linear Form of Equation	Parameters (units)	
Lungmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k_L} + \frac{1}{q_m} C_e$	$q_m (mg \cdot g^{-1})$	۲۳۲
		$k_L (L \cdot mg^{-1})$	۷.۱۸
		R^2	۱
Freundlich	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$	n	۱۱.۰۱
		$k_F (mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg)^{1/n}$	۱۳۶.۴۲
		R^2	۰.۴۲
Temkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e$	$b (J \cdot mol^{-1})$	۵۴.۵
		$k_T (L \cdot g^{-1})$	۰.۰۴
		R^2	۰.۷۹

جذب تک لایه روی سطح جاذب‌ها اتفاق می‌افتد. ظرفیت جذبی محاسبه شده برای ReO_4^- با این روش در حدود mg/g ۲۳۲ می‌باشد.



شکل ۴: بررسی اثر غلظت بر میزان جذب و ایزوترم‌های جذبی
جدول ۲: انواع ایزوترم‌ها و محاسبه پارامترهای آن برای جذب تکنسیم توسط $\alpha-MnO_2/MIL-101(Cr)$



۴- مراجع:

- [۱] Wang J, Xu B (۲۰۲۳) Removal of radionuclide ^{99}Tc from aqueous solution by various adsorbents: a review. *Journal of Environmental Radioactivity* ۲۷۰:۱۰۷۲۶۷
- [۲] Shimojo K, Suzuki H, Yokoyama K, Yaita T, Ikeda-Ohno A (۲۰۲۰) Solvent Extraction of Technetium(VII) and Rhenium(VII) Using a Hexaoctylnitrilotriacetamide Extractant. *Analytical Sciences* ۳۶:۱۴۳۵-۱۴۳۷. <https://doi.org/10.2116/analsci.20C014>
- [۳] Jin K, Lee B, Park J (۲۰۲۱) Metal-organic frameworks as a versatile platform for radionuclide management. *Coordination chemistry reviews* ۴۲۷:۲۱۳۴۷۳
- [۴] Banerjee D, Xu W, Nie Z, Johnson LE, Coghlan C, Sushko ML, Kim D, Schweiger MJ, Kruger AA, Doonan CJ (۲۰۱۶) Zirconium-based metal-organic framework for removal of perhenate from water. *Inorganic Chemistry* ۵۵:۸۲۴۱-۸۲۴۳
- [۵] Cai Y, Feng J, Tan X, Wang X, Lv Z, Chen W, Fang M, Liu H, Wang X (۲۰۲۱) Efficient capture of ReO_4^- on magnetic amine-functionalized MIL-۱۰۱(Cr): Revealing from selectivity to mechanism. *Science of The Total Environment* ۷۷۱:۱۴۴۸۴۰. ۲۰۲۰, ۱۴۴۸۴۰
- [۶] Li D, Shustova NB, Martin CR, Taylor-Pashow K, Seaman JC, Kaplan DI, Amoroso JW, Chernikov (۲۰۲۰) Anion-exchanged and quaternary ammonium functionalized MIL-۱۰۱-Cr metal-organic framework (MOF) for $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ sequestration from groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity* ۲۲۲:۱۰۶۳۷۲. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106372>
- [۷] S. Salehi, M.H. Ehsani, M. Aghazadeh, A. Badiei, M.R. Ganjali, Electrodeposition of binderless Ni, Zn-MOF on porous nickel substrate for high-efficiency supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry* ۳۱۶ (۲۰۲۲) ۱۲۳۵۴۹.



ارزیابی تولید رادیونوکلید Sr^{85} در راکتور تحقیقاتی تهران به منظور بکارگیری به عنوان

ردیاب در اندازه گیری رادیونوکلید Sr^{90} (کد مقاله : ۱۳۷۶)

سارا وثوقی^۱، نفیسه سالک^{۲*}، رضا داورخواه^۲، محسن محرابی^۱

^۱. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

^۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

اندازه گیری مستقیم Sr^{90} به دلیل طیف بتای خاص آن و نداشتن پرتو گاما، با چالش‌های فنی مواجه است. در این مطالعه، تولید رادیونوکلید Sr^{85} در راکتور تحقیقاتی تهران، با استفاده از تابش نوترونی استرانسیوم طبیعی و حل معادلات دیفرانسیل واپاشی (معادلات بتمن) در نرم‌افزار MATLAB، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که Sr^{85} با اکتیویته ۹/۷۹۲ کیلو بکرل تولید می‌شود که به عنوان ردیابی ایده‌آل برای تعیین بازده شیمیایی جداسازی Sr^{90} بدون تداخل در آشکارسازی پرتوهای بتای آن، کاربرد دارد. این پژوهش گامی مؤثر در بهینه‌سازی مدیریت پسماندهای رادیواکتیو و ارتقای دقت اندازه‌گیری‌های زیست‌محیطی و هسته‌ای محسوب می‌شود.

کلمات کلیدی: اندازه‌گیری، استرانسیوم-۹۰، استرانسیوم-۸۵، پرتو دهی، MATLAB

Production evaluation of Sr^{85} Radionuclide in the Tehran Research Reactor as a tracer in the Sr^{90} Determination.

Sara Vosoughi^۱, Nafise Salek^{۲*}, Reza Davarkhah^۲, Mohsen Mehrabi^۱

^۳- Radiation application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Ira

^۴- Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

Abstract:

The direct measurement of ^{90}Sr faces technical challenges due to its unique beta spectrum and the absence of gamma radiation. In this study, the production of the ^{85}Sr radionuclide was investigated using neutron irradiation of natural strontium in the Tehran Research Reactor, coupled with solving the Bateman decay differential equations in MATLAB. The results demonstrated that ^{85}Sr is produced with an activity of ۹,۷۹۲ (kBq), serving as an ideal tracer for determining the chemical yield of ^{90}Sr separation without interfering with its beta radiation detection. This research represents a significant step toward optimizing radioactive waste management and enhancing the precision of environmental and nuclear measurement methodologies.

Key words: Determination, Strontium-۹۰, Strontium-۸۵, irradiation. MATLAB



۱- مقدمه:

استرانسیم-۹۰، با نیمه عمر ۲۹ سال و انرژی بتای بیشینه $MeV\ 0.546$ ، دارای بهره‌ی شکافت تجمعی $5/8\%$ می‌باشد و به عنوان یکی از اصلی‌ترین محصولات شکافت شناخته می‌شود. این رادیونوکلید به عنوان ردیاب رادیواکتیو در مطالعات پزشکی و کشاورزی کاربرد دارد [۱]. گرمای ناشی از واپاشی رادیواکتیو ^{90}Sr به انرژی الکتریکی تبدیل شده و در منابع انرژی نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، مقادیر کنترل‌شده این رادیونوکلید در درمان سرطان استخوان به کار می‌رود. یکی از مهمترین کاربردهای ^{90}Sr ، استفاده در ژنراتور رادیونوکلیدی $^{90}Sr/^{90}Y$ به عنوان رادیونوکلید مادر می‌باشد. با این حال، رادیونوکلید ^{90}Sr به دلیل نیمه‌عمر طولانی فیزیکی و بیولوژیکی، تجمع در بافت استخوان و انتشار ذرات پرانرژی بتا از رادیونوکلید دخترش ^{90}Y که به مغز استخوان آسیب می‌رساند، جزء خطرناک‌ترین رادیونوکلیدها محسوب می‌شود [۲-۳].

تعیین و اندازه‌گیری رادیونوکلیدهای استرانسیم در نمونه‌های پسماند زیست‌محیطی، بیولوژیکی و هسته‌ای از آغاز عصر هسته‌ای مورد توجه بوده است. این پسماندها در طول چرخه سوخت هسته‌ای، تولید و استفاده از رادیوایزوتوپ‌ها در پزشکی، صنعت و تحقیقات ایجاد می‌شوند. برای حفاظت از سلامت انسان و محیط زیست در برابر خطرات این پسماندها، برنامه‌ریزی و اجرای روش‌های مدیریت پسماندهای رادیواکتیو ضروری است. همچنین، پیش از تولید ^{90}Sr از محصولات شکافت، تعیین استراتژی و دانش اندازه‌گیری این رادیونوکلید الزامی است. این امر نه تنها برای تولید ^{90}Sr ، بلکه برای بررسی خلوص سایر رادیونوکلیدهای کاربردی حاصل از شکافت، مانند سزیم-۱۳۷ (^{137}Cs) و پرومتیم-۱۴۷ (^{147}Pm)، نیز اهمیت دارد. اندازه‌گیری مستقیم ^{90}Sr به دلیل انتشار ذرات بتای کم‌انرژی و عدم وجود پرتوهای گامای همراه، با چالش‌های فنی مواجه است [۴-۶]. در این زمینه، رادیونوکلید ^{85}Sr که یک رادیونوکلید گاما با نیمه‌عمر $64/8$ روز است، به عنوان ردیابی ایده‌آل برای تعیین بازدهی بازیابی شیمیایی و کالیبراسیون روش‌های تحلیلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تولید و استفاده از ^{85}Sr به عنوان استاندارد داخلی یا ردیاب، دقت و صحت اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی بتا و گاما را در آنالیز نمونه‌های حاوی پاره‌های شکافت افزایش داده و امکان ارزیابی دقیق‌تر غلظت ^{90}Sr را در محیط‌های پیچیده فراهم می‌کند. لازم بذکر است که پرتوهای گامای آن با آشکارسازی پرتوهای بتای ^{90}Sr تداخل ایجاد نمی‌کنند [۷]. رادیونوکلید ^{85}Sr در راکتورهای هسته‌ای عمدتاً از طریق بمباران نوترونی هدف‌های طبیعی ^{84}Sr تولید می‌شود. در شتابدهنده‌ها، این رادیونوکلید با استفاده از واکنش‌های هسته‌ای مانند (p,n) یا (d,n) بر روی هدف‌های مناسب مانند روبیدیوم-۸۵ یا کریبتون-۸۴ ایجاد می‌گردد [۹-۷]. در این مطالعه محاسبات تولید رادیونوکلید ^{85}Sr در راکتور تحقیقاتی تهران به منظور کاربردهای آتی در اندازه‌گیری استرانسیم-۹۰ بررسی می‌گردد.

۲- روش کار:

رادیونوکلید ^{85}Sr را می‌توان از طریق تابش نوترونی هدف استرانسیوم طبیعی در راکتور هسته‌ای تولید کرد. استرانسیوم طبیعی ترکیبی از چندین ایزوتوپ است که شامل $^{84}Sr(0.56\%)$ ، $^{86}Sr(9.86\%)$ ، $^{87}Sr(7.0\%)$ و $^{88}Sr(82.58\%)$ می‌شود. در این مطالعه، محاسبات مربوط به اکتیویته تولیدی رادیونوکلید ^{85}Sr و همچنین سایر رادیونوکلیدهای پرتوزا انجام شده است.

برای تعیین اکتیویته، معادلات دیفرانسیل تولید و واپاشی (معادلات باتمن) برای تمامی رادیونوکلیدهای نشان‌داده‌شده در شکل ۱ نوشته و به‌طور همزمان با استفاده از نرم‌افزار MATLAB حل شد. برای حل عددی معادلات از تابع $Ode45$ استفاده گردید. در این مطالعه، ۱ میلی‌گرم استرانسیوم طبیعی به مدت ۱ روز در شار نوترونی $(n/cm^2.s) \times 10^{13}$ پرتودهی شد. نیمه‌عمر



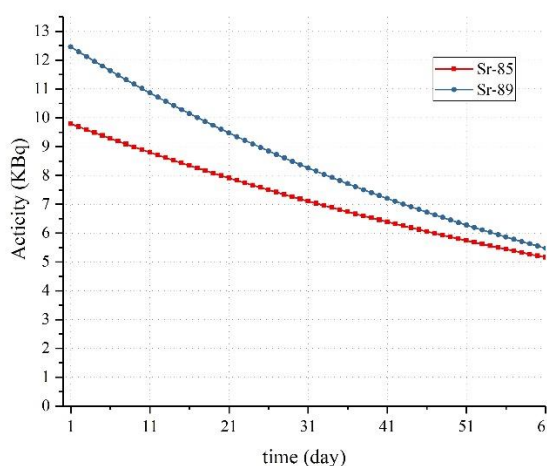
رادیونوکلیدها، درصد انشعاب واپاشی از مرجع [۱۰] و سطح مقطع جذب نوترون از پایگاه داده‌های هسته‌ای آژانس بین‌المللی انرژی اتمی [۱۱] استخراج شد.

				^{89}Y	^{90}Y	^{91}Y	^{92}Y	^{93}Y	^{94}Y	
^{84}Sr	^{85}Sr	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr	^{89}Sr	^{90}Sr	^{91}Sr	^{92}Sr	^{93}Sr	^{94}Sr
		^{85}Rb	^{86}Rb	^{87}Rb	^{88}Rb	^{89}Rb	^{90}Rb			

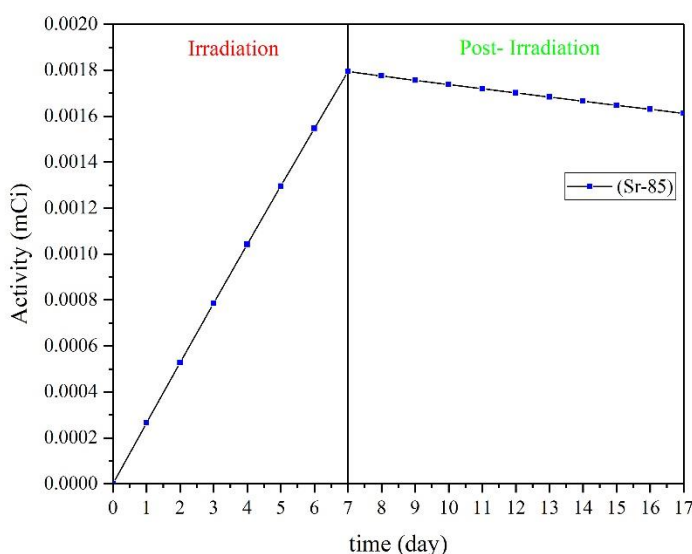
شکل (۱) طرح شماتیک آرایش نوکلیدها و رادیونوکلیدهای تولیدشده از پرتودهی نوترون حرارتی استرانسیوم طبیعی

۳- نتایج:

برای انجام محاسبات دقیق پرتودهی استرانسیوم، باید تولید و فروپاشی کلیه نوکلیدهای طبیعی و محصولات واسطه منتهی به محصول نهایی (شکل ۱) نیز در معادلات وارد شوند، هم چنین در این محاسبات میزان تولید ناخالصی‌های همراه نیز قابل محاسبه است. به این منظور در معادلات دیفرانسیل تولید و فروپاشی هسته‌ها و رادیونوکلیدها در قالب یک دستگاه معادلات در نرم افزار متلب حل شد. مدت زمان پرتودهی معادل ۱ روز برای یک میلی‌گرم پرتودهی استرانسیوم طبیعی در نظر گرفته شده است. نمودارهای اکتیویته برای رادیونوکلیدهای ^{85}Sr و همچنین ^{88}Sr به عنوان دو محصول اصلی پرتودهی استرانسیوم طبیعی در شکل (۲) آورده شده است. همچنین جهت درک بهتر روند تولید و واپاشی رادیونوکلید ^{85}Sr ، در شکل (۳) تولید این رادیونوکلید برای ۷ روز پرتودهی و ۱۰ روز خنک سازی آورده شده است.



شکل (۲) نمودار اکتیویته بر حسب زمان رادیونوکلیدهای ^{85}Sr و ^{88}Sr برای پرتودهی یک میلی‌گرم استرانسیوم طبیعی با شار راکتور $3 \times 10^{13} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ در طی ۱ روز پرتودهی و دو ماه خنک سازی



شکل (۳) نمودار اکتیویته بر حسب زمان رادیونوکلید ^{85}Sr برای پرتودهی یک میلی-گرم استرانسیوم طبیعی با شار راکتور $3 \times 10^{13} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ در طی ۷ روز پرتودهی و ۱۰ روز خنک‌سازی

قابل توجه است که از رادیونوکلید ^{85}Sr به عنوان ردیاب جهت اندازه‌گیری بازده شیمیایی فرآیند جداسازی رادیونوکلید استرانسیوم-۹۰ استفاده می‌شود و به منظور رعایت اصل ALARA به کمترین میزان اکتیویته نیاز می‌باشد. با فرض بر اینکه در هر آزمایش اندازه‌گیری، 1 KBq ردیاب ^{85}Sr مورد نیاز باشد میزان تولیدشده ($9/792 \text{ KBq}$) برای یک روز پرتودهی در راکتور (شکل ۲) جوابگوی حجم چندین آزمایش می‌باشد. با توجه به نیمه‌عمر ۶۵ روزه این رادیونوکلید حتی با گذشت دو ماه از پرتودهی بیش از نصف این مقدار باقی می‌ماند که بیانگر آنست که آزمایش‌های تعیین اندازه‌گیری استرانسیوم-۹۰ در نمونه‌های محصولات شکافت را برای مدت طولانی با یک‌روز پرتودهی استرانسیوم-طبیعی در راکتور می‌توان دنبال کرد. ناخالصی‌های رادیواکتیو نظیر ایزوتوپ‌های روبیدیوم و ایتیریم به دلیل نیمه‌عمر کوتاه و فراوانی پایین، در شرایط پرتودهی اعمال‌شده قابل اغماض هستند با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌گردد که اکتیویته رادیونوکلید استرانسیوم-۸۹ به دلیل درصد فراوانی بالای ($82\%/58$) ^{85}Sr در مرتبه اکتیویته ^{85}Sr تولید می‌گردد و با توجه به نیمه‌عمر ۵۰/۵ روزه این رادیونوکلید که با نیمه‌عمر رادیونوکلید ^{85}Sr برابری می‌کند به عنوان محصول فرعی همراه با این رادیونوکلید حضور دارد که خوشبختانه به دلیل این‌که دارای انرژی بتای بالای 1 MeV می‌باشد با استفاده از اندازه‌گیری تابش چرنکوف در طیف‌نمایی از ^{90}Sr قابل تمایز خواهد بود. یکی از نگرانی‌های اصلی در مورد تولید رادیونوکلید ^{90}Sr از پرتودهی استرانسیوم طبیعی می‌باشد که محاسبات متلب نشان می‌دهد این رادیونوکلید در حد $3/25 \times 10^{-18} \text{ KBq}$ تولید می‌گردد که بسیار مقدار ناچیزی می‌باشد و با توجه به حد تشخیص دستگاه HPGE قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد و اختلالی در فرآیند اندازه‌گیری رادیونوکلید ^{90}Sr ایجاد نمی‌کند.

۴- بحث و نتیجه‌گیری:

این مطالعه نشان داد که تولید رادیونوکلید ^{85}Sr از طریق تابش نوترونی استرانسیوم طبیعی در راکتور تحقیقاتی تهران، با بهره‌گیری از حل معادلات دیفرانسیل واپاشی (معادلات بتمن) در نرم‌افزار MATLAB، روشی مؤثر برای تعیین بازده شیمیایی جداسازی ^{90}Sr است. نتایج حاکی از آن است که ^{85}Sr با اکتیویته $9/792 \text{ KBq}$ ، به‌عنوان ردیابی ایده‌آل، تداخلی در آشکارسازی پرتوهای بتای ^{90}Sr ایجاد نمی‌کند. ناخالصی‌های همراه نظیر ^{90}Sr به‌دلیل سطوح تولید ناچیز ($3/25 \times 10^{-18} \text{ KBq}$) و



رادیونوکلید ^{89}Sr به دلیل امکان تفکیک طیفی از طریق تابش چرنکوف، تأثیر قابل توجهی بر فرآیند اندازه‌گیری ندارند. همچنین، نیمه‌عمر ۶۵ روزه ^{89}Sr امکان استفاده طولانی مدت از آن را در آزمایش‌های اندازه‌گیری فراهم می‌سازد. این پژوهش گامی کلیدی در بهینه‌سازی مدیریت پسماندهای رادیواکتیو، بهبود دقت اندازه‌گیری‌های زیست‌محیطی و تضمین ایمنی کاربردهای پزشکی-هسته‌ای محسوب می‌شود.

۵- مراجع:

- [۱] Ramanujam, A., Dharmi, P. S., Chitnis, R. R., Achuthan, P. V., Kannan, R., Gopalakrishnan, V., & Balu, K. (۲۰۰۰). *Separation of 90Sr from Purex high level waste and development of a 90Sr-90Y generator* (No. BARC--۲۰۰۰/E/۰۰۹). Bhabha Atomic Research Centre.
- [۲] Bikit, K., Knezevic, J., Mrdja, D., Todorovic, N., Kuzmanovic, P., Forkapic, S., ... & Bikit, I. (۲۰۲۱). Application of ^{90}Sr for industrial purposes and dose assessment. *Radiation Physics and Chemistry*, 179, ۱۰۹۲۶۰.
- [۳]. Semenishchev, V. S., & Voronina, A. V. (۲۰۲۰). Isotopes of strontium: Properties and applications. *Strontium Contamination in the Environment*, ۲۵-۴۲.
- [۴]. Kuno, Y., Sato, S., Ohno, E., & Masui, J. (۱۹۹۳). Rapid determination of strontium- ^{90} in highly radioactive solutions of nuclear fuel reprocessing plant. *Analytical sciences*, 9(۲), ۱۹۵-۱۹۸.
- [۵]. Martin, J. E. (۱۹۸۷). Measurement of ^{90}Sr in reactor wastes by Cerenkov counting of ^{90}Y . *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 38(۱۱), ۹۵۳-۹۵۷.
- [۶]. Zhou, Z., Ren, H., Zhou, L., Wang, P., Lou, X., Zou, H., & Cao, Y. (۲۰۲۲). Recent development on determination of low-level ^{90}Sr in environmental and biological samples: a review. *Molecules*, 28(۱), ۹۰.
- [۷]. Popa, L.I. and Arsenie, I., ۱۹۷۳. The obtaining of ^{89}Sr in the cyclotron (No. IFA-RC--۷-۱۹۷۳). Institutul de Fizica Atomica.
- [۸]. Sadeghi, M., Kakavand, T., & Alipoor, Z. (۲۰۱۰). ^{89}Sr production via proton induced on various targets using TALYS ۱.۰ code. *Modern Physics Letters A*, 25(۱۸), ۱۵۴۱-۱۵۵۲.
- [۹]. Production of ^{89}Sr at a ۱۸ MeV-cyclotron and purification for geochemical investigations
- [۱۰]. RadDecay.exe software
- [۱۱]. <https://www.nndc.bnl.gov/>



بهینه سازی خواص پودر اورانیوم-توریم اکسید: تأثیر نسبت‌های وزنی (کد مقاله: ۱۳۸۱)

باقری، نرگس^۱ - نصرتی‌نیا، فریال^{*} - ضحاک‌فر، فاضل^{*} - یوسفی، طاهر^۲

^۱. دانشکده مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

^۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران.

چکیده:

سوخت‌های بر پایه توریم به ویژه پودرهای اکسید مخلوط، به دلیل پتانسیل بالا در تولید انرژی و ایمنی بیشتر نسبت به سوخت‌های سنتی اورانیوم، به عنوان گزینه‌ای جذاب برای نسل آینده راکتورهای هسته‌ای شناخته می‌شوند. این مطالعه بر اساس سنتز و بهینه‌سازی خواص پودر اورانیوم-توریم اکسید از طریق تجزیه حرارتی اگزالات صورت می‌گیرد و در آن تأثیر نسبت‌های مختلف اورانیوم به توریم بر روی ویژگی‌های پودر مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهند که پودرهای تولیدشده دارای ساختار کریستالی مناسبی هستند. بر اساس آنالیزهای XRD و SEM، مشاهده گردید که با افزایش درصد اورانیوم از ۲۰ به ۵۰ درصد، اندازه ذرات افزایش و نسبت ضخامت به طول آن‌ها، کاهش می‌یابد. همچنین، آنالیز تخلخل سنجی BET نشان‌دهنده این است که با افزایش درصد اورانیوم، سطح ویژه و حجم حفرات کاهش پیدا می‌کند. این یافته‌ها می‌توانند شرایط بهینه تولید پودر اورانیوم-توریم اکسید را برای استفاده در صنایع هسته‌ای تعیین کنند و زمینه‌ساز توسعه کاربردهای جدید در این حوزه شود.

کلمات کلیدی: توریم؛ اکسید مخلوط؛ اورانیوم؛ چرخه سوخت هسته‌ای؛ پودر؛ اگزالات.

Optimization of Uranium-Thorium Oxide Powder Properties: The Effect of Weight Ratios

Narges Bagheri^۱, Ferial Nosratinia^{۱*}, Fazel Zahakifar^{۲*}, Taher Yousefi^۲

^۱. Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^۲. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran- Iran.

Abstract

Thorium-based fuels, especially mixed oxide powders, are considered an attractive option for the next generation of nuclear reactors due to their high potential for energy production and greater safety compared to traditional uranium fuels. This study is based on the synthesis and optimization of the properties of uranium-thorium oxide powders through thermal decomposition of oxalate, and in which the effect of different uranium to thorium ratios on the powder properties is investigated. The experimental results show that the produced powders have a suitable crystalline structure. Based on XRD and SEM analyses, it was observed that



with increasing the uranium percentage from ۲۰ to ۵۰ percent, the particle size increases and their thickness to length ratio decreases. Also, BET porosimetry analysis indicates that with increasing the uranium percentage, the specific surface area and pore volume decrease. These findings can determine the most optimal conditions for producing uranium-thorium oxide powder for use in nuclear industries and pave the way for the development of new applications in this field.

Keywords: Thorium; mixed oxide; uranium; nuclear fuel cycle; powder; oxalate.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، نیاز به توسعه و بهینه‌سازی مواد و فرآیندهای جدید برای تولید سوخت هسته‌ای به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. پودر اورانیم-توریم اکسید به‌عنوان یک ماده نوین در صنعت هسته‌ای شناخته می‌شود و به‌ویژه در فرایند تولید سوخت هسته‌ای و فناوری‌های جدید تأمین انرژی پایدار، نقش مهمی ایفا می‌کند. این ماده نه تنها به بهبود عملکرد راکتورها کمک می‌کند، بلکه می‌تواند به‌عنوان منبعی از انرژی پاک و تجدیدپذیر مورد استفاده قرار گیرد [۱، ۲].

روش‌های مختلف سنتز توریم-اورانیم اکسید شامل چندین تکنیک شناخته‌شده است که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارند. برخی از این روش‌ها عبارتند از:

روش متالورژی پودر: شامل ترکیب پودرهای ThO_2 و UO_2 ، سپس آسیاب، فشرده‌سازی و سینترینگ در دماهای بالا (حدود $1700^\circ C$) است. این روش می‌تواند مشکلاتی مانند توزیع غیر یکنواخت مواد را به همراه داشته باشد [۳].

روش هم‌رسوبی: این روش به‌دلیل ایجاد مخلوط بسیار همگن شناخته شده است و شامل رسوب‌گیری اگزالات‌های اکتینید (مانند $U(C_2O_4)_2$ و $Th(C_2O_4)_2$) از محلول‌های آبی می‌باشد. این تکنیک به دماهای واکنش پایین، اندازه ذرات ریز و یکسان، و هزینه‌های کم مشهور است [۴].

روش سولفات: در این روش، سولفات‌های اکتینید (مانند $U(SO_4)_2$ و $Th(SO_4)_2$) از محلول‌ها استخراج شده و در دماهای بالا تجزیه می‌شوند تا به اکسیدها تبدیل شوند.

روش انحلال در آب: در این روش، ترکیبات اکتینید به محلول آبی اضافه می‌شوند و با واکنش‌های شیمیایی خاصی، اکسیدهای مربوط به هر عنصر جدا می‌شوند.

روش انجماد: این فرایند شامل انجماد محلول‌های حاوی یون‌های اکتینید و سپس تبدیل آنها به اکسید در دماهای مناسب است.

در میان روش‌های مختلف سنتز، روش هم‌رسوبی به‌عنوان یک گزینه برجسته شناخته می‌شود. این روش ایجاد یک مخلوط همگن را امکان‌پذیر می‌سازد و مزایای زیادی دارد؛ از جمله توزیع یکنواخت اجزا، دمای واکنش نسبتاً پایین، اندازه ذرات ریز و یکسان، و شدت آلودگی ضعیف ذرات. همچنین، این روش هزینه پایین‌تری دارد و به لحاظ صنعتی با تولید حداقل گرد و غبار رادیو توکسیک به‌دلیل مرطوب بودن فرآیند بسیار کارآمد است [۴، ۵].



کوتی و همکاران [۶]، پودرهای $\text{ThO}_2\text{-}30\text{wt}\%\text{UO}_2$ و $\text{ThO}_2\text{-}50\text{wt}\%\text{UO}_2$ از نظر اندازه ذرات، شکل ذرات، مساحت سطح، محتوای فاز و نسبت O/M را مشخصه‌یابی کردند. آتلاس و همکاران [۷] قرص‌های $\text{ThO}_2\text{-}20\text{wt}\%\text{UO}_2$ را از طریق هم‌رسوبی اگزالات مخلوط از محلول‌های نیتрат با افزودن اگزالیك اسید اضافی تهیه کردند و پارامترهای مختلفی را که ممکن است بر خواص پودر تأثیر بگذارد مورد مطالعه قرار دادند. این تحقیقات [۸] نشان دادند که نسبت‌های مختلف اورانیوم به توریم بر روی خواص پودر تأثیرات قابل توجهی دارند. در این تحقیق نیز به سنتز، مشخصه‌یابی و مقایسه خواص پودرهای $\text{ThO}_2\text{-}20\text{wt}\%\text{UO}_2$ و $\text{ThO}_2\text{-}30\text{wt}\%\text{UO}_2$ از طریق روش هم‌رسوبی پرداخته شده است. این یافته‌ها می‌تواند به‌عنوان یک الگو جهت بهینه‌سازی تولید و بهبود خواص پودرهای اورانیوم-توریم به کار گرفته شده و دریچه‌ای برای تحقیقات آینده در زمینه توسعه فن‌آوری‌های هسته‌ای جدید فراهم آورد.

۲- روش کار

پودر اورانیوم-توریم اگزالات از طریق اضافه کردن اگزالیك اسید به محلول اورانیوم-توریم نیترات تهیه شده و پودر اورانیوم-توریم اکسید به‌وسیله‌ی تجزیه اگزالات به دست آمد. رسوب‌گیری توسط اگزالیك اسید 0.8 M درحالی‌که به آرامی به مخلوط اورانیوم نیترات (چهار ظرفیتی) 100 g/L ، توریم نیترات 150 g/L ، نیتريك اسید 1.5 M و هیدرازین 1 M اضافه شد، انجام گرفت. این در حالی بود که محلول با سرعت زیاد توسط همزن مغناطیسی هم زده می‌شد. به‌منظور دایجست به مدت یک ساعت دیگر هم زده شد. رسوب حاصل صاف شده و به مدت یک‌شب در 55°C خشک‌سازی شد. سپس به مدت ۴ ساعت در $^\circ\text{C}$ 700 تجزیه شد.

۲-۱- مشخصه‌یابی

جهت شناسایی و بررسی ساختار پودر، الگوهای XRD بر روی دستگاه پراش سنچ STOE STADI MP انجام شد. تعیین سطح ویژه، اندازه و درصد تخلخل پودر به‌وسیله‌ی آنالیز تخلخل‌سنجی پودر (BET یا BJH) توسط دستگاه Nova ۲۲۰۰، محصول شرکت Quantachrome Instruments انجام شد. آنالیز تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی (SEM) و آنالیز عنصری (EDX) جهت تعیین ابعاد، بررسی مورفولوژی پودر و همچنین ترکیب درصدی مواد، از دستگاه ZEISS EVO ۱۸ استفاده شد. پوششی از طلا با دستگاه Ion-Coater (KIC-IA, COXEM) روی نمونه‌های آماده شده، نشاندن شد و سپس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه نگار میکروسکوپ الکترونی (ZEISS EVO ۱۸ Special Edition) بررسی شدند.

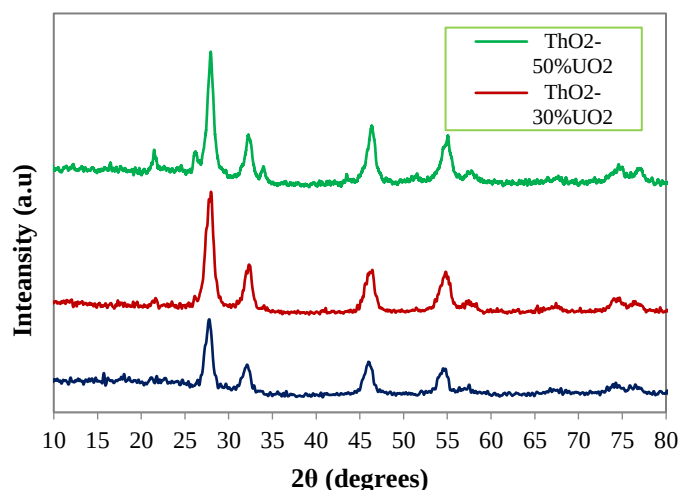
۳- نتایج

جهت بررسی تأثیر نسبت اورانیوم به توریم بر خواص پودر اورانیوم-توریم اکسید، نسبت‌های ۲۰ و ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی اورانیوم مورد بررسی قرار گرفت. این نسبت از طریق تغییر نسبت حجمی و غلظت محلول‌های توریم نیترات و اورانیوم نیترات تنظیم شد. سایر شرایط هر سه آزمایش مشابه هم و مطابق با توضیحات قسمت ۱-۲ انجام گرفت. پودرهای حاصل جهت مشخصه‌یابی آنالیز شدند.

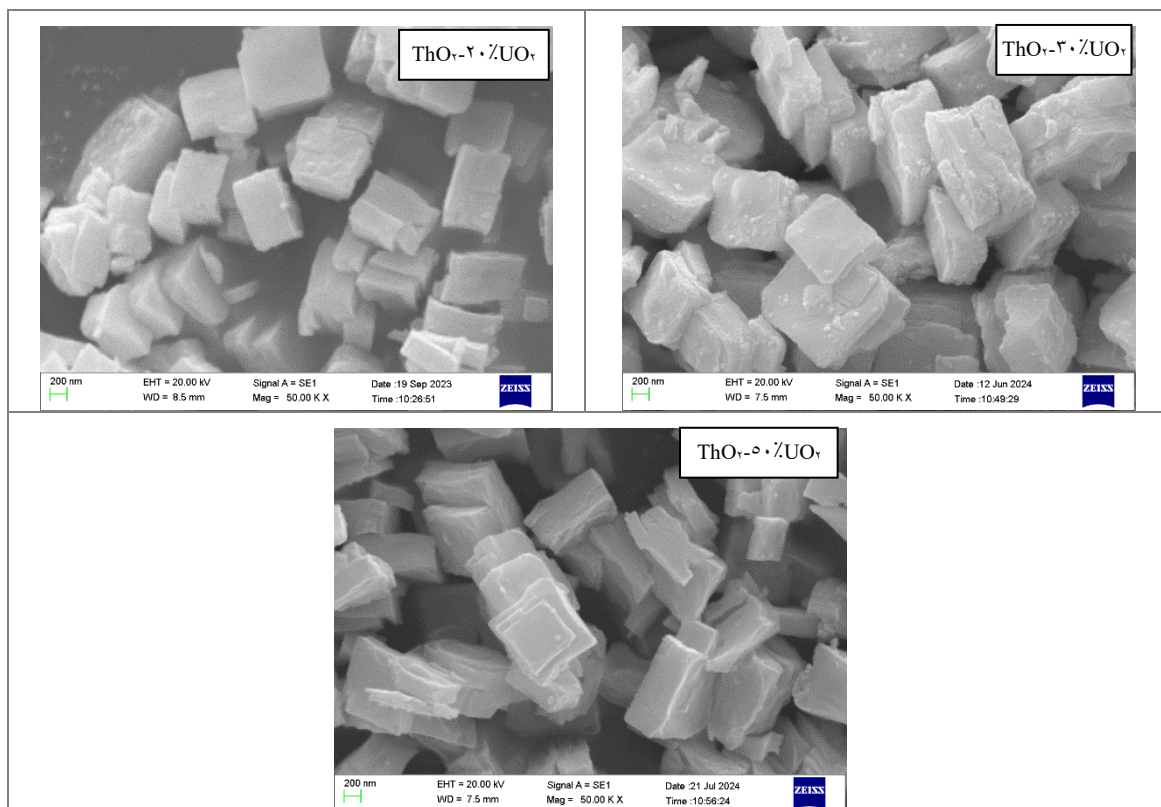
نتایج حاصل از آنالیز XRD (شکل ۱) نشان می‌دهد که محصولات نهایی حاصل از هر سه نسبت وزنی اورانیوم به توریم، ساختار کریستالی یکسانی دارند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با نمونه مرجع (کد ۰۱-۰۷۸-۰۶۷۵) مقایسه شد و تایید کرد



هر سه پودر اورانیوم-توریم اکسید هستند. نتایج آنالیز SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. آن چنان که مشاهده می‌شود ساختار ذرات به شکل مکعبی کامل است. با افزایش درصد اورانیوم، متوسط اندازه ذرات و نسبت ضخامت به طول ذرات، افزایش می‌یابد (مطابق با جدول ۱). بیشترین ضخامت به طول ذرات در نسبت ۲۰٪ اورانیوم به دست آمد که نشان دهنده سیال پذیری بالای این پودر است.



پودر اورانیوم-توریم اکسید XRD شکل ۱: تأثیر نسبت اورانیوم به توریم بر آنالیز

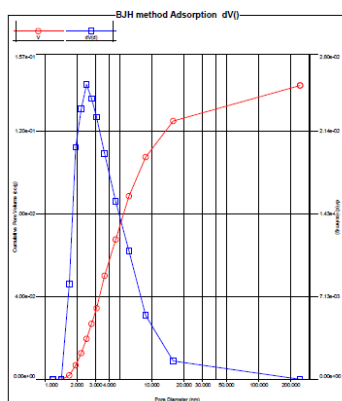


پودر اورانیوم-توریم اکسید SEM شکل ۲: تأثیر نسبت اورانیوم به توریم (درصد وزنی) بر تصاویر

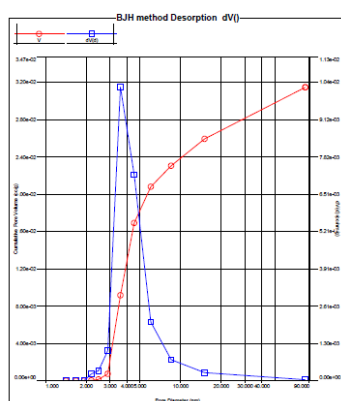


نتایج آنالیز تخلخل سنجی BET (شکل ۳ و جدول ۱) نشان می‌دهد که هر سه محصول فاقد آگلومراسیون هستند، به این معنی که ذرات مجموعه‌ای یکنواخت و پراکنده را تشکیل می‌دهند. این ویژگی به ویژه در سوخت‌های هسته‌ای حائز اهمیت است، زیرا توزیع یکنواخت ذرات می‌تواند به بهبود انتقال حرارت و واکنش‌های شیمیایی کمک کند. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهند که با کاهش درصد اورانیوم در ترکیب (افزایش توریم)، سطح ویژه و حجم حفرات افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به این دلیل باشد که افزایش نسبت توریم سبب می‌شود که ساختار میکروسکوپی ذرات به گونه‌ای سازماندهی شوند که فضای بیشتری برای حفرات فراهم کنند. در حالت ۲۰٪ وزنی اورانیوم، مقدار سطح ویژه برابر با m^2/g ۳۵/۶ است. سطح ویژه بالا به معنی ظرفیت بالا برای جذب و واکنش‌های شیمیایی است که می‌تواند تأثیر مثبت بر کارایی سوخت‌های هسته‌ای بگذارد. علاوه بر این، هر سه پودر دارای تخلخل‌های در ناحیه مزوپور هستند. تخلخل‌های مزوپور (با قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) معمولاً برای به کارگیری در صنایع مختلف، از جمله صنایع هسته‌ای، مناسب تشخیص داده می‌شود.

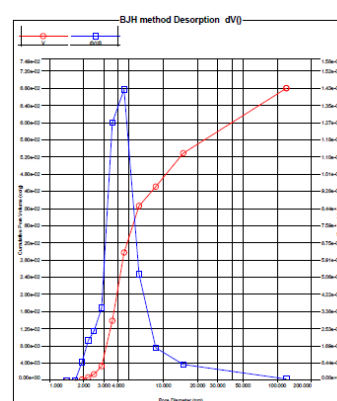
ThO₂-۲۰٪UO₂ (wt%)



ThO₂-۳۰٪UO₂ (wt%)



ThO₂-۵۰٪UO₂ (wt%)



آنالیز تخلخل سنجی پودر اورانیوم-توریم اکسید BJH شکل ۳: تأثیر نسبت اورانیوم به توریم بر نمودارهای واجذب و روش

جدول ۱: تأثیر نسبت اورانیوم به توریم بر خواص پودر اورانیوم-توریم اکسید

نسبت اورانیوم به توریم (wt%)	متوسط اندازه ذرات (μm)	متوسط ضخامت ذرات (μm)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cc/g)	قطر حفرات (nm)
ThO ₂ -۲۰٪UO ₂	۰/۹۵	۰/۴	۳۵/۲	۰/۰۵۶	۳/۶
ThO ₂ -۳۰٪UO ₂	۱/۰	۰/۴	۳۳/۵	۰/۰۵۱	۳/۶
ThO ₂ -۵۰٪UO ₂	۱/۱	۰/۴	۳۱/۶	۰/۰۴۸	۳/۶

۴- بحث و نتیجه‌گیری

این تحقیق به طور جامع تأثیر نسبت اورانیوم به توریم بر ویژگی‌های پودر اورانیوم-توریم اکسید را مورد بررسی قرار داده و نتایج به دست آمده نشان دهنده اهمیت این پارامتر در کیفیت نهایی پودر است. با کاهش نسبت اورانیوم از ۵۰ به ۲۰ درصد، اندازه ذرات به طور میانگین به ۰/۹۵ نانومتر کاهش یافت، در حالی که سطح ویژه از ۳۱/۲ به ۳۵/۶ مترمربع بر گرم افزایش پیدا کرد و حجم



حفرات نیز از ۰/۰۴۸ به ۰/۰۵۶ سانتی‌متر مکعب بر گرم رسید. این افزایش در تخلخل و سطح ویژه می‌تواند به بهبود واکنش‌های شیمیایی و حرارتی پودرها در استفاده‌های صنعتی و در شرایط بحرانی راکتورهای هسته‌ای منجر شود.

نتایج تحقیق نشان می‌دهد که نسبت ۲۰ درصد وزنی اورانیوم بهترین عملکرد را در خصوص کیفیت و ویژگی‌های پودر فراهم می‌آورد و امکان بهبود بهره‌وری حرارتی و شیمیایی پودرهای اورانیوم-توریم اغزالات را در کاربردهای هسته‌ای افزایش می‌دهد. به‌واسطه بهینه‌سازی شرایط تولید، یافته‌ها می‌توانند مبنای مناسبی برای تحقیقات آینده در حوزه توسعه فن‌آوری‌های نوین هسته‌ای و ساخت سوخت با کیفیت بالاتر باشند و به پژوهشگران و مهندسان کمک کند تا فرآیندهای تولیدی بهتری را در این زمینه ارائه دهند.

۵- مراجع

- [۱] M. A. B. D. M. Ali and A. B. M. Pauzi, "URANIUM-THORIUM FUEL MIXTURE ON REACTOR TRIGA PUSPATI (RTP) CORE KINETICS BY A SIMULATION APPROACH," BULETIN NUKLEAR MALAYSIA, vol. ۲۱, ۲۰۲۳.
- [۲] M. B. Schaffer, "Abundant thorium as an alternative nuclear fuel: Important waste disposal and weapon proliferation advantages," Energy Policy, vol. ۶۰, pp. ۴-۱۲, ۲۰۱۳.
- [۳] D. R. Olander, "Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements: solutions to problems," California Univ., Berkeley (USA). Dept. of Nuclear Engineering, ۱۹۷۶.
- [۴] N. Bagheri, F. Nosratinia, F. Zahakifar, and T. Yousefi, "The co-precipitation method in the production of thorium oxide and uranium-thorium mixed oxide fuels- A review," Nuclear Engineering and Design, vol. ۴۲۶, p. ۱۱۳۳۶۶, ۲۰۲۴.
- [۵] H. Bairiot et al., "Status and advances in mox fuel technology," Technical Report Series-International Atomic Energy Agency, vol. ۴۱۵, pp. ۱-۱۷۹, ۲۰۰۳.
- [۶] T. Kutty et al., "Characterization of $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ pellets made by co-precipitation process," Journal of Nuclear Materials, vol. ۳۸۹, no. ۳, pp. ۳۵۱-۳۵۸, ۲۰۰۹.
- [۷] Y. Atlas, M. Eral, and H. Tel, "Preparation of homogeneous $(\text{Th}_{0.8}\text{U}_{0.2})\text{O}_2$ pellets via coprecipitation of $(\text{Th}, \text{U})(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 20\text{ nH}_2\text{O}$ powders," J Nucl Mater, vol. ۲۴۹, pp. ۴۶-۵۱, ۱۹۹۷.
- [۸] L. Argo, "Experimental determination of the dry oxidation behavior of a compositional range of Uranium-Thorium mixed-oxide pellet fragments," University of Florida, ۲۰۰۳.



طراحی راکتور بستر سیال به منظور فرآیند کربوکلریناسیون زیرکن (کد مقاله: ۱۳۸۶)

صرفی، سمانه* - رویایی، ندا - شیر یکتا، زهرا - زینلی محمدی، سید امیر حسین - نیشابور صالحی، سید رسول*
سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

زیرکنیوم فلزی با خواص منحصر به فرد، مانند سختی و انعطاف‌پذیری بالا و مقاومت در برابر خوردگی است. این فلز به دلیل کاربرد گسترده‌اش در ساخت میله‌ها و مجتمع‌های سوخت راکتورهای هسته‌ای از اهمیت بالایی برخوردار است. تولید زیرکنیوم با خلوص هسته‌ای چالش‌های تکنولوژیکی خاص خود را دارد. با توجه به اهمیت استراتژیک زیرکنیوم، تولید آن در داخل کشور صورت می‌گیرد، اما دستیابی به خلوص بالاتر نیازمند تلاش‌های بیشتری است. فرآیند تولید زیرکنیوم شامل مراحل مختلفی از جمله ذوب، شکل‌دهی و جوشکاری است که دستیابی به دانش فنی آنها می‌تواند به پیشرفت صنایع متالورژی ایران کمک کند. تحقیق حاضر به بررسی کلرزی دی‌اکسید زیرکنیوم و طراحی یک راکتور بستر سیال کربوکلریناسیون در مقیاس پایلوت می‌پردازد. این راکتور بهینه‌سازی شده، در مقایسه با راکتورهای بستر ثابت موجب افزایش راندمان واکنش و صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود. مزیت دیگر این فرآیند تک مرحله‌ای نسبت به دو مرحله‌ای در کاهش دمای مورد نیاز واکنش و همچنین تولید محصول جانبی تتراکلرید سیلیسیم به جای مونوکسید سیلیسیم است که به آلودگی محیط زیست منجر می‌شود. در این پژوهش مبدل حرارتی، راکتور بستر سیال، کندانسورهای جمع‌آوری محصول و اسکرابرهای تصفیه گازهای خروجی طراحی شده است.

کلمات کلیدی: کربوکلریناسیون؛ راکتور بستر سیال؛ زیرکنیم گرید هسته‌ای

Design of fluidized bed reactor for the zircon carbochlorination process

Sarfi, Samaneh* - Royaei, Neda- Shiri-Yekta, Zahra- Mohammadi Zeinali, Seyed Amir

Hossein- Neishabour Salehi, Seyed rasool*

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute,
P.O. Box ۱۱۳۶۵/۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract

One of the special qualities of zirconium is its great hardness, ductility, and resistance to corrosion. Due to its extensive use in the construction of nuclear reactor fuel rods and assemblies, this metal is extremely important. However, producing zirconium with nuclear purity presents unique technological obstacles. Zirconium is produced domestically due to its strategic importance, but it takes more work to achieve better purity. The technical understanding of the many processes involved in the manufacturing of zirconium, including melting, shape, and welding, can assist Iran's metallurgical industries progress. The present study investigates the chlorination of zirconium dioxide and the design of a pilot-scale carbochlorination fluidized bed reactor. In comparison to fixed bed reactors, this improved reactor saves energy and improves reaction efficiency. The lower necessary reaction temperature and the creation of silicon tetrachloride as a by-product rather than silicon monoxide, which pollutes the environment, are two more benefits of this single-stage process over the two-stage one. This study designed exhaust gas scrubbers, product collection condensers, a fluidized bed reactor, and a heat exchanger.

Key words: Carbochlorination, Reactor grade zirconium, Fluidized bed reactor

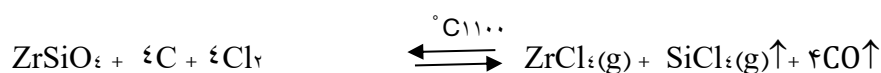


۱- مقدمه:

زیرکینیم، با نماد شیمیایی Zr و عدد اتمی ۴۰، فلزی فروزنده با رنگ سفید و خاکستری است که نقش مهمی در فناوری هسته‌ای ایفا می‌کند. خلوص بالای این فلز بر عملکرد و ایمنی راکتورها تأثیر دارد و تولید آن با کیفیت بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. زیرکینیم به عنوان نهمین فلز فراوان در پوسته زمین شناخته می‌شود و به صورت اکسید زیرکینیم در طبیعت یافت می‌شود [۱]. این فلز دارای ویژگی‌های خاصی چون سطح مقطع جذب نوترونی پایین، استحکام کافی، مقاومت در برابر خوردگی و ضریب انتقال حرارت مناسب است. از کاربردهای آن در صنعت هسته‌ای شامل تولید ورق، لوله و میلگرد برای بسته‌های سوخت و همچنین لوله‌های خنک‌کننده است. زیرکینیم ترکیبی از ۶۷ درصد سیلیسیم دی‌اکسید و ۳۳ درصد زیرکینوم دی‌اکسید است و فرآوری آن معمولاً به صورت فیزیکی با روش‌های ثقلی، مغناطیسی و الکتریکی انجام می‌شود. روش شناورسازی نیز برای بازیابی این کانی از پسماندهای فرآوری استفاده می‌شود [۲].

بطور کلی، فرآیند تولید فلز و اسفنج زیرکینوم با خلوص هسته‌ای از کنسانتره زیرکینیم ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) شامل: ۱- تجزیه سنگ معدن ۲- کلریناسیون اولیه ۳- خالص سازی و کلسیناسیون ۴- کلریناسیون ثانویه ۵- کاهش (احیاء) ۶- تقطیر تحت خلاء می‌باشد. کلریناسیون زیرکینیم در مجاورت کربن فرایندی است که به طور عمده در ایالات متحده آمریکا مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرایند، زیرکینیم تتراکلرید تولید می‌شود. زیرکینیم تتراکلرید ماده‌ی اولیه‌ی فرایندی است که اولین بار در جداسازی هافنیم از زیرکینیم، با استفاده از فرایند استخراج با تیوسیانات، به کار گرفته شده است [۳].

در این پژوهش هدف اصلی، طراحی یک راکتور بستر سیال کربوکلریناسیون در مقیاس پایلوت با شرایط عملیاتی بهینه برای تبدیل زیرکینیم به فلز زیرکینیم است، علاوه بر آن روش بستر سیال دارای ویژگی‌هایی همچون همگنی دما، انتقال حرارت به صورت مطلوب، سهولت جابجایی جامد، افت فشار کم و دارای انعطاف‌پذیری عملیاتی می‌باشد. برای این منظور جزینی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ به بررسی فرآیند کربوکلریناسیون زیرکینیم و توسعه یک مدل هیدرودینامیکی دو فاز برای شبیه‌سازی راکتور بستر سیال پرداختند. این مدل شامل دو نوع جریان: مدل جریان پلاگ (P-P) و مدل جریان پلاگ مخلوط (P-M) بود که در آن‌ها رفتار گاز در فازهای متراکم و حبابی مورد بررسی قرار گرفته شد. همچنین تبدیل زیرکینیم به دست‌آمده توسط مدل، با اندازه‌گیری‌های تجربی برای اعتبار سنجی مدل مقایسه شد. نتایج نشان داد که مدل P-M همبستگی قوی‌تری را با داده‌های تجربی دارد، سپس با استفاده از مدل بدست آمده، اثرات توزیع اندازه ذرات ورودی زیرکینیم، دمای راکتور، غلظت گاز ورودی، سرعت تبدیل کلرین و زیرکینیم تبدیل یافته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای بالاتر راکتور، اندازه زیرکینیم کوچک‌تر و سرعت و غلظت گاز ورودی بالاتر، نرخ کلرینه شدن را افزایش می‌دهند [۴]. واکنش زیر در راکتور بستر سیال انجام می‌شود که در نتیجه زیرکینیم تتراکلرید در یک مرحله تولید می‌گردد.

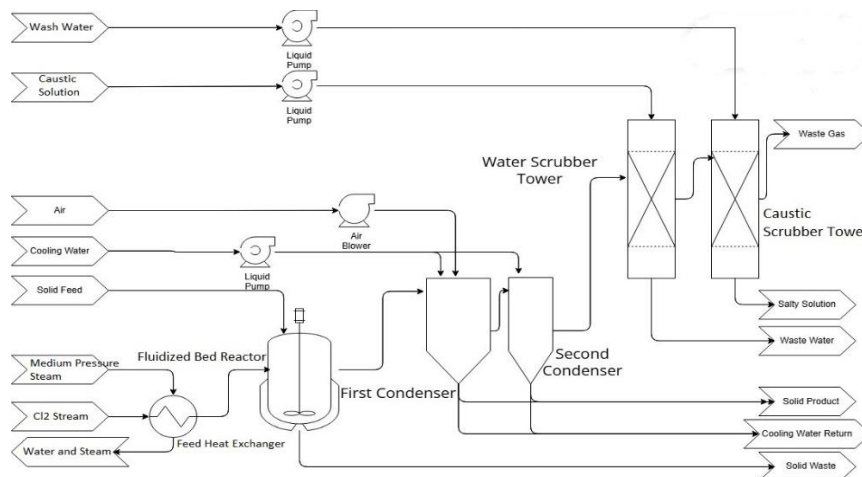


۲- روش کار

فرآیند کربوکلریناسیون زیرکینیم با ظرفیت تولید ۲۵ کیلوگرم در روز طراحی و بهینه سازی شد. اصلی ترین قسمت این طراحی، راکتور بستر سیال است. برای این فرآیند ابتدا گاز کلر ورودی در یک مبدل پیش گرم شده، سپس وارد راکتور بستر سیال می‌شود. زیرکینیم به صورت جامد از بالای راکتور توسط یک اسکرو خوراک‌دهی می‌شود، مواد جامد واکنش نداده در یک سیکلون داخلی به تله افتاده و از زیرسیلیکون مجدداً به محفظه واکنش وارد می‌گردد. محصول تولیدی به دو عدد کندانسور که به صورت



سری پشت سر هم قرار دارند، وارد شده و از پایین کندانسورها محصول نهایی خارج می‌شود. گاز خروجی از کندانسورها نیز از دو عدد اسکرابر پشت سر هم عبور کرده و وارد محیط می‌شود. شماتیک کلی فرآیند در شکل (شماره ۱) آورده شده است.



شکل ۴: دیاگرام جریان فرآیند کربوکلریناسیون زیرکن

۱-۲- طراحی راکتور بستر سیال

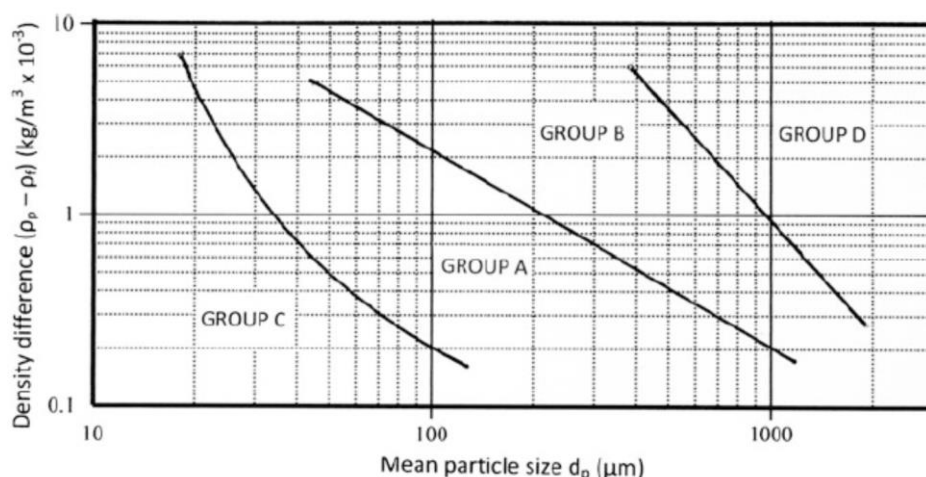
این فرآیند برای ظرفیت ۲۵ کیلوگرم در روز طراحی و بهینه سازی شده است. بدنه‌ی داخلی این راکتور از گرافیت سخت و فشرده به دلیل هدایت الکتریکی خوب، مقاومت مکانیکی و شیمیایی مناسب در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اطلاعات تجربی گزارش

شده در مقالات برای محاسبه‌ی افت فشار بستر، از رابطه‌ی (۱) استفاده می‌شود. که با در نظر گرفتن سایز ۱۰۰ میکرون برای ۱۰۰ میکرون سایز ۱۰۰ میکرون برای اندازه ذرات و سرعت ظاهری گاز ۱۰ سانتیمتر بر ثانیه، افت فشار بستر ۱/۷۳ کیلوپاسکال محاسبه می‌شود.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu u_0}{\varepsilon^3 (d_p)^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon) \rho_f u_0^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \quad (1)$$



سپس، با استفاده از شکل (۱) معروف به نمودار گیلبرت و با توجه به سرعت و اندازه دانه‌ها، می‌توان رژیم حبابی راکتور را مشخص کرد. در این پژوهش گاز کلر با سرعت ۱۰ سانتیمتر بر ثانیه و با قطر ذرات ۱۰۰ میکرون از روی بستر عبور می‌کند، رژیم جریان در گروه Bubbling Group A قرار می‌گیرد.



شکل ۲- طبقه بندی پودرهای گلدارت

با استفاده از معادله آرگان که در رابطه (۲) آمده است، حداقل سرعت سیالیت محاسبه شد با توجه به داده های مورد استفاده در این طراحی حداقل سرعت برابر با ۰/۰۲۶ متر بر ثانیه می‌باشد. در این رابطه، میزان تخلخل پودر بر اساس دانسیته‌های تجربی از

سایر پودرهای معدنی مشابه، ۲۵/۳۱ درصد در نظر گرفته شد. همچنین، سرعت حد گاز برای فرار ذره از بستر با فرض کروی بودن ذرات از رابطه‌ی (۳) محاسبه شد که برابر با ۱/۷۲۵۷ متر بر ثانیه است.

$$f_p = \frac{15D}{Gr_p} + 1.75 \quad (2)$$

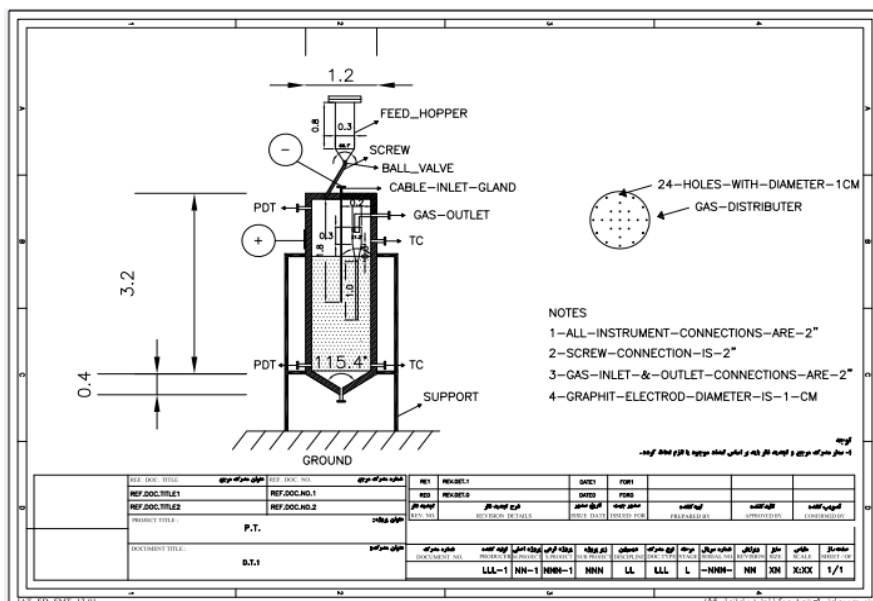
$$D = \frac{1}{2} C \rho A u^2 \quad (3)$$

قطر حباب از رابطه‌ی (۴)، معروف به رابطه‌ی دارتون، به مقدار ۰/۴۵ متر و سرعت صعود حباب درون بستر از رابطه‌ی (۵)، معروف به رابطه‌ی هریستون، به مقدار ۱/۵۸ متر بر ثانیه محاسبه شد.

$$D_B = 0.04(U - U_{mf})^{0.4} (h - 4A^{0.5})^{0.8} / g^{0.2} \quad (4)$$

$$U_b = U_{br} + (U - U_{mf}) \quad (5)$$

$$U_{br} = 0.71 \sqrt{g D_B}$$



شکل ۳. طراحی راکتور بستر سیال

۲-۲- طراحی مبدل حرارتی

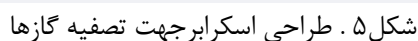
غالباً قبل از ورود خوراک به راکتور به منظور کاهش میزان انرژی، افزایش راندمان و بازدهی، کاهش زمان و کنترل بهتر دما در داخل راکتور مواد اولیه به داخل یک مبدل حرارتی برای پیش گرمایش فرستاده می‌شوند. طراحی مبدل با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys (V.۱۴) انجام گرفت.

در این پژوهش، مبدل از نوع پوسته و لوله انتخاب شده است. که جریان گاز کلر از درون تیوب‌ها و بخار در داخل پوسته قرار دارد. گاز ورودی به راکتور دارای ترکیب ۳۰ درصد مولی کلر و ۷۰ درصد مولی نیتروژن می‌باشد و با فشار ۱۵۰ کیلوپاسکال و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد وارد گرمکن می‌شود و با افت فشار ۲۰ کیلوپاسکال و دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد از آن خارج می‌شود. در سمت پوسته برای گرمایش از بخار اشباع ۲۰ بار استفاده شده است که به صورت بخار وارد مبدل شده و به صورت فاز مایع از آن خارج می‌شود.

برای سایزینگ مبدل حرارتی از رابطه $Q=U.A.LMTD$ استفاده شد. مقدار Q بر اساس تغییر دمای گاز از ۱۲۰۰ کلوین به ۲۵۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. دبی گاز نیز برابر ۲۱۱ کیلوگرم بر ساعت است (بر اساس دبی گاز در راکتور که سرعت ۱۰ سانتیمتر بر ثانیه است). ظرفیت حرارتی تقریباً برابر با ۱۴ کیلو وات محاسبه شد. (دبی مذکور گاز را با ترکیب درصد ۳۳ درصد گاز کربنیک و ۳۳ درصد منوکسید کربن و ۳۳ درصد کلر در نرم افزار Hysys شبیه سازی و ظرفیت حرارتی مقدار ۱۴ کیلو وات نشان داده شد). برای محاسبه مقدار U ، ضریب انتقال حرارت قسمت گاز $20 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ، ضریب حرارت قسمت مایع را $300 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ و از مقاومت جامد بین دو قسمت صرفنظر شد. مقدار U_{overall} برابر $18/75 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ محاسبه شد. با فرض ورودی آب خنک کن ۲۰ درجه و خروجی ۳۰ درجه و همینطور ورودی گاز ۵۰۰ درجه سانتیگراد و خروجی ۲۰۰ درجه سانتیگراد مقدار $LMTD$ برابر ۳۰۲ درجه سانتیگراد محاسبه شد. بر اساس این اطلاعات، مقدار مساحت مورد نیاز برای انتقال حرارت به ۳ متر مربع محاسبه شده است. در شکل ۴ نقشه مبدل طراحی شده آمده است.



به منظور حذف آلاینده‌های گازی، یا ذرات معلق از جریان گاز و بهبود کیفیت هوا و محیط زیست از اسکرابر استفاده می‌شود که در این پژوهش بعد از کاهش دمای جریان گاز به منظور حذف آلاینده‌های گازی دو اسکرابر سری شکل ۵ طراحی شد.



شکل ۶ کندانسور طراحی شده را نشان می دهد. طراحی یا تجزیه و تحلیل یک جاذب (یا استریپر) مستلزم در نظر گرفتن تعدادی از عوامل از جمله: (۱) ورود گاز (مایع، دبی، ترکیب، دما و فشار، ۲) درجه بازیابی مطلوب یک یا چند جز، ۳) انتخاب جاذب (عامل دفع کننده)، ۴) فشار و دمای عملیاتی و افت مجاز فشار گاز، ۵) تعداد مراحل تعادل و بازده مرحله، ۶) اثرات گرما و نیاز به سرمایش (گرمایش)، ۷) نوع تجهیزات جاذب (استریپر)، ۸) ارتفاع جاذب (استریپر)، ۹) قطر جاذب (استریپر) ترکیب



جداسازی لانتانیدهای سبک، متوسط و سنگین از یون-های توریم و اورانیل با استفاده از روش

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (کد مقاله: ۱۳۸۸)

شیری یکتا، زهرا* - حیدری، مهران - صرفی، سمانه - محمدی زینلی، سید امیرحسین

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، کد پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

چکیده

یکی از مهمترین مسائل ایمنی و چالش اصلی کشورهای دارای فناوری هسته‌ای یافتن راهی برای تصفیه مواد رادیواکتیو در پسماندهای هسته‌ای است. در این میان جداسازی درون گروهی و بین گروهی لانتانیدها و اکتینیدها از فرآیندهای مهم و پیچیده در مدیریت و ذخیره سازی پسماندهای رادیواکتیو صنایع هسته‌ای محسوب می‌شود. در این مطالعه، جداسازی یون‌های لانتانیم، سریام، ساماریوم، یوروپیم، دیسپروزیوم، هولمیوم، اربیوم، توریم و اورانیل با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مورد بررسی قرار گرفت. جداسازی با استفاده از ستون فاز معکوس و لیگاند ۲-تنوییل‌تری‌فلوئورواستن (HTTA) به عنوان عامل کمپلکس‌کننده بررسی شد. اثر غلظت شوینده، pH ، دما، شدت جریان فاز متحرک مطالعه و بهینه شد. در شرایط بهینه ۰/۰۱ مولار لیگاند، ۵٪ حجمی متانول در $pH=5$ دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، شدت جریان فاز متحرک ۰/۲۵ میلی لیتر در دقیقه و طول موج ۲۵۰ نانومتر، جداسازی لانتانیدها در سه گروه سبک، متوسط و سنگین انجام شده و سپس دو پیک مستقل یون‌های توریم و اورانیل مشاهده شد.

کلمات کلیدی: لانتانید، اکتینید، جداسازی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، ۲-تنوییل‌تری‌فلوئورواستن

Separation of light, medium and heavy lanthanides from thorium and uranium ions using high-performance liquid chromatography

Shiri-Yekta, Zahra* -Heydari, Mehran- Sarfi, Samaneh- Mohammadi Zeinali, Seyed Amir Hossein

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute,
P.O. Box ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract

One of the most important safety issues and the main challenge of countries with nuclear technology is to find a way to treat radioactive materials in nuclear waste. Meanwhile, intra-group and inter-group separation of lanthanides and actinides are considered important and complex processes in the management and storage of radioactive waste from nuclear industries. In this study, the separation of lanthanum, cerium, samarium, europium, dysprosium, holmium, erbium, thorium and uranyl ions using high performance liquid chromatography was investigated. The separation using reversed-phase column and ۲-thenoyltrifluoroacetone as complexing agent was studied. Effect of eluent concentration, pH , temperature, flow rate of the mobile phase was studied and optimized. In the optimal conditions of ۰,۰۱ M of ligand, ۵٪



methanol (v/v) at pH=۵, temperature of ۲۵°C, with mobile phase flow rate of ۰.۲۵ mL/min and wavelength of ۲۵۰ nm, the lanthanides were separated in three groups i.e. of light, medium and heavy, then two independent peaks of thorium and uranyl ions were observed.

Key words: Lanthanides, Actinides, Separation, High performance liquid chromatography, ۲-thenoyltrifluoroacetone.

۱- مقدمه:

امروزه پسماند هسته‌ای به عنوان تهدیدی جدی برای ایمنی محیط زیست و سلامت عمومی موجودات زنده به شمار می‌روند. هم‌زمان با فعالیت نیروگاه‌های هسته‌ای مقادیر قابل توجهی از پسماندهای هسته‌ای تولید می‌شوند که نه تنها روز به روز زیاد می‌شوند بلکه تا هزاران سال هم رادیواکتیو باقی می‌مانند. بنابراین یکی از مهم‌ترین مسائل ایمنی و چالش اصلی کشورهای دارای فناوری هسته‌ای یافتن راهی برای آمایش مواد رادیواکتیو موجود در پسماندهای هسته‌ای است. در این میان جداسازی درون-گروهی و بین-گروهی لانتانیدها و اکتینیدها از فرایندهای مهم و پیچیده در مدیریت و انبار کردن پسماندهای رادیواکتیو صنایع هسته‌ای محسوب می‌گردند [۱،۲]. پساب‌های هسته‌ای دارای اکتینیدهای پرتوزا با نیم عمر بالا بوده که با تابش ذره‌های پرانرژی آلفا به گونه‌هایی با نیم عمر کوتاه تبدیل می‌شوند. لانتانیدها یکی دیگر از فرآورده‌های شکافت هسته‌ای هستند که با جذب ذره‌های آلفا بازده فرآیند شکست اکتینیدها را کاهش می‌دهند. از این‌رو جداسازی این عناصر از اکتینیدها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از سوی دیگر نزدیکی خواص شیمیایی و پیچیدگی‌های جداسازی عناصر لانتانیدی از یکدیگر، مطالعه جداسازی آن‌ها را در زمره مهم‌ترین بحث‌های پژوهشی علم شیمی تجزیه قرار داده است. جداسازی تجزیه‌ای بطور عمده به وسیله روش‌های کلاسیک مانند رسوب‌گیری، تقطیر، جذب و استخراج انجام می‌شود که بی‌شک روش‌های استخراج حلالی، از مهم‌ترین روش‌های جداسازی در هر دو بخش فعالیت‌های علمی و صنعتی هستند. کاربرد این روش‌ها در جداسازی به نوع حلال مورد استفاده بستگی دارد.

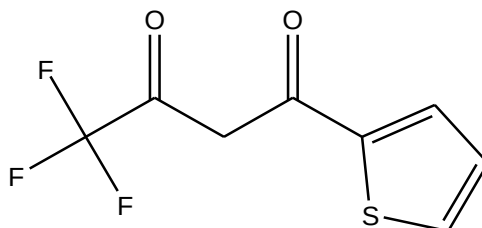
در این مطالعه از یک عامل کمپلکس‌کننده به نام ۲-تنویل‌تری‌فلوئورواستن (HTTA) استفاده شده است [۳]. این عامل توسط کلون که در اواخر سال ۱۹۴۷ معرفی شد و از آن زمان، به طور گسترده به عنوان یک استخراج‌کننده برای عناصر لانتانیدی مورد استفاده قرار گرفت. به نظر می‌رسد که این مولکول بیش از نیم قرن است که به عنوان استخراج‌کننده برای اغلب فلزات استفاده می‌شود. در واقع به دلیل وجود گروه تری‌فلورومتیل در ساختار شیمیایی آن، اسیدیته بالایی به شکل آنول دارد و در بسیاری از فرآیندهای استخراج حلالی با فلزات مختلف در pH پایین کاربرد دارد [۴،۵].

جداسازی کروماتوگرافی بخش بزرگی از تحقیقات مربوط به گونه‌های معدنی و آلی را شامل می‌شود. به خصوص با پیچیدگی نمونه‌هایی که قرار است جدا شوند، اهمیت این روش‌ها دو چندان شده است. در میان روش‌های مختلف کروماتوگرافی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بیشترین کاربرد را در جداسازی کاتیون‌های فلزی یافته است. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا یا HPLC مهم‌ترین و متداول‌ترین روش کروماتوگرافی است که کاربرد گسترده‌ای برای محدوده وسیعی از مواد غیر فرار دارد [۶]. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا روشی برای جدا کردن اجزاء یک مخلوط، شناسایی و اندازه‌گیری اجزاء آن است. این جدایش بر اساس برهم‌کنش نمونه با فاز ساکن جامد (ستون) و فاز متحرک مایع (حلال) انجام می‌شود. این روش بر اساس



قطبیت فاز ساکن به دو دسته فاز نرمال (فاز ساکن قطبی) و فاز معکوس (فاز ساکن غیرقطبی) و بر اساس روش جداسازی به طور متداول به انواع جذب سطحی و تعویض یون تقسیم‌بندی می‌شود [۷].

در این مقاله با آگاهی و شناخت از خواص استخراجی لیگاند ۲-تنوییل‌تری‌فلوئورواستن (HTTA) (شکل ۱) [۸] نسبت به یون‌های لانتانیدی و اکتینیدی و با هدف بررسی و مطالعه جداسازی این دو گروه از یون‌های فلزی، به مطالعه جداسازی برخی یون‌های لانتانیدی (III) (لانتانیم، سریم، ساماریم، یوروپیم، دیسپروزیم، هولمیم و اربیم)، توریم و اورانیل پرداخته شد.



شکل ۱. ساختار لیگاند ۲-تنوییل‌تری‌فلوئورواستن (HTTA)

۲- روش کار:

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

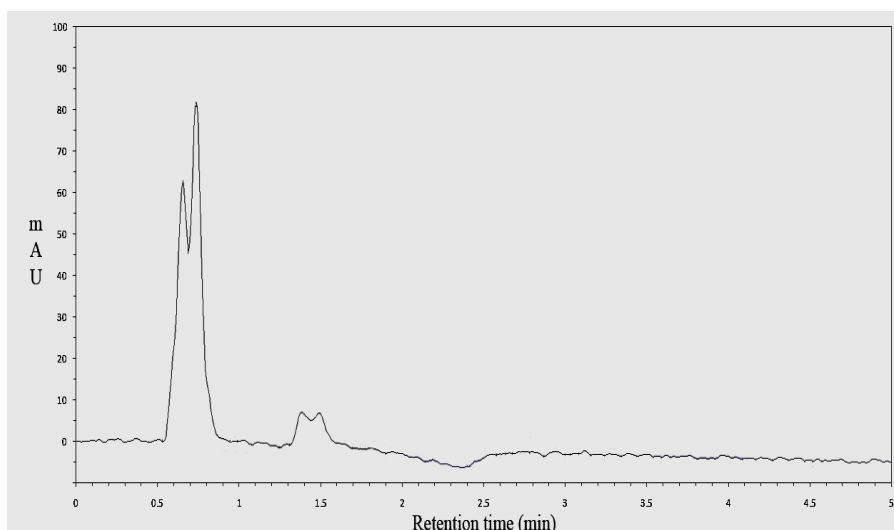
به منظور انجام این تحقیق مواد شیمیایی ۲-تنوییل‌تری‌فلوئورواستن، متانول، نیتریک اسید، لانتانیم اکسید، سریم نیترات ۶ آبه، ساماریم اکسید، یوروپیم اکسید، دیسپروزیم اکسید، هولمیم اکسید، توریم نیترات ۴ آبه و اورانیل نیترات ۶ آبه از شرکت مرک و سدیم هیدروکسید از شرکت فلوکا تهیه شدند. تجهیزات آزمایشگاهی ترازوی تجزیه ای (Ohaus)، pH متر (Metrohm) و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (Agilent) در کار حاضر بکار برده شد.

۲-۲- تهیه محلول‌های مادر یون‌های فلزات لانتانیدی، توریم و اورانیل

محلول‌های ۰/۰۱ مولار لانتانیم، ساماریم، یوروپیم، دیسپروزیم، هولمیم و اربیم با افزایش کمی نیتریک اسید گرم و غلیظ بر مقدار محاسبه شده از نمک اکسید آن و سپس رقیق کردن محلول با آب به حجم دلخواه تهیه شد. محلول‌های مادر ۰/۰۱ مولار سریم، توریم و اورانیل از انحلال مقدار محاسبه شده از نمک‌های به ترتیب سریم نیترات ۶ آبه، توریم نیترات ۴ آبه و اورانیل نیترات ۶ آبه در آب تهیه شد. از این محلول مادر برای تهیه محلول‌های رقیق استفاده گردید.

۲-۳- آزمایش جداسازی اولیه

برای آزمایش اولیه جداسازی، فاز متحرک شامل لیگاند HTTA مورد استفاده قرار گرفت و ۲۰ میکرولیتر نمونه آبی شامل فلزات لانتانیدی (لانتانیم، سریم، ساماریم، یوروپیم، دیسپروزیم، هولمیم و اربیم)، توریم و اورانیل (۱۰ میلی گرم در لیتر) به دستگاه تزریق شد. با توجه به ثبت طیف‌ها در محدوده طول موج‌های ۲۶۰-۲۰۰ نانومتر و مشاهده پیک‌های حاصل، طول موج ۲۵۰ نانومتر برای ادامه تحقیق انتخاب شد. در شکل ۲ یک نمونه کروماتوگرام حاصل از این آزمایش در طول موج ۲۵۰ نانومتر آورده شده است که در آن تنها چهار پیک مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه در pH‌های بالاتر امکان تشکیل هیدروکسید فلزی و در pH‌های پایین‌تر به دلیل اسیدی بودن لیگاند با عدم تشکیل کمپلکس مواجه هستیم، لذا به صورت پیش فرض pH=۴ برای جداسازی انتخاب شد و آزمایش‌های مقدماتی پیش از بهینه‌سازی در این pH صورت گرفت.

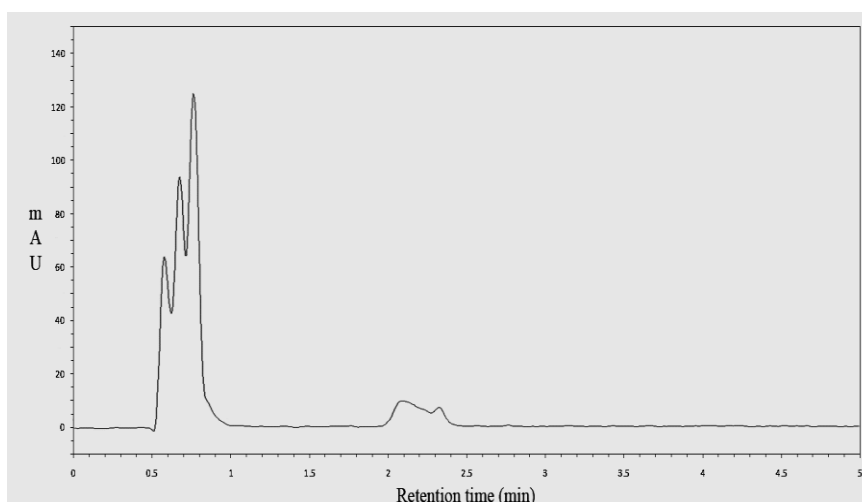


شکل ۲. کروماتوگرام لانتانیم، سریم، ساماریوم، یوروپیم، دیسپروزیوم، هولمیم، اربیوم، توریم و اورانیل (ستون: APS، فاز متحرک: شامل HTTA (۰/۰۱ M)، سرعت جریان: ۰/۵ ml/min، طول موج: ۲۵۰ nm و دمای ۲۵C°)

۳- نتایج:

۳-۱- تاثیر غلظت یون‌های توریم و اورانیل

داده‌های شکل ۳ نشان می‌دهد که ضمن تفکیک بهتر پیک‌ها، احتمالاً دو پیک انتهایی کروماتوگرام مربوط به دو یون توریم و اورانیل می‌باشد. از طرفی با توجه به این که سرعت فاز متحرک در میزان برهم‌کنش گونه‌ها با فاز ساکن تاثیرگذار است، هر چقدر سرعت فاز متحرک بالا باشد میزان برهم‌کنش یون‌ها با فاز ساکن کاهش یافته و در زمان‌های کمتری از ستون خارج می‌شوند.

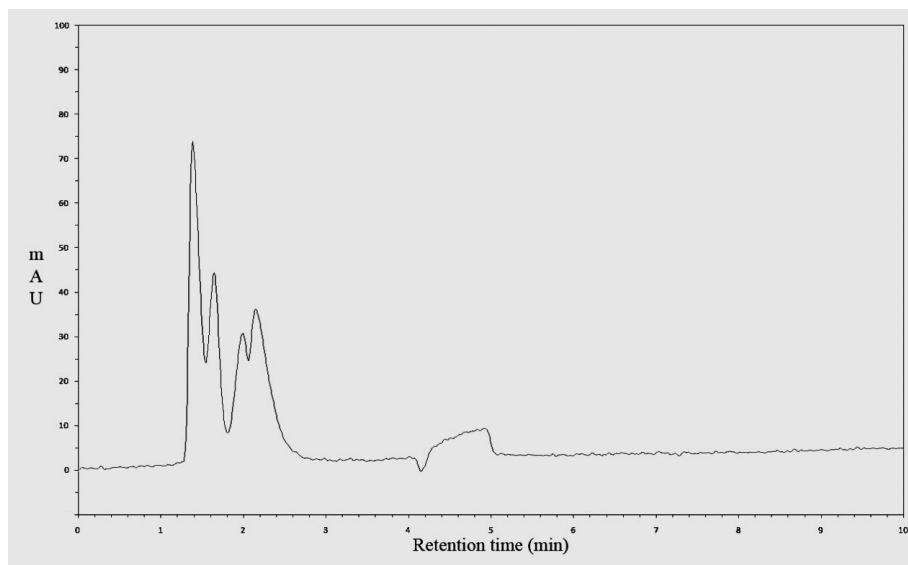


شکل ۳. کروماتوگرام لانتانیم، سریم، ساماریوم، یوروپیم، دیسپروزیوم، هولمیم، اربیوم، توریم و اورانیل (ستون: APS، فاز متحرک: شامل HTTA (۰/۰۱ M)، سرعت جریان: ۰/۵ ml/min، طول موج: ۲۵۰ nm و دمای ۲۵C°)

۳-۲- تاثیر pH



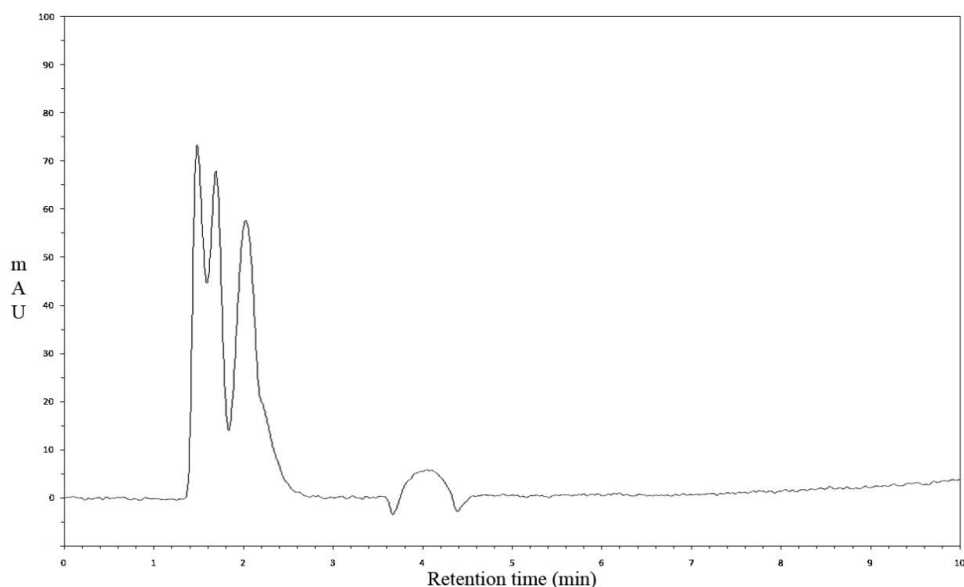
با توجه به تاثیر pH فاز متحرک در میزان یونش لیگاند HTTA و همچنین کمپلکس‌دهی یون‌ها و از طرفی تاثیر بر خواص گروه عاملی NH_2 فاز ساکن، انتخاب pH بهینه مهم‌ترین بخش از این آزمایش‌ها می‌باشد. بنابراین pH فاز متحرک بین ۲/۵ تا ۵ تغییر یافت و با توجه به نتایج حاصل و تفکیک پذیری بهتر پیک‌های ابتدایی، pH=۵ برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴).



شکل ۴. کروماتوگرام لانتانیم، سریم، ساماریوم، یوروپیم، دیسپروزیوم، هولمیم، اربیم، توریم و اورانیل (ستون: APS، فاز متحرک: شامل HTTA (۰/۰۱ M)، سرعت جریان: ۰/۵ ml/min، طول موج: ۲۵۰ nm و دمای 25°C)

۳-۳-۳- تاثیر دما

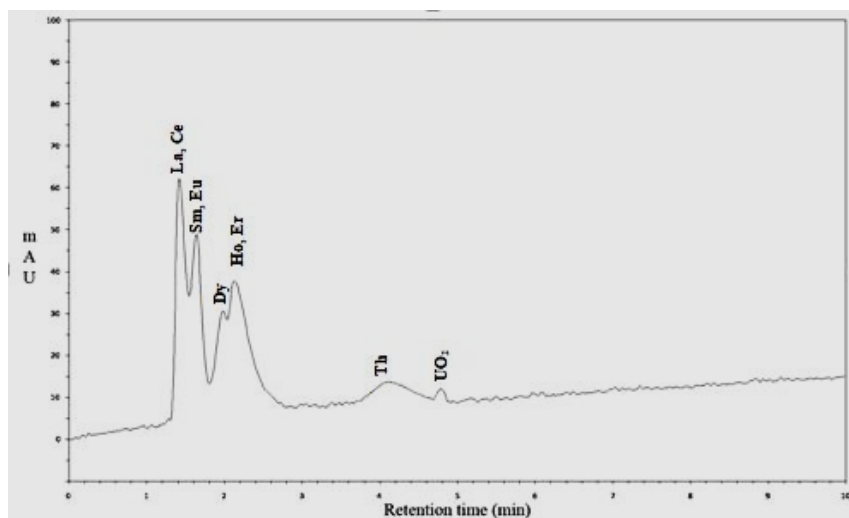
دما بر خواص فیزیکی فاز متحرک و نمونه و همچنین سینتیک کمپلکس‌دهی تاثیر زیادی می‌گذارد. آزمایش انجام شده در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵) نشان داد که زمان بازداری برخی یون‌ها نزدیک هم بوده و باعث ترکیب پیک‌ها و کاهش میزان جداسازی یون‌ها شده است. کاهش دما می‌تواند بر میزان پایداری کمپلکس‌ها و هم چنین میزان برهم‌کنش گونه‌ها با فاز ساکن تاثیر گذاشته و زمان بازداری یون‌ها را کاهش دهد. افزایش دما هم می‌تواند روی خواص فیزیکی و شیمیایی ستون تاثیر گذاشته و نتیجه مطلوبی حاصل نگردد. بنابراین دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای انجام آزمایش‌های جداسازی انتخاب شد.



شکل ۵. کروماتوگرام لانتانیم، سرییم، ساماریم، یوروپیوم، دیسپروزیم، هولمیم، اربیم، توریم و اورانیل (ستون: APS، فاز متحرک: شامل HTTA (۰/۰۱ M)، سرعت جریان: ۰/۵ ml/min، طول موج: ۲۵۰ nm و دمای 15°C)

۳-۴- تاثیر سرعت جریان فاز متحرک

در این بخش از آزمایش‌ها به بررسی سرعت فاز متحرک در محدوده ۰/۱-۰/۴۵ میلی‌لیتر در دقیقه برای بهبود جداسازی پیک‌ها پرداخته شد. نتایج حاصل در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در سرعت جریان ۰/۲۵ میلی‌لیتر در دقیقه ضمن جداسازی بهتر، پیک انتهایی به دو پیک تفکیک می‌شود. با افزایش بیشتر سرعت جریان فاز متحرک ضمن کاهش شدت پیک‌ها، زمان بازداری گونه‌ها نیز با فاز ساکن کاهش یافته و سریع‌تر از ستون خارج می‌شوند. بنابراین جداسازی مناسبی بین پیک‌ها حاصل نشده است.



شکل ۶. کروماتوگرام لانتانیم، سرییم، ساماریم، یوروپیوم، دیسپروزیم، هولمیم، اربیم، توریم و اورانیل



(ستون: APS، فاز متحرک: شامل HTTA (M)، سرعت جریان: ۰/۲۵ ml/min، طول موج: ۲۵۰ nm و دمای ۲۵°C)

۴- بحث و نتیجه گیری:

در این مقاله برای رسیدن به جداسازی مطلوب عناصر مورد مطالعه، روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به کار برده تا ضمن جداسازی یون‌های مورد نظر در شرایط بهینه و با بررسی پارامترهای مختلف، میزان کارایی این روش را در جداسازی یون‌های مورد نظر بررسی گردد. اثر غلظت شوینده، pH، دما، شدت جریان فاز متحرک مطالعه و بهینه شد. با توجه به بررسی عوامل مختلف موثر بر کیفیت جداسازی در بخش‌های قبلی، در نهایت موفق به جداسازی ۶ یون از ۹ یون موجود در نمونه فلزی بدست آمد. با استفاده از این روش و در شرایط بهینه بدست آمده ضمن جداسازی یون‌های اورانیل و توریم از یکدیگر و از یون‌های لانتانیدی، سه گروه لانتانیدهای سبک (لانتانیم و سریم)، میانی (ساماریم و یوروپیم) و سنگین (دیسپروزیوم به صورت یک پیک جدا، هولمیم و اربیم) نیز قادر به جداسازی از یکدیگر شدند و سپس دو پیک مستقل یون‌های توریم و اورانیل نیز مشاهده شد.

۵- مراجع:

- [۱] Atanassova, Maria. "Thenoyltrifluoroacetone: Preferable molecule for solvent extraction of metals—Ancient twists to new approaches." *Separations* ۹,۶ (۲۰۲۲): ۱۵۴.
- [۲] Okamura, Hiroyuki, and Naoki Hirayama. "Recent progress in ionic liquid extraction for the separation of rare earth elements." *Analytical Sciences* ۳۷,۱ (۲۰۲۱): ۱۱۹-۱۳۰.
- [۳] Komatsu, Yu, et al. "Solvent extraction separation of alkaline earth metal ions with thenoyltrifluoroacetone and trioctylphosphine oxide in carbon tetrachloride." *Solvent Extraction and Ion Exchange* ۹,۳ (۱۹۹۱): ۴۷۱-۴۷۹.
- [۴] Zhao, Zhigang, et al. "Selective extraction of scandium from transition metals by synergistic extraction with ۲-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide." *Solvent Extraction Research and Development, Japan* ۲۳,۲ (۲۰۱۶): ۱۳۷-۱۴۳.
- [۵] Tsukube, Hiroshi, Satoshi Shinoda, and Hitoshi Tamiaki. "Recognition and sensing of chiral biological substrates via lanthanide coordination chemistry." *Coordination chemistry reviews* ۲۲۶,۱-۲ (۲۰۰۲): ۲۲۷-۲۳۴.
- [۶] Rao, Linfeng, and Guoxin Tian. "Complexation of lanthanides with nitrate at variable temperatures: thermodynamics and coordination modes." *Inorganic chemistry* ۴۸,۳ (۲۰۰۹): ۹۶۴-۹۷۰.
- [۷] Garcia-Valls, Ricard, et al. "Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column." *Analytica chimica acta* ۴۳۹,۲ (۲۰۰۱): ۲۴۷-۲۵۳.
- [۸] Yafian, Mohammad Reza, A. A. Zamani, and Sadegh Rostamnia. "Thorium (IV) ion-selective transport through a bulk liquid membrane containing ۲-thenoyltrifluoroacetone as extractant-carrier." *Separation and purification technology* ۴۹,۱ (۲۰۰۶): ۷۱-۷۵.



جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Dowex 50W-X8 آغشته به استخراج‌کننده

TOPO (کد مقاله: ۱۳۹۲)

خانی، محمد حسن^۱ - قربانپور خمسه، علی اصغر^۱ - نجفیان، حسن^۱
^۱ - پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Dowex 50W-X8 آغشته‌سازی شده با استخراج‌کننده TOPO مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر پارامترهای عملیاتی مؤثر مانند pH اولیه محلول، زمان تماس و غلظت اولیه سرب در محلول و اثر آغشته‌سازی مورد ارزیابی قرار گرفت. با مطالعه اثر pH در فرآیند جذب مقدار بهینه pH اولیه محلول برای رسیدن به حداکثر مقدار جذب بایستی در حدود ۵ باشد. بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب نشان داد که فرآیند جذب در حدود ۱۲۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. داده‌های تعادلی تجربی با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مدل‌سازی شدند. نتایج مدل‌سازی نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر سازگاری بهتری با داده‌های تجربی دارد. حداکثر ظرفیت جذب ۲۴۳/۹۰ و ۲۷۷/۷۸ میلی گرم بر گرم به ترتیب برای جاذب‌های Dowex 50W-X8 با و بدون آغشته‌سازی توسط مدل لانگمویر به دست آمد. مقایسه نتایج جذب سرب توسط دو جاذب رزین با و بدون آغشته‌سازی نشان می‌دهد که آغشته‌سازی تأثیر قابل ملاحظه‌ای در افزایش ظرفیت جذب دارد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی؛ سرب؛ رزین Dowex 50W-X8؛ TOPO

Lead adsorption by Dowex 50W-X8 resin impregnated with TOPO extractant from aqueous solutions

Khani, M.H.^{۱*}, Ghorbanpour Khamseh, A.A.^۱, Najafian, H.^۱

^۱ - Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract:

The adsorption of lead from aqueous solutions was studied using Dowex 50W-X8 resin impregnated with TOPO extractant. The effects of operating parameters such as initial pH of the solution, contact time, and initial concentration of lead in the solution, and the effect of impregnation were evaluated. By studying the effect of pH on the adsorption process, the optimal initial pH of the solution to achieve maximum adsorption should be at 5. The study of the effect of contact time on the adsorption showed that the adsorption process reaches equilibrium in about 120 minutes. The experimental equilibrium data were modeled using Langmuir and Freundlich isotherms. The modeling results showed that the Langmuir isotherm has a better agreement with the experimental data. The maximum adsorption capacity of 243.90 and 277.78 mg/g was predicted for resin with and without impregnation, respectively, by the Langmuir model. Comparison of lead adsorption results by two resins with and without impregnation shows that impregnation has a significant effect on increasing the adsorption capacity.

Key words: Adsorption; Lead; Dowex 50W-X8 resin; TOPO



۱- مقدمه:

سرب یکی از فلزات سنگین خطرناک است که توسط جریان فاضلاب‌های صنعتی و به ویژه صنایع هسته‌ای به محیط زیست رها می‌شود. سرب ۲۱۴ یکی از دخترهای اورانیوم ۲۳۸ حاصل از فروپاشی هسته‌ای بوده و در واقع بیشتر گاماها منتشر شده از اورانیوم از رادیونوکلیدهای دختر مانند $Pb-214$ و $Bi-214$ منشاء می‌گیرند [۱]. سرب از جمله فلزات سنگینی است که در ترکیب شیمیایی پساب‌های حاصل از واحدهای فراوری شیمیایی اورانیوم وجود دارند [۲] که اثرات مخرب زیست‌محیطی دارند. کشور ایران برای تأمین سوخت هسته‌ای راکتور و مدیریت سوخت مصرف شده از چرخه سوخت باز استفاده می‌کند که این چرخه شامل مراحل اکتشاف، استخراج، تولید، تبدیل، غنی‌سازی و ساخت سوخت و مجتمع سوخت است. ایران دارای معادن اورانیوم در گچین، ساغند، نارینگان و زرین است که از آنها سنگ معدن اورانیوم استخراج شده و در تاسیسات فرآوری اورانیوم مورد فرآوری قرار می‌گیرد. تاسیسات فرآوری اورانیوم در اصفهان کیک زرد را به هگزافلوئید اورانیوم و اکسید اورانیوم تبدیل می‌کند [۳]. در سنگ معدن اورانیوم ناخالصی‌هایی وجود دارد که وارد پساب‌های این تاسیسات در مراحل تولید و تبدیل می‌شوند که عبارتند از: سرب، کادمیم، کبالت، کروم، آلومینیم، باریوم، بیسموت، کلسیم، مس، آهن، پتاسیم، لیتیم، منیزیم، منگنز، مولیبدن، سدیم، نئوبیم، نیکل، آنتیموان، قلع، استرانسیم، تیتانیوم، وانادیم، روی و زیرکونیم [۴]. با توجه به حضور این ناخالصی‌ها در پساب‌های صنایع فرآوری اورانیوم به دلیل خطرهای زیست‌محیطی جذب و حذف عناصر فوق ضرورت دارد. از این بین سرب یکی از این آلاینده‌ها است که جذب آن در این کار مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. تاسیسات آبکاری فلزات، استخراج معادن، عملیات فرآوری فلز و آلیاژ، سوزاندن سوخت، کارخانه‌های چرم‌سازی، ذوب، باتری‌سازی، پالایش نفت، تولید رنگ، آفت کش‌ها، کودهای شیمیایی از دیگر منابع اصلی آلاینده سرب می‌باشند [۵-۷].

رزین‌های تبادل یونی به دلیل کارایی بالا، جابجایی آسان و قابلیت بازسازی به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود [۸-۱۰]. برای افزایش ظرفیت جذب رزین Dowex ۵۰W-X^۸ از تکنیک آغشته‌سازی آن با حلال TOPO (اکسید تری اکتیل فسفین) می‌توان استفاده کرد. حلال TOPO یک ترکیب ارگانوفسفره خنثی است که می‌تواند کمپلکس‌های پایدار با یون‌های سرب ایجاد کرده و در نتیجه ظرفیت جذب رزین را افزایش می‌دهد. هدف از این کار تحقیقاتی بررسی پتانسیل جذب رزین Dowex ۵۰W-X^۸ آغشته به استخراج‌کننده TOPO به عنوان یک جاذب ^{۹۷}SIR جدید برای حذف سرب از محلول‌های آبی و همچنین ارزیابی اثر آغشته‌سازی بر ظرفیت جذب رزین است. در این راستا، تأثیر پارامترهای اصلی مؤثر بر فرآیند جذب مانند pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه سرب در محلول و زمان تماس بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها:

۲-۱- آغشته‌سازی

برای آغشته کردن رزین Dowex ۵۰W-X^۸ به استخراج‌کننده TOPO ابتدا رزین به مقدار ۵۰ گرم با آب دیونیزه شسته شد تا ناخالصی‌ها از بین رفته و منافذ داخلی آن برای فرآیند آغشته‌سازی آماده شود. سپس رزین شسته شده صاف شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق کاملاً خشک شد. ۱۰ گرم از این رزین خشک آمده شده با ۳۰ گرم TOPO در محلول تولوئن ۰/۵ مولار در دمای اتاق با استفاده از همزن با سرعت ثابت به مدت دو ساعت تماس داده شد. در نهایت، دانه‌های رزین آغشته شده با آب دیونیزه شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق کاملاً خشک شدند [۱۱].

^{۹۷} Solvent impregnated resin



۲-۲- آزمایش‌های جذب

برای انجام فرآیند جذب سرب توسط رزین Dowex ۵۰W-X^۸ قبل و بعد از آغشته‌سازی با حلال TOPO، مقدار معینی جاذب به مجموعه‌ای از فلاسک‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری ارلن حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترات سرب با غلظت‌های از پیش تعیین شده اضافه شد. فلاسک‌ها برای مدت معینی در تکاننده هم‌دما (شیکر انکوباتور) با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شدند. پس از تکمیل فرآیند جذب، از کاغذ صافی واتمن برای فیلتر کردن محلول سرب استفاده شد. نمونه‌برداری در فواصل زمانی مشخص انجام شد و غلظت سرب باقی‌مانده توسط اسپکتروفتومتر جذب اتمی Varian AA-۲۰۰ مجهز به کنترل خودکار مشعل مدل ۵۰۰۰ اندازه‌گیری شد. مقدار یون‌های فلزی جذب شده در واحد جرم رزین (mg/g) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد.

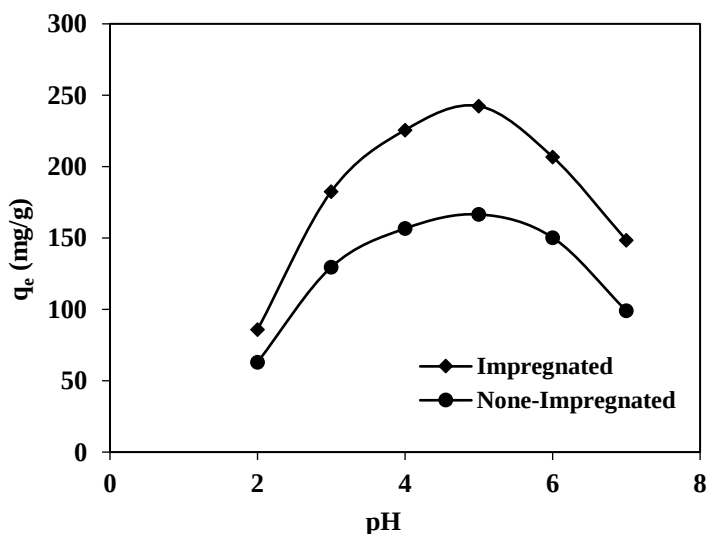
$$q = (C_i - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

که در آن C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول آزمایش بر حسب لیتر و M مقدار جاذب در محلول بر حسب گرم است.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- اثر pH

اثر pH بر جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Dowex ۵۰W-X^۸ قبل و بعد از آغشته‌سازی با حلال TOPO در محدوده ۲ تا ۷ مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) میزان جذب سرب توسط این دو جاذب را نشان می‌دهد.



شکل (۱) تاثیر pH بر جذب سرب توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (غلظت اولیه: ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر، زمان تماس: ۱۲ ساعت)

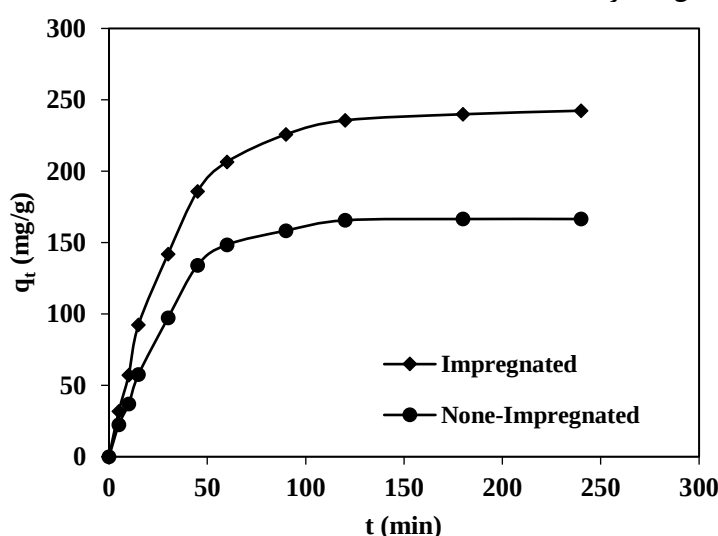
مطابق شکل، حداکثر میزان جذب هر دو جاذب در pH برابر با ۵ رخ می‌دهد، همچنین مقایسه منحنی‌های جذب سرب توسط این دو جاذب گویای این است که آغشته‌سازی جاذب با حلال TOPO تأثیر به‌سزایی در افزایش میزان جذب دارد. در pH های پایین‌تر، رقابت پروتون‌ها با کاتیون‌های سرب برای اتصال به مکان‌های تبادلپذیر جذب موجود در سطوح جاذب باعث کاهش قابل توجهی در میزان جذب سرب می‌شود. با افزایش pH، میزان جذب افزایش یافته و در نقاط بالاتر از حدود ۵، میزان جذب شروع به کاهش می‌کند که به دلیل فرآیندهای هیدرولیز ثانویه (ترکیب یون‌های فلزی توسط گروه‌های -OH) رخ می‌دهد.



[۱۲]. در نتیجه pH برابر با ۵ به عنوان pH بهینه این فرآیند جذب تعیین و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفته شد. فرآیند جذب در pH‌های قلیایی به دلیل رسوب‌گذاری مورد بررسی قرار نگرفت.

۳-۲- اثر زمان تماس

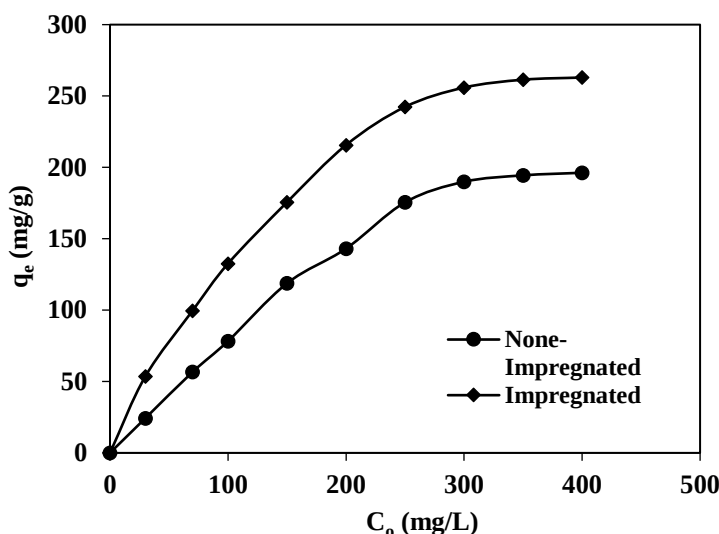
فرآیند جذب یون‌های سرب توسط رزین Dowex ۵۰W-X^۸ قبل و بعد از آغشته‌سازی در فواصل زمانی مختلف ارزیابی شد و نتایج جذب در شکل (۲) آورده شده است. مطابق شکل، در طول ۱۲۰ دقیقه اول فرآیند جذب، میزان سرب جذب شده با گذشت زمان افزایش می‌یابد و پس از این مدت تغییر قابل توجهی مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به نتایج می‌توان زمان رسیدن به تعادل جذب را ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفت. همچنین همان‌طور که انتظار می‌رفت در تمام بازه‌های زمانی میزان جذب سرب توسط رزین آغشته به حلال بیشتر است.



شکل (۲) تاثیر زمان بر جذب سرب توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۵، غلظت اولیه: ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر)

۳-۳- اثر غلظت اولیه

شکل (۳) نتایج بررسی اثر غلظت اولیه سرب بر میزان جذب آن برای جاذب‌های رزین با و بدون آغشته‌سازی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، با افزایش غلظت اولیه، میزان جذب افزایش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش گرادیان غلظت است که به عنوان نیروی محرکه فزاینده برای غلبه بر تمام مقاومت‌های انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد عمل می‌کند و منجر به افزایش جذب تا رسیدن به اشباع جاذب می‌شود. از آنجایی که تعداد مکان‌های اتصال سطحی جاذب محدود است، جذب در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال جاذب، مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌یابد.



شکل (۳) تاثیر غلظت اولیه فلز در محلول بر جذب تعادلی سرب توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۵، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر)

۴-۳- اثر آغشته‌سازی

در شکل‌های (۱) تا (۳) تأثیر آغشته‌سازی رزین Dowex ۵۰W-X^۸ با حلال TOPO در بهبود جذب سرب قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان جذب در اثر آغشته‌سازی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است، به طوری که در غلظت اولیه ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فلز میزان جذب از ۱۹۶/۲۳ به ۲۶۲/۹۶ میلی‌گرم بر گرم (حدود ۳۴ درصد) بالا رفته است. این پدیده بیانگر آن است که در رزین آغشته شده، هم رزین پلیمری Dowex ۵۰W-X^۸ و هم حلال TOPO در جذب سرب نقش دارند.

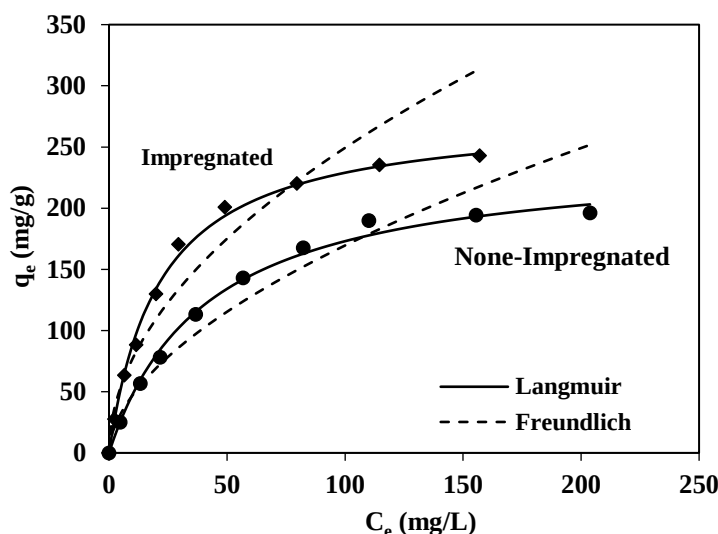
۵-۳- مدل‌سازی تعادلی

داده‌های تعادلی تجربی با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مدل‌سازی شدند. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب با معادله‌های (۲) و (۳) بیان می‌شوند [۱۰].

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در آن‌ها q_e مقدار جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m ثابت لانگمویر بر حسب میلی‌گرم بر گرم است که حداکثر ظرفیت جذب تک لایه را نشان می‌دهد و b ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و مربوط به انرژی جذب و میل ترکیبی محلول‌های اتصال، k_F ثابت فروندلیچ بر حسب لیتر بر گرم است که مربوط به ظرفیت جذب است و n ثابت فروندلیچ بدون بعد است. در شکل (۴) ایزوترم‌های جذب سرب توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی نشان داده شده است. مطابق این شکل مدل ایزوترم لانگمویر سازگاری بهتری با داده‌های تجربی دارد، به این معنی که سازوکار جذب می‌تواند به عنوان یک لایه در نظر گرفته شود و سطح جاذب به صورت یک لایه است. مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب ۲۴۳/۹۰ و ۲۷۷/۷۸ میلی‌گرم بر گرم را به ترتیب برای جاذب‌های Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی پیش‌بینی می‌کند.



شکل (۴) ایزوترم‌های جذب سرب توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۵، دز جذب: ۱ گرم در لیتر)

۴- نتیجه‌گیری:

جذب یون‌های سرب با استفاده از رزین Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی با استخراج کننده TOPO انجام شد و تأثیر آغشته‌سازی بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آغشته‌سازی رزین با استفاده از TOPO به طور قابل توجهی ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. همچنین تأثیر پارامترهای عملیاتی مؤثر مانند pH، زمان تماس و غلظت اولیه محلول بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه آنها تعیین شد. داده‌های تعادلی جذب توافق بسیار خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر نشان داد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که رزین Dowex ۵۰W-X^۸ آغشته‌سازی شده یا استخراج کننده TOPO می‌تواند یک جاذب مؤثر برای جذب و حذف یون‌های سرب از پساب‌های صنعتی باشد.

۵- مراجع:

[۱] McCain, R., P. Henwood, and A. Pope. High-Resolution Spectral Gamma Logging for Characterization of Radiological Contaminant Plumes in the Deep Vadose Zone-۱۴۵۳۸. In M^{۲۰۱۴} Conference, March. ۲۰۱۴.

۲- علیرضا کشتکار و همکاران، جذب زیستی اورانیوم به وسیله مخمر نان در حضور سرب و کادمیم و مدل‌سازی داده‌های تعادلی، مجله علوم و فنون هسته‌ای، دوره ۳۳، شماره ۲، ۱۴-۱، ۱۳۹۱.

۳- مهدی قربانی اشرف و پوریا حاتمی، اهمیت چرخه سوخت بسته در دستیابی به انرژی هسته‌ای پایدار و تجدیدپذیر در ایران، مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای، دوره ۴۶، شماره ۱، ۱۸۷-۱۷۶، ۱۴۰۴.

[۴] Busamongkol, A. and C. Rodthongkom, The Determination of Uranium and Trace Metal Impurities in Yellow Cake Sample by Chemical Method. ۱۹۹۹, Office of Atomic Energy for Peace.

[۵] Raj, K. and A.P. Das, Lead pollution: Impact on environment and human health and approach for a sustainable solution. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, ۲۰۲۳. ۵: p. ۷۹-۸۵.



- [۶] Abbaszade, G., et al., Lead and stable lead isotopes as tracers of soil pollution and human health risk assessment in former industrial cities of Hungary. *Applied geochemistry*, ۲۰۲۲. ۱۴۵: p. ۱۰۵۳۹۷.
- [۷] Kumar, S., et al., Lead and other elements-based pollution in soil, crops and water near a lead-acid battery recycling factory in Bangladesh. *Chemosphere*, ۲۰۲۲. ۲۹۰: p. ۱۳۳۲۸۸.
- [۸] Das, D., A. Das, and C. Sinha, A new resin containing benzimidazolylazo group and its use in the separation of heavy metals. *Talanta*, ۱۹۹۹. ۴۸(۵): p. ۱۰۱۳-۱۰۲۲.
- [۹] Chu, S., et al., Advances in chelating resins for adsorption of heavy metal ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ۲۰۲۲. ۶۱(۳۱): p. ۱۱۳۰۹-۱۱۳۲۸.
- [۱۰] Dai, Y., et al., Adsorption of cesium using supermolecular impregnated XAD-۷ composite: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, ۲۰۱۹. ۳۲۱: p. ۴۷۳-۴۸۰.
- [۱۱] Ali Khan, M., et al., Removal of rhodamine b from water using a solvent impregnated polymeric dowex $\text{Dowex}^{\text{®}}$ resin: Statistical optimization and batch adsorption studies. *Polymers*, ۲۰۲۰. ۱۲(۲): p. ۵۰۰.
- [۱۲] Khani, M., Dynamics and thermodynamics studies on the lead and cadmium removal from aqueous solutions by *Padina* sp. algae: studies in single and binary metal systems. *Separation Science and Technology*, ۲۰۱۳. ۴۸(۱۷): p. ۲۶۸۸-۲۶۹۹.



محاسبه رسانش حرارتی دی اکسید اورانیوم با استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی (کد مقاله :

(۱۴۰۴)

شیخی، سمیرا* - پیامی شبستر، محمود

۱. پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده:

امروزه دی اکسید اورانیوم متداول ترین سوخت هسته‌ای در راکتورهای آب سبک است. سوخت های هسته‌ای در راکتور در معرض تابش های شدید قرار می گیرند که این موضوع بر عملکرد سوخت تاثیر می گذارد و بنابراین بررسی خواص حرارتی سوخت در شرایط راکتور برای پیش بینی و بهبود عملکرد راکتور ضروری است. در این پژوهش، ما رسانش حرارتی دی اکسید اورانیوم را با استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی و رابطه‌ی گرین-کوبو محاسبه کردیم. نتایج تطابق خوبی را با نتایج آزمایشگاهی نشان داد.

کلمات کلیدی: سوخت هسته‌ای، دیاکسید اورانیوم، رسانش حرارتی، پتانسیل بین اتمی، دینامیک مولکولی تعادلی

Thermal Conductivity Calculation of Uranium Dioxide Using Equilibrium Molecular Dynamics

Sheykhi, Samira*, Payami Shabestar, Mahmoud

۱. Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran, Northen Kargar St., Tehran

Abstract:

Today, uranium dioxide is the most common nuclear fuel in light water reactors. Nuclear fuels are exposed to intense radiation in the reactor, which affects the performance of the fuel, and therefore, it is necessary to study the thermal properties of the fuel under reactor conditions to predict and improve reactor performance. In this study, we calculated the thermal conductivity of uranium dioxide using equilibrium molecular dynamics and the Green-Kubo relationship. The results showed good agreement with experimental results.

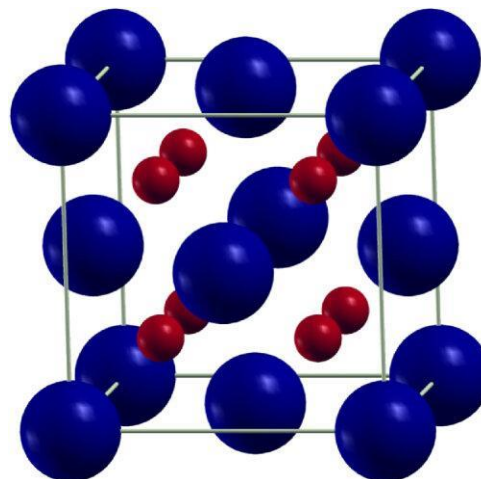
Keywords: Nuclear fuel, Uranium dioxide, Thermal conductivity, Interatomic potential, Equilibrium molecular dynamics



۱ - مقدمه:

کار اصلی راکتورهای هسته ای تولید انرژی گرمایی از شکافت هسته ای می باشد. راکتورها تقریباً ۱۵ درصد از برق جهان را تامین می کنند. امروزه دی اکسید اورانیوم متداول ترین سوخت هسته ای در راکتورهای آب سبک است. سوخت های هسته ای در راکتور در معرض تابش های شدید قرار می گیرند که این موضوع بر عملکرد سوخت تاثیر می گذارد و بنابراین بررسی خواص حرارتی سوخت در شرایط راکتور برای پیش بینی و بهبود عملکرد راکتور ضروری است. این سوخت باید قادر باشد تا سال ها تحت شرایط سخت با آسیب های تابشی متنوع کار کند. وظیفه ای اصلی میله های سوخت در راکتور، تولید انرژی حرارتی و انتقال آن به خنک کننده ی راکتور است. بنابراین دانستن رفتار ظرفیت حرارتی و فرایندهای مربوط به انتقال حرارت در یک راکتور هسته ای برای پیش بینی کارایی سوخت در طول پرتودهی لازم است. رسانش حرارتی پارامتر کلیدی برای تعیین توزیع دما و بنابراین تغییرات ابعادی ناشی از انبساط حرارتی، نرخ رهایی گازهای حاصل از شکافت و ذوب سوخت در حوادث می باشد. بنابراین درک رفتار حرارتی ^{238}U امری حیاتی است. در نیمرسانا ها و عایق ها گرما به وسیله ی ارتعاشات شبکه منتقل می شود، به عبارت دیگر در انتقال حرارت در یک شبکه ی نیمرسانا، فونون ها نقش اصلی را بازی می کنند. در نتیجه برای درک خواص حرارتی، فهم صحیح خواص فونونی ماده اهمیت به سزایی دارد. مفاهیم فونونی کمیته مفید برای محاسبه ی خواص متنوع و رفتار مواد کریستالی از قبیل خواص حرارتی، خواص مکانیکی، گذار فاز و ابررسانایی است. به دلیل اهمیت دی اکسید اورانیوم در صنعت هسته ای، دینامیک شبکه و رسانش حرارتی ^{238}U بطور مکرر تحت مطالعات نظری و آزمایشگاهی بوده است و سال هاست که محققان زیادی بر روی این موضوع کار کرده اند [۱،۲،۳،۴،۵،۶،۷،۸،۹،۱۰،۱۱]. طبق بررسی های آزمایشگاهی بلور دی اکسید اورانیوم یک عایق مات است که در دمای زیر ۳۰ درجه ی کلوین خاصیت پادفرومغناطیسی غیرهمخط دارد و در دماهای بالاتر یک پارامغناطیس است. ساختار کپه ای این بلور خالص متعلق به گروه فضایی ۲۲۵ با ساختار فلوئوریت و ثابت شبکه ی $a=b=c=0.47$ = آنگستروم می باشد [۱۲،۱۳]. اتم های اورانیوم در مکان های یک ساختار FCC نشسته اند در حالی که اتم های اکسیژن در مکان هایی با تقارن $Pa\bar{3}$ جای گرفته اند [۱۴] (شکل ۱).

در کارهای پیشین، ما رسانش حرارتی دی اکسید اورانیوم را با مدلسازی حالت پارامغناطیس توسط محاسبات غیر-اسپین-قطبیده، و صرفنظر کردن از اعمال تصحیح هابارد و با حل معادله ی BTE به دست آوردیم [۱۵] و [۱۶] و [۱۷]. در این پژوهش رسانش حرارتی بلور دی اکسید اورانیوم را با استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی و روش گرین-کوبو محاسبه کردیم.





شکل (۱) ساختار فلوئوریت UO_2 . کره‌های آبی و قرمز رنگ به ترتیب نماینده‌ی اتم‌های اورانیوم و اکسیژن هستند.

۲ - مبانی نظری:

رسانش حرارتی یک خاصیت تراپردی است که نقش مهمی را در بسیاری از کاربردها ایفا می‌کند. در نیمه هادی‌ها و عایق‌ها گرما به وسیله‌ی ارتعاشات شبکه منتقل می‌شود. در دمای بالای چند ده درجه‌ی کلوین، پدیده‌ی غالب در رسانش حرارتی شبکه‌ی نیم رسانا پراکندگی سه فونونی است که ناشی از ناهماهنگ بودن پتانسیل بین اتمی است. پراکندگی ناهماهنگ فونون یک فرایند مقاومتی ذاتی است و نیازی به حضور نقیصه‌ها، ناخالصی‌ها و یا مرزخانه‌ها ندارد. برای محاسبه‌ی رسانش حرارتی سه فرمالیزم اصلی وجود دارد که عبارتند از: الف) - محاسبه‌ی رسانش حرارتی با استفاده از معادله‌ی فونون-بولتزمن، ب) - استفاده از دینامیک مولکولی غیرتعادلی و پ) - استفاده از رابطه گرین-کوبو در دینامیک مولکولی تعادلی. در این محاسبه‌ها رسانش حرارتی دی‌اکسید اورانیوم را از روش دینامیک مولکولی تعادلی و با استفاده از رابطه گرین-کوبو به دست آوردیم.

در دینامیک مولکولی تعادلی، ضرایب تراپردی با استفاده از نظریه‌ی اتلاف-افت و خیز محاسبه می‌شوند. این نظریه توسط رابطه‌ای به نام گرین-کوبو بیان می‌شود. این فرمولبندی ارتباط بین ضرایب غیرتعادلی و افت و خیزهای خودبخودی موجود در تعادل را نشان می‌دهد. چنین ارتباطی مهم است زیرا نشان می‌دهد که برای محاسبه‌ی ضرایب تراپردی نیازی به دانستن کامل تابع توزیع غیرتعادلی نمی‌باشد و از نقطه نظر محاسباتی، شبیه سازی سیستم‌های تعادلی کاری بس ساده تر است. رابطه‌ی گرین-کوبو که در محاسبات دینامیک مولکولی به کار می‌رود دارای شکل کلی زیر می‌باشد:

$$\lambda = \alpha \int_0^{\infty} d\tau \langle A_0(t) A_0(0) \rangle_{eq} \quad (1)$$

که در آن λ ضریب ترابرد موردنظر (در این مورد رسانش حرارتی)، A_0 مشاهده پذیر و $\langle \rangle$ یک ثابت است. رابطه‌ی گرین-کوبو بسته به اینکه کمیت میکروسکوپی مورد نظر چه باشد، متفاوت خواهد بود. در مورد انتقال حرارت، رابطه‌ای بین رسانش حرارتی و افت و خیز خودبخودی شار گرمایی خواهیم داشت:

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^{\infty} dt \langle J(0) J(t) \rangle_{eq} \quad (2)$$

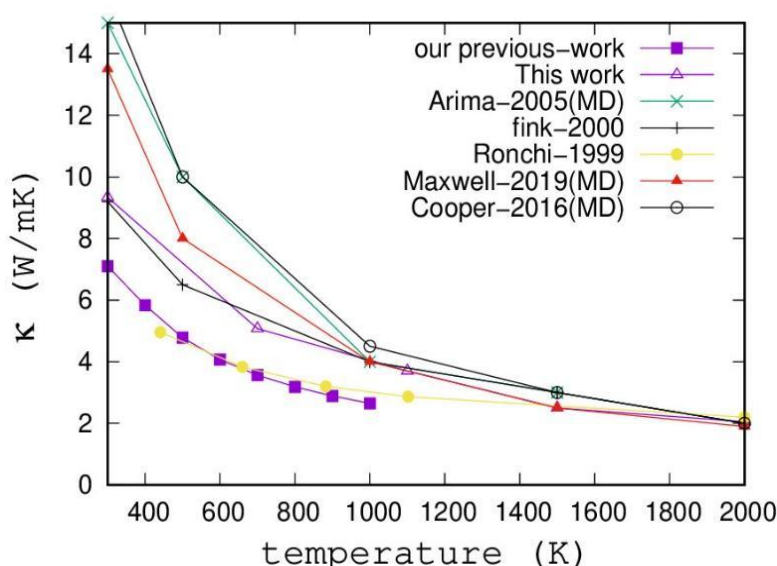
که در آن $J(t)$ شار گرمایی می‌باشد. عبارت دقیق $J(t)$ به مکان یون‌ها و سرعت‌های آن‌ها در زمان t بستگی دارد.

مزیت این روش در مقایسه با دو روش ذکر شده در بالا در آن است که اولاً اثرات اندازه‌ای در آن کوچک است و دوم اینکه در تمام دماها قابل کاربست می‌باشد و سوم اینکه برهمکنش بین اتم‌ها را بطور کامل لحاظ می‌کند.



۳ - روش انجام کار و نتایج:

در این پژوهش رسانش حرارتی دی‌اکسید اورانیوم با استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی محاسبه شده است. در این محاسبه از پکیج محاسباتی لمپس^{۹۸} [۱۸] و از پتانسیل بین اتمی کوپر^{۹۹} [۱۹] برای توصیف برهم‌کنش بین اتم‌ها استفاده کردیم. برای محاسبه رسانش حرارتی از یک سوپرسل $6 \times 6 \times 6$ با تعداد اتم ۲۵۹۲ اتم استفاده شده که شامل ۸۶۴ اتم اورانیوم و ۱۷۲۸ اتم اکسیژن می‌باشد. سیستم ساخته شده ابتدا در دمای صفر کاملاً بهینه شده و ثابت شبکه‌ی بهینه محاسبه شد. سپس تحت دما و فشار ثابت (مجموعه NPT) با کاربرد باروستات نوز-هوور^{۱۰۰} برای ۵۰ پیکوثانیه واهلش یافت. در ادامه برای محاسبه پارامترهای مورد نیاز رابطه‌ی گرین-کوبو، محاسبات برای حدود ۵۰۰ پیکوثانیه در انرژی و حجم ثابت (مجموعه NVE) ادامه یافت. گام زمانی در هر مرحله برابر 0.01 پیکوثانیه بود. این محاسبات برای دماهای ۳۰۰، ۷۰۰، ۱۱۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ در فشار صفر انجام شد. نتایج این محاسبات در شکل ۲ رسم شده و با نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از محاسبات دینامیک مولکولی دیگران و همچنین محاسبه قبلی گروه ما (که نتیجه‌ی حل معادله‌ی ترابرد فونون-بولتزمن بود) مقایسه شده است. در این نمودار رسانش حرارتی بر حسب دماهای مختلف رسم شده است.



^{۹۸} LAMMPS

^{۹۹} Cooper

^{۱۰۰} Nose-Hoover



شکل (۲) رسانش حرارتی شبکه‌ی دی اکسید اورانیوم بر حسب دما. مثلث‌های تو خالی بنفش متناظر با محاسبات دینامیک مولکولی این محاسبه هستند که با مقادیر آزمایشگاهی فینک^{۱۰۱} [۵]، رونکی^{۱۰۲} [۲۰] و محاسبات دینامیک مولکولی آریما [۸]^{۱۰۳}، کوپر^{۱۰۴} [۲۱] و ماکسول^{۱۰۵} [۲۲] مقایسه شده‌اند.

همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود نتایج حاصل از این محاسبه تطابق بسیار خوبی را با نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد. همچنین نسبت به محاسبات دینامیک مولکولی دیگر تطابق بیشتری با نتایج آزمایشگاهی دیده می‌شود.

۴ - نتیجه‌گیری:

با توجه به اهمیت سوخت دی اکسید اورانیوم در راکتورهای هسته‌ای، بررسی و محاسبه‌ی رسانش حرارتی برای پیش بینی حوادث و کارایی بالاتر راکتور جایگاه ویژه‌ای دارد. ما در این پژوهش رسانش حرارتی دی اکسید اورانیوم را با استفاده از دینامیک مولکولی تعادلی و رابطه‌ی گرین-کوبو محاسبه کردیم. نتایج تطابق خوبی را با نتایج آزمایشگاهی نشان داد. همچنین در مقایسه با محاسبات دینامیک مولکولی با پتانسیل بین اتمی مشابه دیگران، نزدیکی بیشتری با نتایج آزمایشگاهی دیده شد. **مراجع:**

۱. T. Godfrey, W. Fulkerson, T. Kollie, J. Moore, D. McElroy, J. of the American Ceramic Society ۴۸ (۶) (۱۹۶۵) ۲۹۷-۳۰۵.
۲. G. Dolling, R. Cowley, A. Woods, Canadian Journal of Physics ۴۳ (۸) (۱۹۶۵) ۱۳۹۷-۱۴۱۳.
۳. L. Goldsmith, J. Douglas, J. of Nucl. Mater. ۴۷ (۱) (۱۹۷۳) ۳۱-۴۲.
۴. J. Fink, M. Chasanov, L. Leibowitz, J. of Nucl. Mater. ۱۰۲ (۱) (۱۹۸۱) ۱۷ - ۲۵.
۵. J. Fink, J. of Nucl. Mater. ۲۷۹ (۱) (۲۰۰۰) ۱-۱۸.
۶. S. Motoyama, Y. Ichikawa, Y. Hiwatari, A. Oe, Phys. Rev. B ۶۰ (۱) (۱۹۹۹) ۲۹۲.
۷. K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, J. of Alloys and Compounds ۳۰۷ (۲۰۰۰) ۱۰-۱۶.
۸. T. Arima, S. Yamasaki, Y. Inagaki, K. Idemitsu, J. of Alloys and Compounds ۴۰۰ (۲۰۰۵) ۴۳-۵۰.
۹. G. Kaur, P. Panigrahi, M. C. Valsakumar, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering ۲۱ (۲۰۱۳) ۰۶۵۰۱۴.
۱۰. J. W. L. Pang, W. J. L. Buyers, A. Chernatynskiy, M. D. Lumsden, B. C. Larson, S. R. Phillpot, Phys. Rev. Lett. ۱۱۰ (۲۰۱۳) ۱۵۷۴۰۱.
۱۱. Resnick, K. Mitchell, J. Park, E. B. Farfn, T. Yee, Nuclear Engineering and Technology (۲۰۱۹). doi:https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.net.۲۰۱۹.۰۳.۰۱۱.
۱۲. G. Amoretti, A. Blaise, R. Caciuc, J. M. Fournier, M. T. Hutchings, R. Osborn, A. D. Taylor, Phys. Rev. B ۴۰ (۱۹۸۹) ۱۸۵۶-۱۸۷۰.
۱۳. J. Faber, G. H. Lander, B. R. Cooper, Phys. Rev. Lett. ۳۵ (۱۹۷۵) ۱۷۷۰-۱۷۷۳.

^{۱۰۱} Fink

^{۱۰۲} Ronchi

^{۱۰۳} Arima

^{۱۰۴} Cooper

^{۱۰۵} Maxwell



۱۴. M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, Physical Review B ۷۰ (۱) (۲۰۰۴) ۰۱۴۱۱۳.
۱۵. سمیرا شیخی، محمود پیامی، مجله ی پژوهش فیزیک ایران، جلد ۲۰ شماره ۱ سال ۱۳۹۹ صفحه ۶۵-۷۲.
۱۶. S. Sheykhi, M. Payami, *Iran J Sci Technol Trans* ۴۴ (۲۰۲۰) ۱۵۸۵-۱۵۹۳
۱۷. S. Sheykhi, M. Payami, *Physica C: Superconductivity and its Applications* ۵۴۹ (۲۰۱۸) ۹۳-۹۴.
۱۸. S. Plimpton, P. Crozier, A. Thompson, LAMMPS-Large-Scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator, vol. ۱۸, Sandia. Natl. Lab. (۲۰۰۷)
۱۹. M. Cooper, M. Rushton, R. Grimes, *J. Phys. Condens. Matter*. ۲۶ (۱۰) (۲۰۱۴), ۱۰۵۴۰۱.
۲۰. Ronchi, M. Sheindlin et al. *J. App. Phys.* ۸۵ (۲) (۱۹۹۹) ۷۷۶-۷۸۹.
۲۱. M. Cooper, C. Stanek, X. Liu et al. *MRS Adv.* ۱(۳۵) (۲۰۱۶) ۲۴۸۳-۲۴۸۷.
۲۲. Maxwell, J. Pencer, *Annals of Nuclear energy*, ۱۳۱ (۲۰۱۹) ۳۱۷-۳۲۴.

بررسی سینتیک و تعادل جذب کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Dowex 50W-

X^۸ آغشته به تری اکتیل فسفین اکسید (کد مقاله : ۱۴۲۰)

قربانپور خمسه، علی اصغر^{۱*} - خانی، محمد حسن^۱ - فاریادی، محمد^۱

۱- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

عملکرد و پتانسیل رزین Dowex ۵۰W-X^۸ آغشته‌سازی شده با استخراج کننده تری اکتیل فسفین اکسید برای جذب یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی موثر بر جذب، یعنی pH اولیه محلول، غلظت اولیه یون‌های کادمیم و زمان تماس بررسی شد. مطالعه اثر زمان تماس بر فرآیند جذب به منظور دستیابی به زمان تعادل جذب بررسی شد و نتایج نشان داد که فرآیند جذب در مدت زمان ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برای جاذب‌های داوکس عادی و داوکس آغشته‌سازی شده با تری اکتیل فسفین اکسید به تعادل می‌رسد. هم‌چنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای توصیف این فرآیند جذب تطابق بهتری با داده‌های تجربی نشان داد. مدل‌سازی تعادل جذب نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر می‌تواند رفتار تعادلی جذب کادمیم توسط هر دو جاذب داوکس عادی و داوکس آغشته‌سازی شده با تری اکتیل فسفین اکسید به ترتیب با حداکثر ظرفیت جذب ۱۷۵/۴۴ و ۱۹۶/۰۸ میلی‌گرم بر گرم به خوبی توصیف نماید.

کلمات کلیدی: کادمیم، رزین Dowex ۵۰W-X^۸، تری اکتیل فسفین اکسید، سینتیک، جذب تعادلی

Kinetics and equilibrium of cadmium adsorption by Dowex ۵۰W-X^۸ resin impregnated with trioctyl phosphine oxide from aqueous solutions

Ghorbanpour Khamseh, A.A.^{۱*}, Khani, M.H.^۱, Fariadi, M.^۱



۱- Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Institute of Nuclear Science and Technology,
Tehran, Iran

Abstract:

The performance and potential of Dowex $\circ\circ$ W-X $\wedge$ resin impregnated with trioctyl phosphine oxide extractant for the adsorption of cadmium ions from aqueous solutions were evaluated. The effect of the operating parameters affecting the adsorption, namely the initial pH of the solution, the initial concentration of cadmium ions, and the contact time were investigated. The effect of the contact time on the adsorption process was studied in order to achieve the adsorption equilibrium time and the results showed that the adsorption process reached equilibrium at ۹۰ and ۱۲۰ minutes for the Dowex and impregnated Dowex, respectively. Also, the pseudo-second-order kinetic model showed a better agreement with the experimental data to describe the adsorption process. The adsorption equilibrium modeling showed that the Langmuir isotherm model could well describe the equilibrium behavior of cadmium adsorption by both Dowex and impregnated adsorbents impregnated with trioctyl phosphine oxide with the obtained maximum adsorption capacities of ۱۷۵,۴۴ and ۱۹۶,۰۸ mg/g, respectively.

Keywords: Cadmium, Dowex $\circ\circ$ W-X $\wedge$ resin, Trioctyl phosphine oxide, Kinetics, Equilibrium



۱- مقدمه:

کادمیم به عنوان یکی از آلاینده‌های جدی زیست محیطی است که از طریق فعالیت‌های صنعتی شامل صنایع هسته‌ای، تولید باتری، کابل‌های الکتریکی، سلول‌های فوتوالکتریک، رنگ‌های مبتنی بر کادمیم، جواهرسازی، لحیم کاری و پالایش روی وارد محیط زیست می‌شود. این فلز سنگین به دلیل سمیت بسیار بالا می‌تواند سلامتی گیاهان، حیوانات و انسان را به طور جدی تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین جذب و حذف این عنصر از پساب‌های خروجی صنایع به ویژه هسته‌ای از ضروریات می‌باشد [۱]. از جمله متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای حذف کادمیم از پساب‌های صنعتی استفاده از رزین‌های تبادل یونی است که به دلیل کارایی بالا و قابلیت بازیابی به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین به کار می‌رود [۲]. یکی از رزین‌های تبادل یونی مؤثر در جذب فلزات سنگین Dowex ۵۰W-X^۸ می‌باشد که می‌توان برای جذب و حذف کادمیم از محلول‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار داد [۳]. برای افزایش ظرفیت جذب رزین‌ها، تکنیک آغشته‌سازی آن‌ها با حلال‌ها اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است [۴، ۵]. استفاده از استخراج کننده‌هایی مانند تری بوتیل فسفات (TBP) و تری اکتیل فسفین اکسید (TOPO) در این زمینه مؤثر بوده‌اند. در این تحقیق استخراج کننده TOPO برای افزایش ظرفیت جذب رزین مورد بررسی قرار گرفته این نوع جاذب‌ها به عنوان یک جاذب SIR^{۱۰۶} شناخته می‌شوند. در این راستا، تأثیر پارامترهای اصلی مؤثر بر فرآیند جذب کادمیم با رزین Dowex ۵۰W-X^۸ آغشته به استخراج کننده TOPO، مانند pH اولیه محلول، غلظت اولیه فلز در محلول و زمان تماس بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها:

۲-۱- مواد

رزین Dowex ۵۰W-X^۸ گرید آزمایشگاهی، تری اکتیل فسفین اکسید (TOPO) با خلوص بیش از ۹۸ درصد، نیترات کادمیم چهار آبه و سایر مواد شیمیایی از مرک (دارمشتات، آلمان) تهیه گردید.

۲-۲- آغشته‌سازی

ابتدا رزین مورد مطالعه، با استخراج کننده TOPO آغشته شد. برای این منظور مقدار ۳۰ گرم رزین برای حذف ناخالصی‌ها سه بار با آب دیونیزه شسته و سپس صاف شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد. مقدار ۱۰ گرم از این رزین در دمای اتاق با ۳۰ گرم TOPO در محلول تولوئن ۰/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت تماس داده شد. سپس دانه‌های رزین آغشته شده از فاز آلی جدا شده و چندین بار با اسید نیتریک ۲ مولار شسته شدند. در نهایت دانه‌های رزین آماده شده با آب دیونیزه شسته و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شده و برای استفاده در آزمایشات آتی نگهداری گردید [۶].

۲-۳- روش آزمایش

برای انجام آزمایش‌های جذب یون کادمیم با رزین Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی با TOPO، مقدار مشخصی از این جاذب‌ها به مجموعه‌ای از ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترات کادمیم با غلظت‌های از پیش تعیین شده اضافه شد. ارلن مایرها برای مدت معینی در شیکر انکوباتور با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و در دمای اتاق هم‌زده شدند. غلظت کادمیم باقی‌مانده در محلول‌ها توسط اسپکتروفتومتر جذب اتمی Varian AA-۲۰۰ مجهز به کنترل خودکار مشعل مدل ۵۰۰۰ اندازه‌گیری شدند. مقدار یون‌های فلزی جذب شده در واحد جرم رزین (mg/g) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد.

^{۱۰۶} Solvent impregnated resin



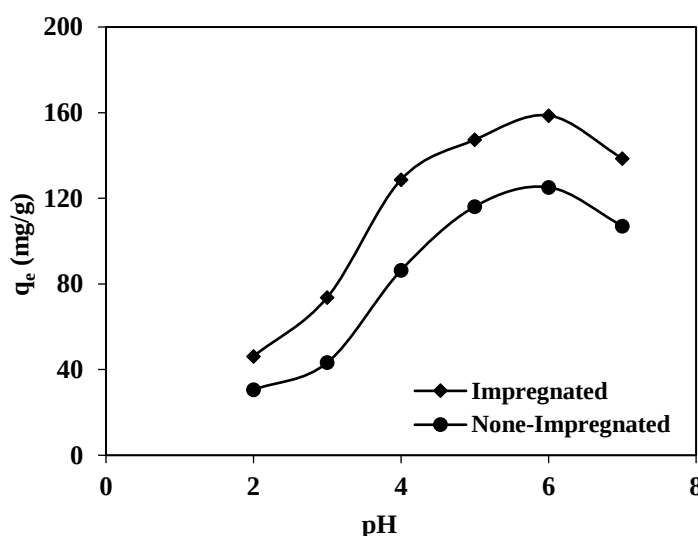
$$q = (C_i - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

که در آن C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول آزمایش بر حسب لیتر و M مقدار جاذب در محلول بر حسب گرم است.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- اثر pH

تأثیر pH بر جذب یون‌های کادمیم با استفاده از رزین Dowex ۵۰W-X^۸ قبل و بعد از آغشته‌سازی با حلال TOPO در شکل (۱) نشان داده شده است.

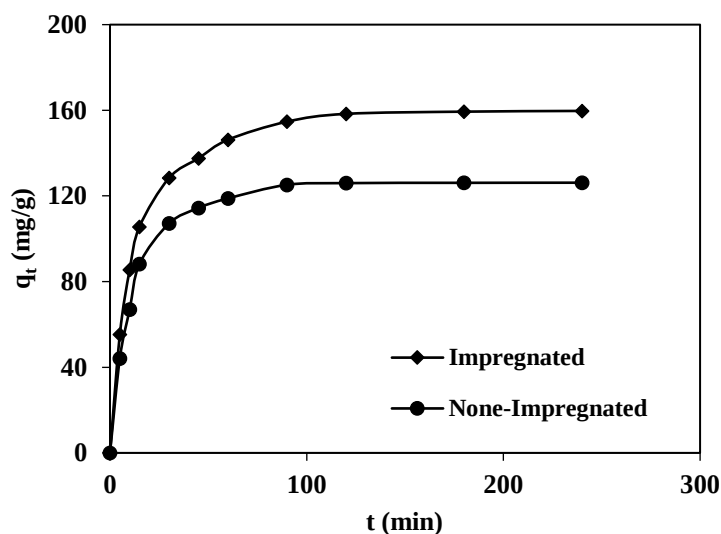


شکل (۱) تأثیر pH بر جذب کادمیم توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (غلظت اولیه: ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر، زمان تماس: ۱۲ ساعت)

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در pH های پایین‌تر مقدار جذب پایین است. با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد و در pH برابر با ۶ به حداکثر مقدار خود می‌رسد و با افزایش بیشتر pH میزان جذب مجدداً کاهش می‌یابد. این پدیده به دلیل رقابت کاتیون‌های H^+ با کاتیون‌های کادمیم برای اشغال سایت‌های تبادلی یونی جذب موجود در سطوح جاذب است. در pH های قلیایی، به دلیل احتمال رسوب‌گذاری کادمیم، آزمایشات جذب مورد بررسی قرار نگرفت.

۳-۲- اثر زمان تماس

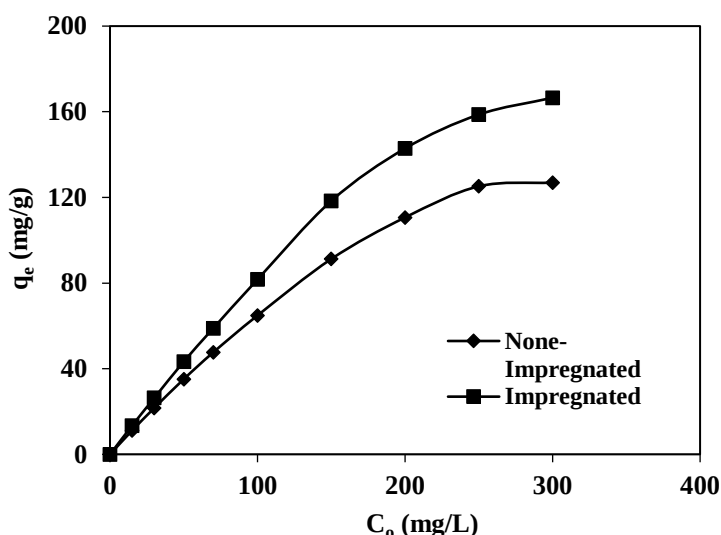
فرآیند جذب یون‌های کادمیم توسط رزین Dowex ۵۰W-X^۸ قبل و بعد از آغشته‌سازی در فواصل زمانی مختلف انجام شد. مطابق شکل (۲) فرآیند جذب کادمیم فرآیند با هر دو جذب در ابتدا سریع است، به طوری که تقریباً ۹۰ درصد جذب در ۶۰ دقیقه ابتدایی اتفاق می‌افتد و متعاقباً میزان جذب کاهش یافته و در زمان ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برای جاذب های داوکس و داوکس آغشته سازی شده با تری اکسید فسفین اکسید به تعادل می‌رسد. مطابق انتظار میزان جذب کادمیم توسط رزین آغشته‌سازی شده نسبت به رزین عادی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است (از ۱۲۵/۹۸ تا ۱۵۸/۳۲ میلی گرم بر گرم در زمان تعادلی).



شکل (۲) تاثیر زمان بر جذب کادمیم توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۶، غلظت اولیه: ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر)

۳-۳- اثر غلظت اولیه

اثر غلظت اولیه محلول بر مقدار جذب در شکل (۳) برای جاذب‌های با و بدون آغشته‌سازی نشان داده شده است. مطابق شکل، مقدار جذب کادمیم با افزایش غلظت اولیه با شیب نسبتاً زیاد افزایش می‌یابد تا به حالت تخت می‌رسد. دلیل این امر این است که غلظت اولیه به عنوان نیروی محرکه جذب عمل می‌کند و افزایش غلظت اولیه سبب بالا رفتن میزان جذب می‌شود. اما در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن محل‌های جذب، افزایش چندانی در میزان رخ نمی‌دهد. هم‌چنان مطابق شکل (۳) میزان جذب در اثر آغشته‌سازی به طور قابل توجهی افزایش یافته است، به طوری که در غلظت اولیه ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر فلز میزان جذب از ۱۲۶/۹۳ به ۱۶۶/۵۴ میلی گرم بر گرم (حدود ۳۱ درصد افزایش را نشان می‌دهد).

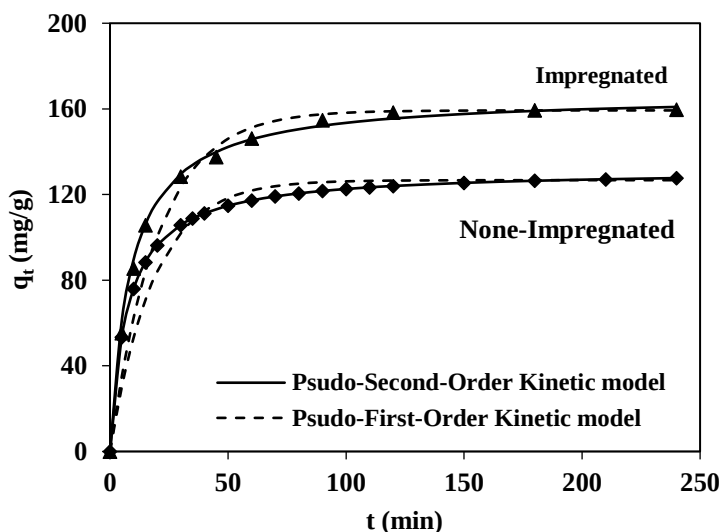


شکل (۳) تاثیر غلظت اولیه فلز در محلول بر جذب تعادلی کادمیم توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۶، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر)



۳-۴- مدل‌سازی سینتیکی

مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم که معمولاً برای توصیف سرعت فرآیندهای جذب به صورت گسترده استفاده می‌شوند برای تعیین سینتیک فرآیند جذب کادمیم با دو جاذب مورد مطالعه استفاده شد.



شکل (۴) سینتیک جذب کادمیم با Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۶، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر) مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب به صورت معادلات (۲) و (۳) بیان می‌گردند [۷].

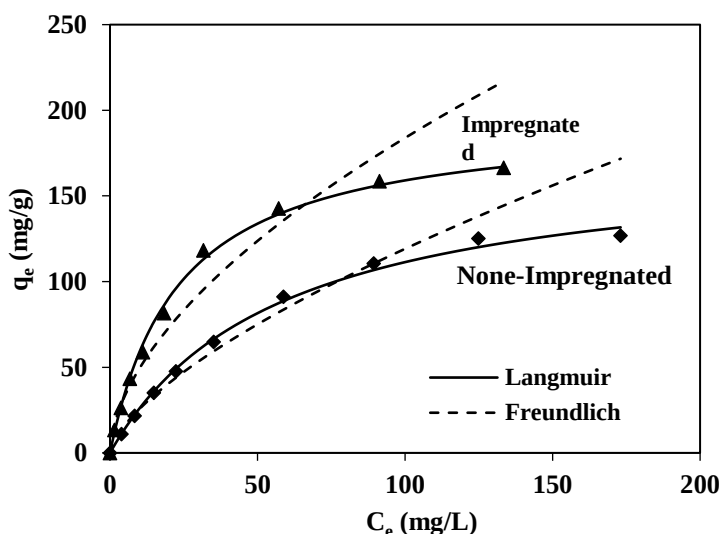
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

که در آن q_e و q_t (mg/g) مقدار کادمیم جذب شده در تعادل و در زمان t (min)، k_1 (1/min) و k_2 (g/mg.min) به ترتیب ثابت سرعت سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم می‌باشند. نتایج مدل‌سازی فرآیند جذب در شکل (۴) ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، داده‌های سینتیکی تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای هر دو جاذب تطابق بهتری دارد، که دلالت بر نوعی برخورد یا تعامل با مکان‌های مستقل جذب در طول مرحله محدود کننده سرعت دارد. ثابت سرعت سینتیکی شبه مرتبه دوم برای Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی به ترتیب ۰/۰۰۱۱ و ۰/۰۰۰۷ (g/mg.min) به دست آمد.

۳-۵- مدل‌سازی تعادلی

به منظور طراحی یک سیستم جذب برای جداسازی یون‌های فلزی، یافتن مدل ایزوترم مناسب برای توصیف نتایج آزمایش‌های تعادلی ضروری است. برای این فرآیند، ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ جهت مدل‌سازی تعادلی جذب مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل (۵) ایزوترم جذب کادمیم توسط Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی (pH: ۶، دز جاذب: ۱ گرم در لیتر) ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب با معادله‌های (۴) و (۵) بیان می‌شوند [۸].

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (۴)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (۵)$$

که در آن‌ها q_e مقدار جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m ثابت لانگمویر بر حسب میلی‌گرم بر گرم است که حداکثر ظرفیت جذب تک لایه را نشان می‌دهد و b ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و مربوط به انرژی جذب و میل ترکیبی محل‌های اتصال، k_F ثابت فروندلیچ بر حسب لیتر بر گرم است که مربوط به ظرفیت جذب است و n ثابت فروندلیچ بدون بعد است. نتایج مدل‌سازی ایزوترم‌ها در شکل (۵) ارائه شده است. با توجه به این شکل مدل لانگمویر سازگاری بهتری با داده‌های تجربی برای هر دو جاذب نشان می‌دهد. بنابراین مکانیسم جذب را می‌توان تک لایه در نظر گرفت و لذا سطح جاذب از نظر انرژی جذب همگن است. بر اساس نتایج مدل لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب کادمیم برابر با ۱۷۵/۴۴ و ۱۹۶/۰۸ میلی‌گرم بر گرم را به ترتیب برای Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی پیش بینی می‌کند. نتایج حاصله در این کار با نتایج مطالعات محققین دیگر روی جاذب‌های مشابه برای جذب کادمیوم قابل مقایسه است از جمله جذب کادمیوم با جاذب رزین آمبرلیت XAD-۷HP آغشته شده با سیانکس ۹۲۳، جذب کادمیوم با رزین داوکس G-۲۶ عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی سولفونیک و رزین پروموت MTS۹۵۷۰ عامل‌دار شده با گروه‌های سولفونیک و فسفونیک که به ترتیب از حداکثر ظرفیت جذب ۲۴/۳۹، ۷۸/۱۲۵ و ۵۹/۰۲ میلی‌گرم بر گرم برخوردار بودند [۹ و ۱۰].

۴- نتیجه‌گیری:

جذب کادمیم با استفاده از رزین Dowex ۵۰W-X^۸ با و بدون آغشته‌سازی با استخراج کننده TOPO انجام شد. نتایج نشان داد که آغشته‌سازی رزین به طور قابل توجهی ظرفیت جذب جاذب را افزایش می‌دهد. همچنین تأثیر پارامترهای عملیاتی مؤثر مانند pH، زمان تماس و غلظت اولیه محلول بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه آنها به ترتیب ۶، ۹۰ دقیقه برای رزین و ۱۲۰ دقیقه برای رزین اشباع شده و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد. مدل‌سازی سینتیکی سیستم جذب انجام شده و نتایج حاکی از تطابق بهتر مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی بود. همچنین داده‌های تعادلی جذب نیز توافق بسیار خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر نشان داد.



۵- مراجع:

- [۱] Liu, T., et al., Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, ۲۰۲۲, ۱۰(۱): p. ۱۰۶۵۰۲.
- [۲] Neves, H.S.d.C., et al., Ion exchange and adsorption of cadmium from aqueous media in sodium-modified expanded vermiculite. *Environmental Science and Pollution Research*, ۲۰۲۲: p. ۱-۱۷.
- [۳] Khamis, M.M., et al., Copper supported Dowex50WX8 resin utilized for the elimination of ammonia and its sustainable application for the degradation of dyes in wastewater. *Scientific Reports*, ۲۰۲۴, ۱۴(۱): p. ۱۹۸۸۴.
- [۴] Tamang, A.M., et al., Solvent impregnated resin a potential alternative material for separation dyes, metal and phenolic compounds: A review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, ۲۰۲۲, ۵: p. ۱۰۰۲۳۲.
- [۵] Emam, S.S., R. Gamal, and N. El-Hefny, Utilization of macroporous beads impregnated with Cyanex 572 for effective separation of Sr (II), Y (III), and Zr (IV) from chloride medium: batch and fixed-bed column study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, ۲۰۲۴, ۳۳۳(۸): p. ۴۱۷۳-۴۱۹۶.
- [۶] Ali Khan, M., et al., Removal of rhodamine b from water using a solvent impregnated polymeric dowex 5wx8 resin: Statistical optimization and batch adsorption studies. *Polymers*, ۲۰۲۰, ۱۲(۲): p. ۵۰۰.
- [۷] Moussout, H., et al., Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, ۲۰۱۸, ۴(۲): p. ۲۴۴-۲۵۴.
- [۸] Shikuku, V.O. and T. Mishra, Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Applied water science*, ۲۰۲۱, ۱۱(۶): p. ۱۰۳.
- [۹] Elfeghe, S., S. Anwar, and Y. Zhang, Adsorption and removal studies of cadmium ion onto sulphonic/phosphonic acid functionalization resins. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, ۲۰۲۲, ۱۰۰(۱۰): p. ۳۰۰۶-۳۰۱۴.
- [۱۰] Van Nguyen, N., et al., Extraction and separation of cadmium from the chloride solution of E-waste using Cyanex 923 impregnated Amberlite XAD-7HP resin. *Materials Transactions*, ۲۰۱۵, ۵۶(۸): p. ۱۲۹۴-۱۳۰۱.



بررسی تاثیر غلظت یون استات روی خوردگی لوله‌های تیوب بندل مورد استفاده در

مبدل‌های حرارتی (کد مقاله: ۱۴۲۱)

فراتی راد، حمزه^{*}، هادیپور، علی^۱، سروری لاله، مرتضی^۱ - آقازاده، مصطفی^۱

^۱. سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

مبدل‌های حرارتی یکی از تأسیسات اساسی در بسیاری از صنایع از جمله صنعت هسته‌ای هستند و برای خنکسازي سیال‌های کاری در فرآیندهای اصلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از اجزای اصلی مبدل‌های حرارتی تیوب بندلها هستند. سیال‌های فرآیندی از درون این تیوب بندلها عبور میکنند و با انتقال حرارت به سیال پیرامونی که معمولاً مخلوط آب و مونواتیلن گلیکول است خنکسازي میشوند. مونواتیلن گلیکول به تدریج در اثر افزایش موضعی حرارت و ناشی از حضور اکسیژن به اسیدهای آلی تجزیه میگردد. در این تحقیق اثر خوردگی یون استات ناشی از تجزیه حرارتی اکسیداتیو بر روی لوله‌های تیوب بندل از جنس SA-۱۷۹ بررسی گردید. آزمونهای خوردگی پلاریزاسیون در غلظتهای مختلف یون استات روی نمونه‌های فولاد SA-۱۷۹ نشان داد که با افزایش غلظت یون استات تا مقادیر 12000 ppm به تدریج نرخ خوردگی افزایش مییابد. افزایش نرخ خوردگی در اثر تجمع یون استات به این معنی است که در دوره‌های کاری مختلف سیال خنکساز باید با سیال تجدید جایگزین گردد.

کلمات کلیدی: مبدل حرارتی، تیوب بندل، خوردگی، پلاریزاسیون.

Investigating the effect of acetate ion concentration on the corrosion of tube Bundles used in heat exchangers

Foratirad, Hamze^{*}, Hadipor, Ali^۱, Sarvari Lale, Morteza^۱, Aghazade, Mostafa^۱

^۱. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract:

Heat exchangers are one of the basic facilities in many industries, including the nuclear industry, and are used to cool working fluids in the main processes. One of the main components of tube heat exchangers are bundles. Process fluids pass through these tubes and are cooled by transferring heat to the surrounding fluid, which is usually a mixture of water and monoethylene glycol. Monoethylene glycol gradually decomposes into organic acids due to the local increase in heat and the presence of oxygen. In this research, the effect of acetate ion corrosion caused by oxidative thermal decomposition on SA ۱۷۹ Bendel tubes was investigated. Polarization corrosion tests in different concentrations of acetate ions on SA ۱۷۹ steel samples showed that the corrosion rate gradually increases with the increase of acetate ion concentration up to 12000 ppm . The increase in the corrosion rate due to the accumulation of acetate ions means that the cooling fluid must be replaced with renewal fluid in different working periods.

Key words: Heat Exchanger, Tube Bundle, Corrosion, Polarization.



۱- مقدمه:

مبدل‌های حرارتی یکی از تاسیسات اساسی در بسیاری از صنایع از جمله صنعت هسته‌ای برای خنک‌سازی سیال‌های کاری مورد استفاده در فرآیندهای اصلی هستند. یکی از اجزای اصلی مبدل‌های حرارتی تیوب بندل‌ها هستند. سیال‌های فرآیندی از درون این تیوب بندل‌ها عبور میکنند و با انتقال حرارت به سیال پیرامونی که معمولاً مخلوط آب و مونواتیلن گلیکول است خنک‌سازی میشوند. آلیاژ مورد استفاده برای ساخت تیوب بندل‌ها معمولاً فولاد کربنی SA-۱۷۹ است.

گلیکول‌ها از جمله مونواتیلن گلیکول، ترکیبات چندمنظوره و پر استفاده هستند. منحصر به فرد بودن آنها به دلیل ویژگی‌هایی مانند فراریت کم، ویسکوزیته و رسانایی الکتریکی، جذب رطوبت عالی، امتزاج پذیری کامل با آب، ظرفیت انتقال حرارت خوب و هزینه کم است. گلیکول‌ها دسته‌ای از ترکیبات آلی متعلق به خانواده الکل‌ها به نام دیول‌ها (diol) با فرمول عمومی OH-Rn-OH هستند که در آن زنجیره کربن آلیفاتیک دو گروه OH- را به هم متصل میکند. آنها مایعات بی رنگ و بدون بو هستند و همچنین حلال‌های عالی برای بسیاری از ترکیبات آلی هستند. گلیکول‌ها به طور گسترده‌ای به عنوان ضد یخ و خنک کننده، واسطه شیمیایی، عامل دی هیدرات کننده گاز، سیال انتقال حرارت، حلال و غیره استفاده میشوند. مهمترین عضو خانواده گلیکول‌ها، مونو اتیلن گلیکول ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (MEG است [۱].

مونو اتیلن گلیکول به عنوان بهترین انتخاب برای کاربردهای انتقال حرارت پیشنهاد شده است زیرا ویسکوزیته پایین‌تر و راندمان انتقال حرارت بالاتری نسبت به گلیکول‌های دیگر مانند پروپیلن گلیکول دارد که در مواقعی که سمیت نگران کننده است در نظر گرفته میشود. حداقل غلظت ۲۵ تا ۳۰ درصد وزنی در آب برای به دست آوردن عملکرد حرارتی قابل مقایسه با آب و محافظت در برابر خوردگی توصیه شده است. در این مورد کیفیت آب موضوع مهمی است، به ویژه در صورت استفاده از آب شهری، میزان Cl^- (آنیون خورنده) و مجموع Ca^{2+} و Mg^{2+} (تشکیل دهنده رسوب) باید به ترتیب زیر ۲۵ و ۵۰ ppm باشد. عملکرد انتقال حرارت سیالات اتیلن گلیکول مبتنی بر آب با گذشت زمان به دلیل جذب رطوبت از محیط کاهش مییابد [۲]. استفاده از MEG همچنین به جلوگیری از خوردگی اجزای مبدل حرارتی نیز کمک میکند اما برای اکثر کاربردها باید با روش‌های تکمیلی حمایت شود.

اتیلن گلیکول تحت شرایط مساعد حرارتی، در حضور اکسیژن دچار اکسیداسیون حرارتی میشود که ماده حاصله این فرآیند تخریبی کربوکسیلیک اسیدها هستند. رایجترین اسیدهای موجود که پس از تخریب اتیلن گلیکول حاصل میشوند عبارتند از اسید استیک (AA^{107})، اسید فرمیک (FA^{108})، اسید گلیکولیک (GA^{109}) و اسید اگزالیک (OA^{110}) [۳]. جدول ۱ ساختار شماتیک این اسیدها، واکنشهای تجزیه و ثابت تجزیه تعادل استاندارد آنها را نشان میدهد. سه اسید اول جزء اسیدهای کربوکسیلیک تک هیدروژنه هستند به این معنی که در اثر تجزیه در آب، یک یون هیدروژن آزاد در اختیار محلول قرار میدهند. قدرت اسیدی اسید اگزالیک، در صورت تجزیه کامل، کاهش می‌یابد و به قدرت اسیدی اسید فرمیک و اسید گلیکولیک نزدیک می‌شود. مواد فلزی سیستم انتقال حرارت نیز ممکن است اکسیداسیون هیدروترمال اتیلن گلیکول را کاتالیز کنند و در نتیجه کاهش pH، بعلاوه عوامل دیگر، خوردگی را تسریع کنند [۴].

¹⁰⁷ Acetic acid
¹⁰⁸ Formic acid
¹⁰⁹ Glycolic acid
¹¹⁰ Oxalic acid



جدول ۱: ساختار اسیدهای کربوکسیلیک، واکنشهای تجزیه و مقادیر pKa تعادلی استاندارد [۴]

Carboxylic acid	Schematic structures	Dissociation reaction	pKa
Acetic acid (AA)		$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	4.76
Glycolic acid (GA)		$\text{OHCH}_2\text{COOH} \leftrightarrow \text{OHCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$	3.83
Formic acid (FA)		$\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	3.75
Oxalic acid (OA)		$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	1.25 3.81

در این تحقیق اثر خوردگی یون استات ناشی از تجزیه حرارتی اکسیداتیو بر روی لوله‌های تیوب بندل از جنس SA-۱۷۹ بررسی گردید. به منظور انجام ارزیابیهای خوردگی، آزمونهای پلاریزاسیون روی نمونههای فولاد SA-۱۷۹ در غلظتهای مختلف اسید استیک انجام گردید.

۲- شرح کار:

در این پژوهش محلولهایی با ۳۰ و ۷۰ درصد MEG تهیه شدند (نمونههای ۱ تا ۱۴ در جدول ۲) و غلظتهای مختلف یون استات به آن اضافه شد تا تاثیر غلظت یون استات بر خوردگی بررسی گردد. استفاده از آزمون خوردگی الکتروشیمی ضمن ایجاد خوردگی تسریعی میتوان نقش دقیق یون استات را مشخص نماید که در این قسمت به آن پرداخته شده است.

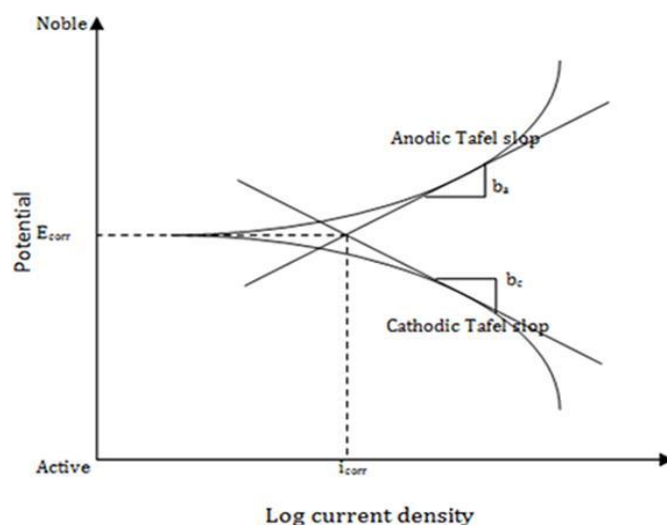
جدول ۲. مجموعه آزمونهای طراحی شده برای بررسی اثر غلظت یون استات

ردیف	سیال پایه	غلظت افزودنی اسیداستیک (ppm)	آنالیز
۱	Water/30 wt% MEG	۰	آزمون خوردگی پلاریزاسیون
۲	Water/30 wt% MEG	۲۰۰۰	آزمون خوردگی پلاریزاسیون
۳	Water/30 wt% MEG	۴۰۰۰	آزمون خوردگی پلاریزاسیون
۴	Water/30 wt% MEG	۶۰۰۰	آزمون خوردگی پلاریزاسیون
۵	Water/30 wt% MEG	۸۰۰۰	آزمون خوردگی پلاریزاسیون



آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۱۰۰۰۰	Water/30 wt% MEG	۶
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۱۲۰۰۰	Water/30 wt% MEG	۷
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۰	Water/70 wt% MEG	۸
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۲۰۰۰	Water/70 wt% MEG	۹
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۴۰۰۰	Water/70 wt% MEG	۱۰
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۶۰۰۰	Water/70 wt% MEG	۱۱
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۸۰۰۰	Water/70 wt% MEG	۱۲
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۱۰۰۰۰	Water/70 wt% MEG	۱۳
آزمون خوردگی پلاریزاسیون	۱۲۰۰۰	Water/70 wt% MEG	۱۴

شیوه انجام پژوهش با آزمون سه الکترودی و تکنیک پلاریزاسیون عبارت است از تغییر عامدانه پتانسیل سطح فلز V نسبت به الکتروود مرجع و سپس مشاهده و خوانش جریان برقرار شده I به عنوان تابعی از پتانسیل؛ که در نهایت دو متغیر فوق یعنی V و I نسبت به هم رسم میشوند. تمام تکنیکهای پلاریزاسیون توسط یک پیکربندی سه الکترودی شامل ۱- الکتروود مرجع (الکتروود استاندارد $Ag/AgCl$ یا کالومل)، ۲- الکتروود کمکی (از جنس پلاتین) و ۳- الکتروود کار (نمونه مورد بررسی) توسط دستگاه پتانسیواستات انجام میگردد. از بین تکنیکهای پلاریزاسیون برای انجام آزمون خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک متداولترین روش اندازه گیری سرعت خوردگی است. در این روش، پتانسیل نمونه فلزی مورد مطالعه (که نقش الکتروود کار را ایفا میکند) با یک نرخ از پیش تعیین شده به صورت قدم به قدم تغییر داده میشود و متعاقب آن جریان ایجاد شده در هر قدم سنجش میشود. نتیجه خروجی ایجاد منحنی $\log i$ نسبت به V خواهد بود. پس از رسم $\log i$ نسبت به V به عنوان خروجی دستگاه پتانسیواستات میتوان با تکنیک برونمایی تافلی همانند شکل ۱ جریان خوردگی i_{cor} را برآورد کرد و در صورتیکه چگالی و اکیوالان نمونه فلزی مورد مطالعه معلوم باشد امکان برآورد سرعت خوردگی بر حسب واحد میلیمتر بر سال نیز میسر خواهد گشت.



شکل ۱. تکنیک برونیابی تافلی جهت تعیین سرعت خوردگی.

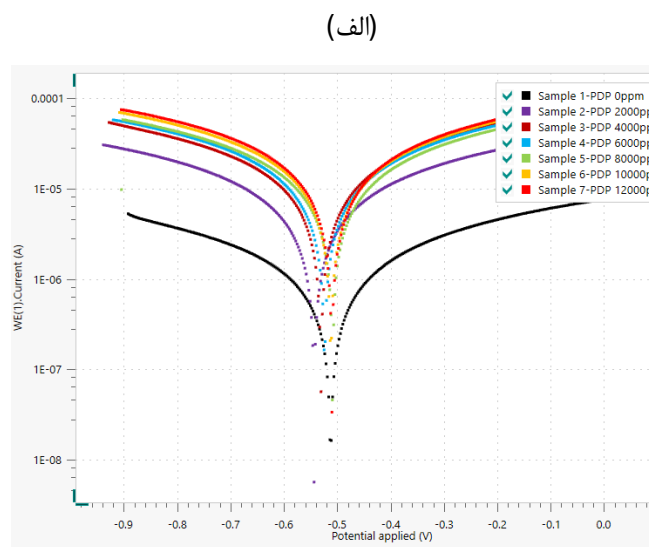
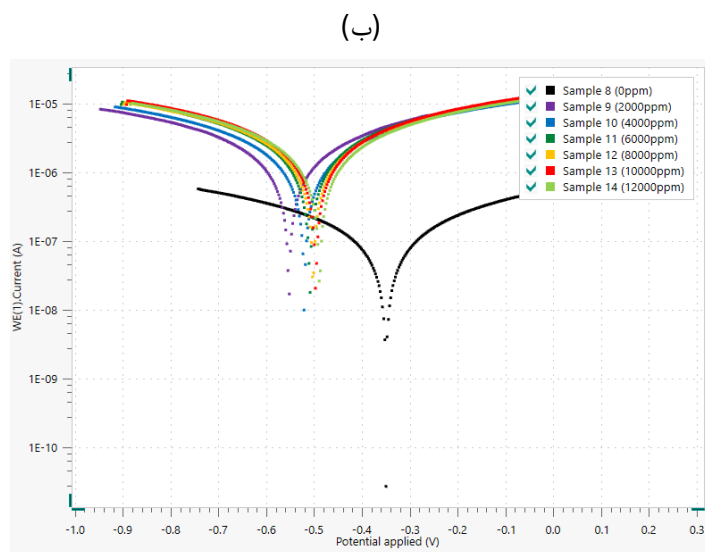
به منظور انجام آزمونهای پلاریزاسیون، نمونه‌ها در ابعاد مناسب برشکاری شدند. نمونه‌ها در آزمون سه الکترودی به عنوان الکتروکد کار در اندازه‌های مناسب برش داده شدند و سپس به منظور انجام آزمونهای خوردگی الکتروشیمیایی با کاغذ سمباده تا شماره ۲۰۰۰ پولیش کاری شدند. با توجه به اینکه نمونه اولیه فولاد SA ۱۷۹ از نوع لوله بود، نمونه‌ها در ابعاد ۲/۵ در ۱۲ سانتی متر از لوله اصلی برش داده شده و به منظور حصول سطوح صاف نورد شده و سپس تنش زدایی شدند و در نهایت با سنباده ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ به صورت الکتریکی پالیشکاری شدند تا تاثیر زبری سطح در خوردگی به کمترین میزان خود برسد، و پس از آن ارزیابی خوردگی انجام میگردد (شکل ۲).



شکل ۲. نمونه‌های فولاد SA 179 برای انجام آزمونهای الکتروشیمیایی.

۳- نتایج و بحث:

نتایج آزمون پلاریزاسیون به همراه محاسبه نرخ خوردگی برای نمونه‌های ۱ تا ۷ و نمونه‌های ۸ تا ۱۴ در شکل ۳ و جدول ۲ ارائه شده است. با استفاده از این منحنیها نرخ خوردگی را میتوان محاسبه نمود.



شکل ۳. (الف) منحنیهای پلاریزاسیون برای نمونه های ۱ تا ۷ و (ب) منحنی های پلاریزاسیون برای نمونه های ۸ تا ۱۴

در جدول ۳ اطلاعات استخراج شده از آزمون تافل آورده شده است. E_{corr} نشان دهنده پتانسیل خوردگی، i_{corr} نشان دهنده جریان خوردگی و $C.R.$ نشان دهنده سرعت خوردگی میباشد. هرچه سرعت خوردگی بالاتر باشد نشان دهنده مقاومت کمتر ماده در برابر خوردگی میباشد.

جدول ۳. مشخصه های خوردگی نمونه های ۱ تا ۱۴

Sample No.	$\beta_a(V/dec)$	$\beta_c(V/dec)$	$E_{corr}(V)$	$i_{corr}(A)$	C.R.(mm/year)
۱	۰.۱۳۱	۰.۱۲۲	-۰.۵۱۱	$۲.۷۵E-۰۷$	۰.۰۰۱۸
۲	۰.۱۱۶	۰.۱۲۲	-۰.۵۴۲	$۱.۴۵۸E-۰۶$	۰.۰۰۹۶
۳	۰.۱۱۲	۰.۱۳۶	-۰.۵۳۰	$۲.۸۵۹E-۰۶$	۰.۰۱۸
۴	۰.۱۲۱	۰.۱۳۱	-۰.۵۲۳	$۳.۰۰E-۰۶$	۰.۰۱۹۷
۵	۰.۱۲۵	۰.۱۱۲	-۰.۵۰۸	$۲.۷۹E-۰۶$	۰.۰۱۸۳
۶	۰.۱۲۹	۰.۱۱۸	-۰.۵۱۱	$۳.۵۰E-۰۶$	۰.۰۲۳
۷	۰.۱۲۷	۰.۱۱۴	-۰.۵۰۹	$۳.۶۰۷E-۰۶$	۰.۰۲۳
۸	۰.۱۱۷	۰.۱۲۷	-۰.۳۴۸	$۳.۰۲۳E-۰۸$	۰.۰۰۰۱۹
۹	۰.۱۳۴	۰.۱۱۶	-۰.۵۵۲	$۴.۵۰۶E-۰۷$	۰.۰۰۲۹۶
۱۰	۰.۱۴۱	۰.۱۱۴	-۰.۵۱۹	$۴.۶۸۹E-۰۷$	۰.۰۰۳۰
۱۱	۰.۱۲۸	۰.۱۱۵	-۰.۵۰۸	$۵.۳۱۱E-۰۷$	۰.۰۰۳۴۹
۱۲	۰.۱۳۴	۰.۱۱۷	-۰.۵۰۱	$۵.۴۴E-۰۷$	۰.۰۰۳۵
۱۳	۰.۱۲۶	۰.۱۳۶	-۰.۴۹۵	$۵.۹۴۳E-۰۷$	۰.۰۰۳۹۱
۱۴	۰.۱۱۵	۰.۱۳۷	-۰.۴۸۷	$۵.۲۹۸E-۰۷$	۰.۰۰۳۴۸



مشاهده می‌گردد که نرخ خوردگی فولاد در محلول wt%MEG₃₀ همواره بالاتر از نرخ خوردگی در محلول wt%MEG₇₀ است. چرا که در محلول wt%MEG₃₀ حجم عمده محلول، آب است لذا امکان هیدرولیز و تفکیک بیشتری برای یونها و گونه‌های شیمیایی فراهم می‌آید و نتیجتاً به دلیل هدایت یونی بالاتر، خوردگی الکتروشیمیایی فولاد تسریع می‌گردد. همچنین مشاهده می‌گردد با افزایش یون استات (در هر دو محلول wt%MEG₃₀ و wt%MEG₇₀) نرخ خوردگی فولاد افزایش یافته و به ترتیب از مقادیر ۰/۰۰۱۸ و ۰/۰۰۱۹ (در شرایط غلظت ۰ ppm یون استات) به مقادیر ۰/۰۲۳ و ۰/۰۳۵ (در شرایط غلظت ۱۲۰۰۰ ppm یون استات) افزایش می‌یابد. اینگونه نیز میتوان اشاره نمود که نرخ خوردگی فولاد حدود ۱۳ برابر بیشتر شده است که رقم بحرانی و بالایی به نظر می‌آید.

۴- نتیجه گیری:

نتایج آزمونهای پلاریزاسیون نشان میدهد که با افزایش غلظت یون استات به تدریج نرخ خوردگی افزایش می‌یابد و هیچگونه حالت اشباعی در اثر تجمع یونهای استات در سطح رخ نمیدهد. این بدان معنی است که بهره‌برداران مبدلهای حرارتی باید به صورت دوره‌ای سیال خنکساز در مبدلهای حرارتی را با سیال جدید جایگزین سازند.

۵- مراجع:

- [۱] Muthukumar, N., ۲۰۱۴. Petroleum products transporting pipeline corrosion—a review. The Role of colloidal systems in environmental protection, pp. ۵۷۱-۵۷۲.
- [۲] Al-Moubaraki, A.H. and Obot, I.B., ۲۰۲۱. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. Journal of Saudi Chemical Society, ۲۵(۱۲), p. ۱۰۱۳۷۰.
- [۳] Gabitto, J.F. and Tsouris, C., ۲۰۱۰. Physical properties of gas hydrates: A review. Journal of Thermodynamics, ۲۰۱۰.
- [۴] Ke, W. and Chen, D., ۲۰۱۹. A short review on natural gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors and inhibitor synergists. Chinese Journal of Chemical Engineering, ۲۷(۹), pp. ۲۰۴۹-۲۰۶۱.
- [۵] Yue, H., Zhao, Y., Ma, X. and Gong, J., ۲۰۱۲. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. Chemical Society Reviews, ۴۱(۱۱), pp. ۴۲۴۴-۴۲۱۸.



آنالیز موجودی رادیواکتیو نمونه ی گوگرد طبیعی پرتودهی شده در راکتور تحقیقاتی تهران،

مناسب جهت تولید فسفر-۳۳ به روش تقطیر (کد مقاله : ۱۴۲۴)

میرعماد، سید میلاد* - بهرامی سامانی، علی
پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه‌ی سوخت

چکیده:

رادیوایزوتوپ‌های ^{32}P و ^{33}P کاربردهای متنوعی در تحقیقات بیولوژیکی، مطالعات پزشکی و فعالیت‌های صنعتی دارند. یکی از روش‌های تولید این رادیوایزوتوپ‌ها، پرتودهی نوترونی گوگرد و جداسازی به روش تقطیر می‌باشد. در این مقاله، روند تولید و تخمین ناخالصی‌ها به ازای پرتودهی گوگرد طبیعی در راکتور تحقیقاتی تهران ضمن شبیه‌سازی با کد مونت کارلویی MCNPX مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که به لحاظ فرایندی، ناخالصی‌های غیر فسفری شامل گوگرد، سیلیسیوم، هلیوم و کلر می‌باشند. همچنین به ازای پرتودهی 1 g گوگرد طبیعی به مدت 120 روز در کانال D^6 راکتور تحقیقاتی تهران با توان 4 MW ، به ازای بازدهی فرایندی 60% ، می‌تواند حدود 4.7 mCi رادیوایزوتوپ ^{33}P تولید نمود. بررسی‌ها نشان می‌دهد، در صورتی که به جای گوگرد طبیعی بتوان از گوگرد غنی شده (تا 5% گوگرد- 33) استفاده کرد، انتظار می‌رود میزان ^{33}P تولیدی $6/7$ برابر شود.

کلمات کلیدی: ^{32}P ، ^{33}P ، پرتودهی گوگرد طبیعی، راکتور تحقیقاتی تهران، کد MCNPX.

Radioactive inventory analysis of a natural sulfur sample irradiated at the Tehran Research Reactor, suitable for ^{33}P production via distillation method

Miremad, Seyed Milad*, Bahrami-Samani, Ali

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

Abstract:

Radioisotopes ^{32}P and ^{33}P have various applications in biological research, medical studies, and industrial activities. One method for producing these radioisotopes involves the neutron irradiation of sulfur, followed by separation through distillation. This paper examines the production rates and estimates of impurities associated with the irradiation of natural sulfur in the Tehran Research Reactor, using simulations with the Monte Carlo code MCNPX. The results indicate that non-phosphorus impurities in the radiochemical process include sulfur, silicon, helium, and chlorine. Additionally, when 1 gram of natural sulfur is irradiated for 120 days in channel D^6 of the Tehran Research Reactor, operating at a power of 4 MW , a process efficiency of 60% can yield approximately 4.7 mCi of the ^{33}P radioisotope. Studies show that if enriched sulfur (up to 5% ^{33}S) can be used instead of natural sulfur, the production rate of ^{33}P is expected to increase by 6.7 times.

Key words: ^{32}P , ^{33}P , Natural sulfur irradiation, Tehran Research Reactor, MCNPX code.



سی و یکمین
کنفرانس هسته‌ای ایران
۲۳-۲۵ اردیبهشت ۱۴۰۴ | مشهد





۱- مقدمه:

فسفر از جمله مهم‌ترین عناصر در سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشد. رادیوایزوتوپ‌های ^{32}P و ^{33}P این عنصر به عنوان چشمه‌های گسیلنده‌ی خالص بنا، کاربردهای متنوعی در تحقیقات بیولوژیکی، مطالعات پزشکی و فعالیت‌های صنعتی دارند [۱]. اگرچه رادیوایزوتوپ ^{32}P با خلوص قابل قبول تولید می‌شود ولی برای استفاده در بسیاری از مطالعات بیولوژیکی چندان ایده آل نمی‌باشد. نیمه‌عمر این رادیوایزوتوپ به حدی کوتاه است که در آزمایش‌های مرتبط با مزارع بزرگ یا حیوانات حجیم، رادیواکتیویته‌ی کمی باقی می‌ماند مگر اینکه دز اولیه‌ی بالایی تزریق شود. این در حالی است که دزهای بالا بر رفتار سیستم تأثیرگذار خواهند بود. همچنین به دلیل داشتن تابش‌های بتا با انرژی بالا، خطرات تابشی قابل ملاحظه‌ای در روندهای درمانی با استفاده از این رادیوایزوتوپ ایجاد خواهد شد. به علاوه در کاربردهای صنعتی مانند ساخت باتری‌های هسته‌ای باید ملاحظات حفاظ گذاری این چشمه با دقت بیشتری مد نظر قرار گیرد. از سوی دیگر در کاربردهای اتورادیوگرافی، هنگام بررسی ساختارهای کوچک، تابش‌های ^{32}P منجر به کاهش قابل توجهی در رزولوشن خواهد شد. رادیوایزوتوپ ^{33}P نسبت به ^{32}P ، با داشتن نیمه‌عمر حدود دو برابری (۲۵/۳۴ روز نسبت به ۱۴/۲۶ روز) و تابش‌های بتا با انرژی به مراتب کمتر (انرژی متوسط ۷۶/۴ keV نسبت به ۶۹۴/۶۶ keV)، چنین معایبی را نخواهد داشت. اگرچه مشخصه‌های رادیوایزوتوپ ^{33}P از سال ۱۹۵۱ شناخته شد [۳]، اما بهره‌برداری از خواص مطلوب این رادیونوکلئید همچنان در انتظار پیشرفت‌های فنی می‌باشد تا امکان تولید در سطح خلوص مطلوب همراه با قیمت قابل قبول را فراهم کند [۴]. در ادامه چند روش محتمل تولید ^{33}P بر اساس پرتودهی گوگرد طبیعی (^{33}S ۹۵/۰۲٪، ^{34}S ۴/۲۱٪ و ^{36}S ۰/۰۲٪) و کلر (^{35}Cl ۷۵/۷۷٪ و ^{37}Cl ۲۴/۲۳٪) بیان شده‌اند [۵].

۱- روش مبتنی بر شتابدهنده: پرتوهای ۷ ثانویه تولیدی توسط شتابدهنده‌های خطی الکترونی می‌تواند برای تولید ^{33}P استفاده شود. در این حوزه می‌توان به اندرکنش (γ, p) با گوگرد اشاره نمود که در آن مثلاً به ازای فوتون ۲۰ MeV، علاوه بر ^{33}P ، مقداری از ^{34}P و ^{36}P نیز تولید خواهد شد. در این روش نسبت $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ پایین است. به علاوه اندرکنش (γ, α) با ماده‌ی کلر نیز می‌تواند برای تولید ^{33}P استفاده شود که در آن طی اندرکنش فوتون ۱۸ MeV با ^{35}Cl ، مقداری از ^{31}P تولید می‌شود. این ایزوتوپ پایدار است و هیچ تابش پرتوزایی ندارد. در این حوزه اندرکنش ($\gamma, 2p$) کلر، روش تولید ^{33}P با خلوص بالا شناخته می‌شود. به علاوه‌ی این‌ها، بمباران ^{30}Si با ذره‌ی باردار طی اندرکنش (α, p) و اندرکنش (t, p) در هدف فسفر طبیعی می‌تواند منجر به تولید ^{33}P شود.

۲- روش مبتنی بر راکتور: اندرکنش (n, p) گوگرد طبیعی، می‌تواند منجر به تولید ^{33}P شود. در اینجا، اندرکنشی که منجر به تولید ^{33}P می‌شود، تنها به ازای نوترون‌های سریع (انرژی آستانه ۹۵۴ keV) رخ می‌دهد و سطح مقطع بیشینه‌ی آن در حدود چند صد میلی بارن است. ^{33}P در تمام بازه‌ی انرژی نوترون می‌تواند تولید شود ولی سطح مقطع آن در انرژی‌های بالا تقریباً نصف سطح مقطع تولید ^{32}P می‌باشد. همچنین به دلیل سطح مقطع پایین می‌توان از تولید ^{34}P و ^{36}P صرفه نظر نمود. با این همه با توجه به فراوانی ایزوتوپی ($\frac{^{33}\text{S}}{^{32}\text{S}} = \frac{0.75}{95.02}$) و نسبت سطح مقاطع می‌توان نتیجه گرفت که در این روش نسبت $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ پایین است. می‌توان بیان نمود که، نه تنها دسترسی به شتابدهنده‌ی مناسب برای تولید ذرات بمباران کننده در این روش‌ها دشوار است بلکه بازدهی در بیشتر موارد برای تولید حتی چند mCi از ^{33}P نیز بسیار کم و ناچیز می‌باشد. اما پرتودهی گوگرد در راکتور می‌تواند انتخاب مناسب‌تری جهت تولید ^{33}P مقرون به صرفه باشد. برای جداسازی ^{33}P از محصولات فعال‌سازی می‌توان از روش‌هایی همچون ته‌نشینی، الکترولیز، قابلیت تبخیر، استخراج حلالی و یا کروماتوگرافی استفاده کرد [۶، ۷].

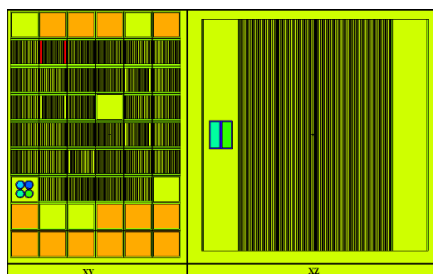


بازدهی و خلوص محصول نهایی در هر یک از این روش‌ها به مشخصه های خوراک وابسته است و بسته به شرایط متفاوت خواهد بود.

در این مقاله تلاش شده است تا روند تولید ^{33}P به ازای پرتودهی پودر گوگرد طبیعی در راکتور تحقیقاتی تهران با استفاده از شبیه سازی مونت کارلو MCNPX مورد بررسی قرار گیرد. در اینجا موجودی رادیوایزوتوپی و ایزوتوپی گوگرد پرتودهی شده با استفاده از کد تخمین زده شده است تا ضمن آنالیز ناخالصی ها، بتوان درک درستی برای ساخت خوراک مصنوعی جهت انجام آزمایشات استحصال سرد و انتخاب فرایند رادیوشیمیایی مناسب به دست آورد.

۲- مواد و روش کار:

ماده‌ی گوگرد به اشکال پودری، مایع و گرانولی موجود می‌باشد. جهت بومی سازی فرایند تولید، بمباران گوگرد می‌تواند با استفاده از راکتور تحقیقاتی تهران انجام شود. راکتور تحقیقاتی تهران^{۱۱۱} یک راکتور تحقیقاتی ناهمگن از نوع استخری با توان ۵ مگاوات است. سوخت حال حاضر راکتور، یک سوخت صفحه ای با غنای کم (حدود ۱۹/۷۵٪) می باشد. این صفحه دارای مغزی با ترکیب شیمیایی $\text{U}_3\text{O}_8\text{Al}_x$ است که در یک غلاف آلومینیومی مهر و موم شده است. صفحات سوخت در نگهدارنده های مشخصی قرار می گیرند و یک مجتمع سوخت را می سازند. دو نوع مجتمع سوخت شامل ۱۹ سوخت استاندارد (SFE) و یا ۱۴ سوخت کنترلی (CFE)، با آرایشی خاص در قلب راکتور چیده می شوند. قلب راکتور تهران، دارای آرایش ۵۴ کانالی (۹*۶) است که علاوه بر این دو نوع مجتمع، شامل بازتابنده های نوترون گرافیتی (GR-Box) و کانال های پرتودهی (IR-Box) نیز می باشد. شار نوترونی در بازه های مختلف انرژی نوترون در راکتورها متفاوت است. یک آرایش نوعی از قلب راکتور تهران در شکل ۵-الف نشان داده شده است. برای تولید رادیوایزوتوپ به روش فعال سازی می توان از کانال های پرتودهی استفاده نمود. شار نوترونی در موقعیت پرتودهی به آرایش مجتمع های سوخت (متناسب با برناپ و تاریخچه ی مصرف آن ها) وابسته است. همچنین نوترون های آزاد شده در اثر یک واکنش زنجیره ای هسته ای، در مسیر حرکتشان متناسب با تعداد برخوردهای متوالی و محتمل با اتم ها و هسته های محیط، تغییراتی را در مقدار انرژی خود متحمل می شوند. سطح مقطع واکنش های هسته ای در هر یک از نواحی انرژی نوترون، متفاوت خواهد بود. با این توضیح برای تخمین موجودی ایزوتوپی و رادیوایزوتوپی، باید اطلاعات دقیقی از مشخصه های نوترونی کانال پرتودهی، نوع اندرکش و سطح مقاطع متناظر با آن در دسترس باشد.



ب

	IR-BOX	GR-BOX	GR-BOX	GR-BOX	IR-BOX	GR-BOX
9		RR				
8	NRF009 2.67%	NRF010 0.60%	A142 21.12%	A123 39.37%	NRF004 10.18%	NRF007 4.36%
7	NRF003 11.60%	A125 49.32%	A117 32.80%	A109 31.04%	NRF016 18.61%	A132 32.72%
6	NRF001 19.23%	SRT A3031 51.47%	A108 53.77%	IR-BOX	A128 34.65%	NRF005 9.62%
5	A124 35.19%	A127 37.74%	A114 47.89%	A119 46.64%	SRT NRF010 11.80%	A129 28.77%
4	Fresh NRF010 0.60%	A130 39.60%	NRF004 22.24%	A113 48.71%	A118 44.90%	NRF006 9.09%
3	IR-BOX	A134 19.76%	A131 39.12%	A110 47.39%	NRF002 16.22%	IR-BOX
2	GR-BOX	IR-BOX	IR-BOX	GR-BOX	GR-BOX	GR-BOX
1	GR-BOX	GR-BOX	GR-BOX	GR-BOX	GR-BOX	GR-BOX
	A	B	C	D	E	F

الف

شکل ۵: الف) آرایش نوعی از قلب راکتور تهران و ب) قلب شبیه سازی شده در MCNPX

^{۱۱۱} Tehran Research Reactor (TRR)



به منظور بررسی توزیع نوترون‌ها و تغییرات شار و انرژی آنها، قلب راکتور TRR با استفاده از کد MCNPX شبیه سازی شد. انرژی پیوسته، هندسه تعمیم یافته، محاسبات مستقل از زمان، محاسبه‌ی ترابرد نوترون، فوتون و الکترون و سایر ذرات از جمله قابلیت‌های این کد به شمار می‌آید.

در مقیاس آزمایشگاهی مقدار ۱ گرم گوگرد در یک لوله‌ی شیشه کوارتزی مهر و موم و لوله‌ی مذکور در قوطی آلومینیومی قرار داده می‌شود. به منظور تخمین روند تولید و تحلیل ناخالصی‌ها، به ازای مدت زمان‌های مختلف پرتودهی، در شبیه سازی‌ها از کانال D_6 و توان عملیاتی ۴ مگاوات استفاده شد.

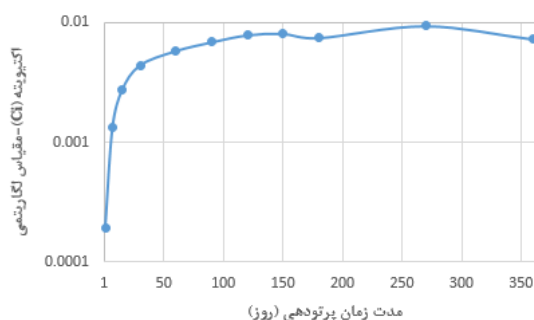
از دیدگاه تولید در مقیاس نیمه صنعتی نیز کانال A_3 برای پرتودهی مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا از قوطی آلومینیومی موجود با قطر داخلی ۲ cm، ارتفاع ۷/۵ cm و ضخامت ۲/۵ mm استفاده شد. حجم داخلی قوطی پرتودهی در حالت کاملاً مهر و موم شده (با درپوش) در حدود 22 cm^3 می‌باشد که می‌تواند در بر گیرنده‌ی ۴۵/۴ گرم گوگرد طبیعی باشد. با توجه به ابعاد کانال A_3 و قوطی‌های آلومینیومی، در هر ران می‌توان ۴ قوطی را با مجموع ۱۸۱/۷ گرم گوگرد طبیعی پرتودهی نمود. هندسه‌ی پرتودهی در شکل ۵-ب نشان داده شده است. سناریوی پرتودهی در این حالت به این صورت در نظر گرفته شد که راکتور به مدت ۶ روز با توان عملیاتی ۴ MW کار کرده و سپس به مدت ۲۲ روز خاموش بماند. دوره‌ی خنک سازی (خاموش بودن راکتور) می‌تواند به کاهش اکتیویته نمونه کمک کند تا حفاظ گذاری‌ها در حین انجام فرایند به نحوی ساده تر انجام شود. به ازای تکرار این چرخه در طول سال، روند تولید مورد بررسی قرار گرفت تا زمان مناسب انجام فرایند تخمین زده شود.

۳- نتایج:

جدول ۲ شار نوترون محاسبه شده در بازه‌های مختلف انرژی را در مرکز کانال‌های A_3 و D_6 نشان می‌دهد. روند تولید رادیوایزوتوپ ^{33}P در نمونه‌ی ۱ گرمی گوگرد طبیعی به ازای پرتودهی در مرکز کانال D_6 راکتور TRR با توان عملیاتی ۴ MW در شکل ۶ نشان داده شده است.

جدول ۲: شار نوترونی محاسباتی در مرکز کانال‌های A_3 و D_6 راکتور تحقیقاتی تهران در توان عملیاتی ۴ MW

شار نوترونی $(n/(cm^2.s)) \times 10^{13}$		بازه‌ی انرژی
کانال D_6	کانال A_3	
۲/۵۵	۰/۷۷	۰ - ۰/۰۲۵ eV
۸/۱۸	۳/۰۱	۰/۰۲۵ - ۰/۶۲۵ eV
۵/۵	۱/۸۳	۰/۱۰ - ۶۲۵ MeV



شکل ۶: روند تولید رادیوایزوتوپ ^{33}P



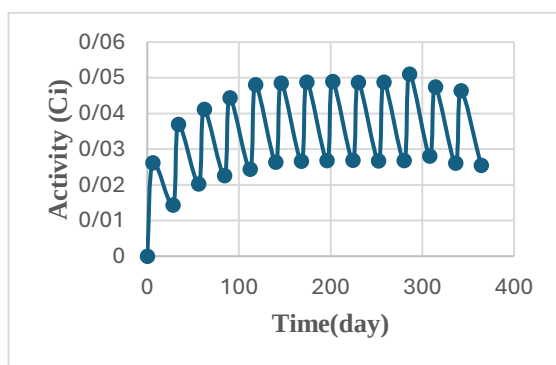
مشاهده می‌شود که تقریباً با گذشت ۱۲۰ روز، اکتیویته ^{33}P در هدف پرتودهی شده به ۸۰٪ مقدار بیشینه‌ی خود می‌رسد که می‌تواند معیار انتخابی برای شروع فرایند رادیوشیمیایی باشد. در صورت خالص بودن نمونه‌ی هدف (صرفاً ماده‌ی گوگرد عنصری)، ناخالصی‌های نشان داده شده در جدول ۳ (رادیوایزوتوپی با اکتیویته بیشتر از ۱ nCi) در نمونه‌ی پرتودهی شده تولید می‌شوند.

جدول ۳: موجودی رادیوایزوتوپی هدف پرتودهی شده به مدت ۱۲۰ روز

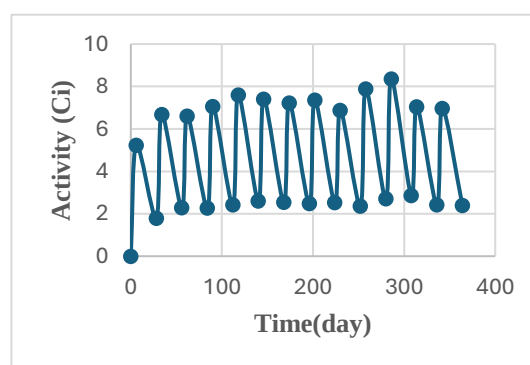
رادیوایزوتوپ	اکتیویته (mCi)	رادیوایزوتوپ	اکتیویته (μCi)	رادیوایزوتوپ	اکتیویته (nCi)
P-32	۹۵۰	P-34	۲۷۰	Al-28	۸/۷۸
S-35	۲۸۰	Cl-38	۰/۶۴		
P-33	۷/۸۲	H-3	۰/۱۷		
Si-31	۱/۹۶	P-35	۰/۱۵	Cl-36	۲/۰۳
S-37	۱/۴۴				

محاسبات نشان می‌دهد که نمونه ۱ گرمی گوگرد موجود در کوارتز مهر و موم شده، پس از ۱۲۰ روز پرتودهی، به لحاظ عنصری (جهت انجام فرایند رادیوشیمیایی) حاوی ۰/۹۹۹۹۴۳ گرم گوگرد، ۳۳/۲ میکروگرم سیلیسیوم، ۱۱/۱ میکروگرم هلیوم، ۳/۷ میکروگرم کلر و ۳/۵۴ میکروگرم فسفر می‌باشد. مقادیر سایر ناخالصی‌ها در حدود نانوگرم است. در صورتی که بازدهی جداسازی (به همراه مرحله‌ی تخلیص) در فرایند رادیوشیمیایی ۶۰٪ در نظر گرفته شود، محصول تولیدی می‌تواند حاوی ۴/۷ mCi رادیوایزوتوپ ^{33}P باشد.

در شبیه‌سازی مقیاس نیمه صنعتی، روند تولید ^{33}P و ^{32}P در یکی از قوطی‌ها (پایین سمت راست) به ترتیب در شکل ۷ الف و ب آورده شده است. به دلیل نیمه‌عمر کوتاه این دو رادیوایزوتوپ، میزان تولیدی در دوره‌ی خنک‌سازی کاهش می‌یابد به گونه‌ای که بیشینه‌ی تولید ^{33}P در دوره‌ی یک ساله، در یک قوطی، مقداری حدود ۰/۰۵ Ci می‌باشد که در سیکل ۶ روزه‌ی ششم محقق می‌شود. این مقدار حدوداً دو برابر مقدار تولیدی در سیکل اول پرتودهی است. انتهای دوره‌ی سوم پرتودهی ۶ روزه (مدت‌زمان کلی تقریباً ۲ ماهه) می‌تواند زمان مناسبی برای انجام فرایند باشد چرا که مقدار ^{33}P موجود در هدف به بیش از ۸۰ درصد مقدار بیشینه می‌رسد که حدود ۴۱ mCi است. اکتیویته‌ی قابل تولید از مجموعه‌ی ۴ عددی قوطی‌های آلومینیومی به ازای فرایندهای رادیوشیمیایی ۱ روزه با بازدهی ۶۰ درصد در جدول ۴ آورده شده است. تخمینی از اکتیویته‌ی چشمه پس از گذشت ۳ ماه نیز ارائه شده است.



ب



الف

شکل ۷: روند تولید الف (^{32}P) و ب (^{33}P) در یک قوطی آلومینیومی با توجه به سناریوی پرتودهی انتخابی



جدول ۴: توانایی تولید داخلی به ازای پرتودهی ۴ قوطی حاوی گوگرد طبیعی و بازدهی فرایند یک روزه ۶۰٪

تعداد سیکل پرتودهی		پرتودهی I - خنک‌سازی C	کل دوره‌ی آماده‌سازی هدف داغ (روز)	توانایی تولید کل		اکتیویته کل ۳ ماه پس از ساخت چشمه	
				^{32}P (Ci)	^{33}P (mCi) (Ci)	^{32}P (mCi)	^{33}P (mCi)
۱	۶I	۶	۹/۳	۴۷/۷	۱۱۷/۸	۴/۱	
۲	۶I-۲۲C-۶I	۳۴	۱۲/۲	۶۸/۹	۱۵۴/۲	۵/۹	
۳	۶I-۲۲C-۶I-۲۲C-۶I	۶۲	۱۲/۲	۷۸/۲	۱۵۳/۶	۶/۷	

۴- بحث و نتیجه‌گیری:

رادیوایزوتوپ‌های ^{33}P و ^{32}P به عنوان چشمه‌های گسیلنده‌ی خالص بتا، کاربردهای متنوعی در تحقیقات بیولوژیکی، مطالعات پزشکی و فعالیت‌های صنعتی دارند. این رادیوایزوتوپ‌ها می‌توانند به ازای پرتودهی نوترونی گوگرد طبیعی و سپس جداسازی به روش تقطیر تولید شوند. نوع کاربرد چشمه‌ی رادیوایزوتوپی، تعیین کننده‌ی نسبت قابل قبول $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ می‌باشد. برای مثال در کاربردهای صنعتی مانند ساخت باتری هسته‌ای، به این دلیل که هر دو رادیوایزوتوپ گسیلنده‌های خالص بتا هستند، بسته به نوع باتری نسبت $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ چندان اهمیتی نخواهد داشت در حالی که در کاربردهای پزشکی باید درصد خلوص چشمه دقیقاً مشخص باشد. در این مقاله با استفاده از شبیه‌سازی با کد MCNPX تخمینی از تولید ^{32}P و ^{33}P به ازای پرتودهی گوگرد طبیعی در راکتور تحقیقاتی تهران انجام شد. نتایج در بر گیرنده‌ی نوع و میزان ناخالصی‌های تولیدی برای درک بهتر فرایند جداسازی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که در صورت انتخاب یک روند جداسازی صحیح، به گونه‌ای که عنصر فسفر از سایر ناخالصی‌های عنصری جدا شود، محصول در بر گیرنده‌ی هر دو رادیوایزوتوپ ^{32}P و ^{33}P است. از آنجایی که جداسازی ^{32}P از ^{33}P در محصول نهایی اندرکنش (n,p) گوگرد بسیار دشوار و هزینه‌بر است و همچنین انتخاب دوره‌ی خنک‌سازی طولانی موجب از دست رفتن بخش عمده‌ای از ^{33}P می‌شود، برای تولید ^{33}P خالص اقدامات زیر پیش از پرتودهی پیشنهاد می‌شود:

- ۱- بالا بردن غنای ^{33}S در نمونه‌ی هدف به روش جداسازی الکترومگنتیک یا هر روش دیگری. در صورتی که به جای گوگرد طبیعی بتوان از گوگرد غنی شده (تا ۵٪ گوگرد-۳۳) استفاده کرد، انتظار می‌رود میزان ^{33}P تولیدی ۶/۷ برابر شود.
- ۲- استفاده از محفظه‌ی پرتودهی مناسب به گونه‌ای که با کند سازی نوترون‌های برخوردی با هدف (افزایش شار نوترون‌های حرارتی نسبت به سریع)، بازدهی تولید ^{32}P کاهش یابد.



۵- مراجع:

- [۱] U. Pandey *et al.*, "Bioevaluation studies of ^{32}P incorporated mould brachytherapy sources for potential application in treatment of superficial tumors," (in eng), *Nuclear medicine communications*, vol. ۲۹, no. ۸, pp. ۷۱۷-۲۳, Aug ۲۰۰۸, doi: ۱۰.۱۰۹۷/MNM.۰b۰۱۳e۳۲۸۲f۸۱۳b۴.
- [۲] R. Albiero *et al.*, "Short- and intermediate-term results of (^{32}P) radioactive beta-emitting stent implantation in patients with coronary artery disease: The Milan Dose-Response Study," (in eng), *Circulation*, vol. ۱۰۱, no. ۱, pp. ۱۸-۲۶, Jan ۴-۱۱ ۲۰۰۰, doi: ۱۰.۱۱۶۱/۰۱.cir.۱۰۱.۱.۱۸.
- [۳] T. Westermarck, "Production of $\{\mathrm{P}\}^{\{33\}}$ with Thermal Neutrons," *Physical Review*, vol. ۸۸, no. ۳, pp. ۵۷۳-۵۷۴, ۱۱/۰۱/ ۱۹۵۲, doi: ۱۰.۱۱۰۳/PhysRev.۸۸.۵۷۳.
- [۴] J. R. Robinson, " ^{33}P : A superior radiotracer for phosphorus?," *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, vol. ۲۰, no. ۷, pp. ۵۳۱-۵۴۰, ۱۹۶۹/۰۷/۰۱/ ۱۹۶۹, doi: [https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/۰۰۲۰-۷۰۸X\(۶۹\)۹۰۰۰۷-۶](https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/۰۰۲۰-۷۰۸X(۶۹)۹۰۰۰۷-۶).
- [۵] R. E. Lewis and T. A. Butler, "Production of ^{33}P from ^{36}Cl and ^{33}S by Fast-Neutron Irradiation," *Nuclear Applications*, vol. ۲, no. ۲, pp. ۱۰۲-۱۰۵, ۱۹۶۶/۰۴/۰۱ ۱۹۶۶, doi: ۱۰.۱۳۱۸۲/NT۶۶-A۲۷۴۸۸.
- [۶] J. Alanís and M. Navarrete, "Industrial production and purification of ^{32}P by sulfur irradiation with partially moderated neutron fluxes and target melting," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. ۲۷۳, no. ۳, pp. ۶۵۹-۶۶۲, ۲۰۰۷/۰۹/۰۱ ۲۰۰۷, doi: ۱۰.۱۰۰۷/س۱۰۹۶۷-۰۰۷-۰۹۲۷-۱.
- [۷] H. S. Han, U. J. Park, H. Y. Shin, and K. M. Yoo, "Method for distillation of sulfur for the preparing radioactive phosphorous nuclide," ed: Google Patents, ۲۰۰۷.



بررسی تورم غشای مایع امولسیون در استخراج توریم و در حضور پلیمر پلی ایزوبوتیلن (کد

مقاله : ۱۴۲۸)

احیایی، دریا^۱ - ظاهری، پریسا^{۲*} - صمدفام، محمد^۱ - ضحاک‌فر، فاضل^۲

۱- دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

در تحقیق حاضر، از روش غشای مایع امولسیونی برای انتقال یون های توریم استفاده شده است. برای ساخت غشا، از کروزن به عنوان حلال، Cyanex ۲۷۲ به عنوان استخراج گر، اسپن ۸۰ به عنوان ماده فعال سطحی، سولفوریک اسید به عنوان فاز گیرنده و از پلیمر پلی ایزوبوتیلن به عنوان پایدارکننده استفاده شد. یکی از معایب روش غشای امولسیونی، تورم غشا در طول فرایند و در نتیجه کاهش میزان یازدهی انتقال یون ها است. لذا در این کار پژوهشی تاثیر پلیمر پلی ایزوبوتیلن و ماده فعال سطحی اسپن ۸۰ بر میزان انتقال توریم و درصد تورم امولسیون مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که با افزودن پلیمر پلی ایزوبوتیلن به میزان ۱/۵ درصد وزنی، درصد تورم امولسیون از ۶۵ به ۵ درصد می‌رسد. با افزایش پلیمر به میزان ۲ درصد وزنی، تورم کاملاً از بین می رفت در حالی که میزان انتقال توریم به دلیل ویسکوزیته بالای غشای مایع امولسیون کاهش می یافت.

کلمات کلیدی: توریم؛ غشای مایع امولسیونی؛ تورم امولسیون؛ پلی ایزوبوتیلن

Investigating the swelling of emulsion liquid membranes for the exxtaction of thorium and in the presence of Polyisobutene polymer

Ehyaie, D.^۱, Zaheri, P.^۲, Samadfam, M.^۱, Zahakifar, F.^۲

^۱.Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

^۲.Nuclear Fuel Cycle Research Institute - Research Institute of Nuclear Sciences and Technologies

Abstract:

In this investigation, thorium ions were transported using the emulsion liquid membrane approach. Kerosene was utilized as a solvent, Cyanex ۲۷۲ as an extractant, Aspen ۸۰ as a surfactant, and polyisobutylene polymer as a stabilizer in the creation of the membrane. One of the drawbacks of the emulsion membrane approach is that the membrane swells during the procedure, lowering the ion transport efficiency. Thus, the impact of Aspen ۸۰ surfactant and polyisobutylene polymer (PIB) on the thorium transport rate and the proportion of emulsion swelling was examined in this study. The results showed that by adding ۱.۵% w/w of PIB polymer, the swelling percentage of the emulsion decreased from ۶۵% to ۵%. However, by increasing the PIB polymer to ۱.۵% w/w, the swelling was completely eliminated, while the thorium transfer rate decreased due to the high viscosity of the emulsion liquid membrane.

Keywords: Thorium; Emulsion Liquid Membrane; Emulsion Swelling; PIB.



۱- مقدمه:

در حال حاضر روش استخراج با حلال یکی از متداول ترین روش‌ها برای جداسازی و خالص‌سازی یون‌های فلزی می‌باشد. از مزایای این روش می‌توان به سادگی، سرعت و کاربرد گسترده آن برای جداسازی مقادیر کم تا بسیار زیاد ماده حل شونده اشاره کرد. با این حال این روش دارای محدودیت‌هایی از قبیل تشکیل امولسیون، طغیان و مصرف زیاد ماده استخراج‌گر می‌باشد. تلاش‌ها در جهت غلبه بر این مشکلات و حفظ سادگی و سرعت فرآیند منجر به استفاده از تکنولوژی غشای مایع شده است. فن‌آوری جداسازی با غشای مایع رویکردی نسبتاً جدید است که به دلیل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی کمتر، مصرف انرژی کمتر، استفاده اقتصادی از استخراج‌گرهای گران‌قیمت و فاکتور جداسازی بالا، همواره مورد توجه بسیاری از محققان بوده است. به‌گونه‌ای که انتقال کاتیون از میان پیکربندی‌های گوناگون غشای مایع توجه فزاینده‌ای را خصوصاً برای جداسازی و عاری‌سازی فلزات مهم و استراتژیک از محلول‌های رقیق آن‌ها و همچنین در رفع آلودگی و آمایش پسمان‌های با پرتوزایی کم و متوسط در دهه‌های اخیر به خود معطوف داشته است [۱].

در اوایل دهه ۷۰، لی^{۱۱۲} روشی را پیشنهاد کرد که اینک غشای مایع سورفکتانت (غشای مایع امولسیونی) نامیده می‌شود. این نوع غشا با پراکنده ساختن فاز عاری‌ساز (گیرنده) در درون یک غشا مایع غیرقابل امتزاج برای تشکیل امولسیون ساخته می‌شود. راندمان این سیستم به عواملی از قبیل غلظت استخراج‌گر، ماهیت و غلظت عامل گیرنده، غلظت یون‌ها در فاز خوراک، ماهیت رقیق‌کننده، نسبت امولسیون به فاز خوراک، نسبت فاز عاری‌ساز به فاز غشا وابسته است [۲].

روش غشای مایع امولسیونی به عنوان یک روش جایگزین موثر برای استخراج یون‌های فلزی، مزایای بسیار زیادی دارد. از جمله این مزایا می‌توان به گزینش پذیری بالا، صرفه‌جویی در مصرف انرژی، تغلیظ و جداسازی همزمان محصول نهایی، فلاکس بالاتر و سرمایه اولیه و عملیاتی کمتر اشاره کرد [۳]. این روش توان استخراج یون‌های فلزی در محلول‌هایی با غلظت‌های پایین را دارد. در سال ۱۹۹۵ رایت و همکاران^{۱۱۳} برای بازیافت مس از آب‌های معدنی و محلول‌های فروشویی از روش غشای مایع امولسیونی استفاده کردند [۴]. از معایب روش غشای مایع امولسیونی می‌توان به تورم و شکست قطرات امولسیون اشاره کرد [۵]. تورم به پدیده‌ی افزایش اندازه‌ی گلبول‌ها ناشی از انتقال فاز آبی خارجی به درون امولسیون گفته می‌شود. تورم امولسیون باعث کاهش غلظت فاز گیرنده شده و همچنین خواص رئولوژیکی امولسیون را تغییر می‌دهد و با افزایش ویسکوزیته امولسیون، فرایند شکست امولسیون و بازیابی آن را مختل می‌کند. برای پدیده‌ی تورم مکانیزم‌های مختلفی توسط محققان ارائه شده است [۶]:

۱- نفوذ مولکولی آب از فاز خارجی به فاز داخلی

۲- انتقال آب از فاز خارجی به فاز داخلی توسط مایسل معکوس

۳- انتقال آب ناشی از هیدراته شدن مولکول‌های ماده فعال سطحی

۴- اختلاط و امولسیون شدن فاز خارجی به دلیل وجود ماده فعال سطحی اضافه

برای اندازه‌گیری میزان تورم روش‌های زیادی پیشنهاد شده است. ساده‌ترین روش آن مبتنی بر میزان تغییر حجم امولسیون طی انجام فرایند می‌باشد [۷].

اگر پارامترهای موثر برای استخراج یون‌های فلزی در روش غشای مایع امولسیونی به درستی انتخاب شود، این روش به درصد استخراج و بازده بالا و خوبی دست پیدا خواهد کرد. با این وجود، این روش هنوز به مرحله صنعتی نرسیده است و نیازمند بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر پایداری سیستم است. در این کار پژوهشی که در آن از سیستم غشای مایع امولسیونی برای

^{۱۱۲} Li et al.

^{۱۱۳} Wright et al.



انتقال توریم استفاده شده است، میزان تورم امولسیون با اضافه کردن پلیمر به آن مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تاثیر غلظت ماده فعال سطحی در حضور و عدم حضور پلیمر بر میزان تورم امولسیون بررسی شده است.

۲- روش کار:

۲-۱- مواد شیمیایی:

آب مقطر به عنوان حلال فاز آبی در تهیه خوراک استفاده شد. کروزن صنعتی به عنوان حلال فاز غشا در ساخت امولسیون، از بازار داخلی تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. ماده فعال سطحی سوربیتان مونوولات یا اسپن ۸۰^{۱۱۴} از جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران تأمین شد. استخراج‌گر استفاده شده در فاز غشا با نام بیس (۴،۴،۲-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (Cyanex ۲۷۲)، سولفوریک اسید به عنوان عامل بازیابی‌کننده در فاز درونی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. نمک نترات توریم ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) برای تهیه خوراک از پادمان پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای تهیه شد. پایدار کننده پلی ایزوبوتیلن (PIB) با جرم مولکولی میانگین ۵۰۰۰۰ از شرکت آلد ریچ خریداری شد.

۲-۲- ساخت غشای مایع امولسیونی:

برای ساخت امولسیون، ابتدا دو فاز آلی و آبی به صورت جداگانه با مشخصات مورد نیاز آماده‌سازی شدند. برای آماده‌سازی فاز غشا، در ابتدا پایدارکننده پلی ایزو بوتیلن (PIB) با درصد وزنی مشخص، در دمای حدود ۶۵ درجه سانتی‌گراد در کروزن حل شد. بعد از خنک شدن این محلول، مقادیر مورد نیاز استخراج‌گر و ماده فعال سطحی در آن حل شدند. سپس برای همگن‌سازی و تشکیل امولسیون، فاز آبی (فاز گیرنده) با نسبت حجمی مشخص به تدریج به فاز آلی اضافه شده و توسط همگن‌ساز ULTRA-TURRAX IKA T18 ساخت آلمان با دور ۱۱۰۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شدند تا یک امولسیون شیری رنگ حاصل شود (شکل ۱). برای اندازه‌گیری ویسکوزیته امولسیون بدست آمده، از ویسکومتر شیشه‌ای آبلهود استفاده شد. غلظت توریم در فاز آبی نیز با استفاده از دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) مدل Varian vista-PRO اندازه‌گیری شد.

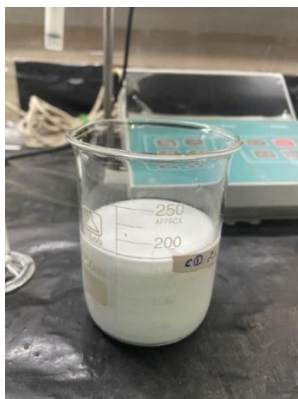
۲-۳- آزمایش‌های اندازه‌گیری تورم امولسیون:

پس از آماده شدن امولسیون و خوراک، این دو فاز با نسبت حجمی مشخص در یک بشر در تماس با یکدیگر قرار داده شده و توسط همزن با دور ۳۰۰ rpm مخلوط شدند تا انتقال یون‌های توریم صورت گیرد. پس از گذشت ۲۵ دقیقه از اختلاط دو فاز، همزن خاموش شده و محتویات بشر به قیف جداکننده منتقل شد تا دو فاز امولسیون و خوراک از هم جدا شوند. برای اندازه‌گیری میزان تورم امولسیون و درصد انتقال توریم از رابطه‌های زیر استفاده شد:

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{V_{em,t} - V_{em,0}}{V_{em,0}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Stripping (\%)} = \frac{C_s V_s}{C_f V_f} * 100 \quad (2)$$

که در آن $V_{em,0}$ و $V_{em,t}$ به ترتیب حجم اولیه امولسیون و حجم امولسیون پس از انتقال توریم است. C_0 غلظت اولیه توریم، C_s غلظت توریم در فاز گیرنده، V_s حجم فاز گیرنده و V_f حجم فاز خوراک است.



شکل ۱: نمونه‌ای از غشای مایع امولسیون

۳- نتایج:

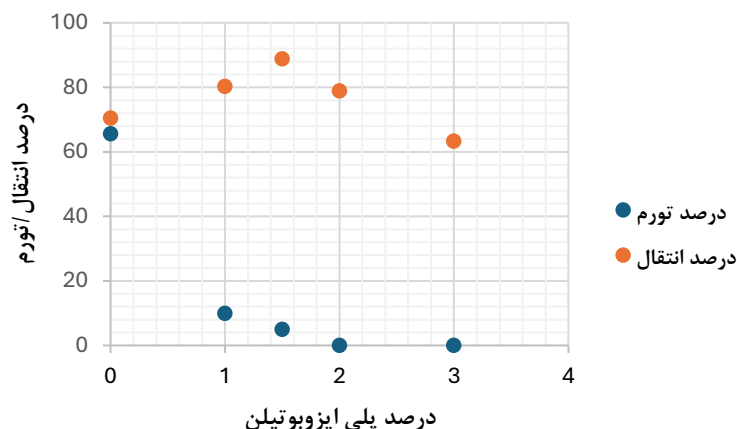
۳-۱- تاثیر غلظت پلیمر پلی ایزوبوتیلن بر تورم امولسیون:

اثر اضافه شدن پایدارکننده پلی ایزوبوتیلن به امولسیون بر روی میزان انتقال توریم و تورم امولسیون در شکل ۲ نشان داده شده است. آزمایش‌ها در غلظت ماده فعال سطحی ۳ درصد انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد حضور پایدارکننده اثر زیادی روی میزان تورم امولسیون دارد، بطوریکه با افزودن یک درصد وزنی پلی ایزوبوتیلن، درصد تورم از ۶۵ به ۱۰ کاهش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان به افزایش ویسکوزیته امولسیون در اثر افزایش پلی ایزوبوتیلن نسبت داد که از انتقال آب به فاز گیرنده بر اثر تلاطم و اختلاط جلوگیری می‌کند و نفوذپذیری غشا در مقابل آب کم می‌شود [۸]. اندازه‌گیری ویسکوزیته غشا پس از افزودن پلی ایزوبوتیلن نیز تایید کننده این مطلب است (جدول ۱).

در شکل ۲ مشاهده می‌شود، افزودن پلی ایزوبوتیلن به ساختار امولسیون تا ۱/۵ درصد وزنی، منجر به افزایش میزان انتقال توریم می‌شود. دلیل این افزایش را می‌توان به کاهش میزان تورم امولسیون نسبت داد. اما با افزایش بیشتر پلیمر، میزان انتقال کم می‌شود. دلیل اصلی این امر افزایش شدید ویسکوزیته فاز غشا و در نتیجه کاهش ضریب نفوذ کمپلکس‌های تشکیل شده در فاز غشا است. طبق رابطه ویلکه-چانگ^{۱۵}، ضریب نفوذ حل شونده با ویسکوزیته حلال رابطه عکس دارد [۹]

تحقیقات نشان می‌دهد در تبدیل فاز غشا به سیال غیرنیوتونی توسط یک پلیمر مناسب، علیرغم افزایش ویسکوزیته ظاهری، ضریب نفوذ غشا تا یک غلظت بحرانی از پلیمر دچار تغییر زیادی نمی‌شود. در این غلظت بحرانی برهم‌کنش‌های مولکول‌های پلیمر آغاز شده و فرایند استخراج مختل می‌شود. در این جا غلظت بحرانی بین ۱/۵ تا ۳ درصد است.

^{۱۵} Wilke-Chang



شکل ۲: تاثیر پلیمر پلی ایزوبوتیلن بر درصد انتقال توریم و درصد تورم امولسیون

جدول ۱: اثر حضور پلیمر پلی ایزوبوتیلن بر ویسکوزیته امولسیون

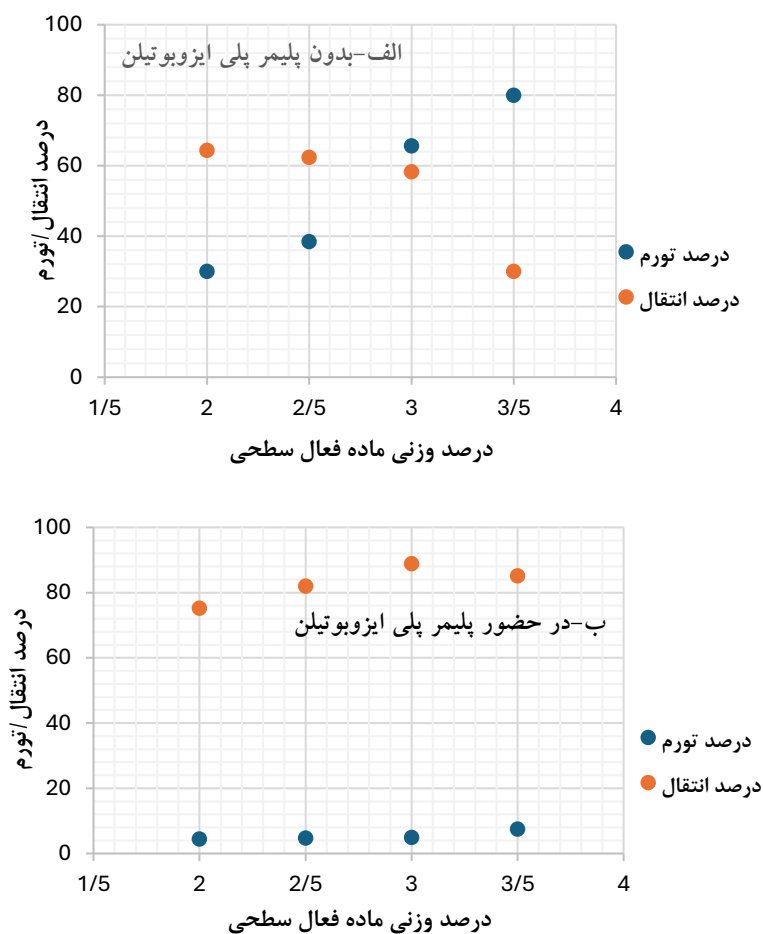
ویسکوزیته امولسیون (mPa.s)	
بدون پلیمر پلی ایزوبوتیلن	با یک درصد پلیمر پلی ایزوبوتیلن
۸/۲۵	۳۱/۵

۳-۲- تاثیر غلظت ماده فعال سطحی بر تورم امولسیون:

در شکل ۳ میزان انتقال یون‌های توریم و درصد تورم امولسیون در غلظت‌های مختلف ماده فعال سطحی اسپن ۸۰ و بدون افزودنی پلیمر پلی ایزوبوتیلن نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود میزان تورم امولسیون بالا بوده و در محدوده ۳۰ تا ۸۰ درصد است. در صورت عدم استفاده از پلی ایزوبوتیلن، افزایش غلظت ماده فعال سطحی نیز منجر به افزایش چشمگیر میزان تورم امولسیون می‌شود. زیرا با افزایش غلظت ماده فعال سطحی، مقدار تورم به دلیل تشکیل مایسل‌های معکوس و اختلاف فشار اسمزی که باعث نفوذ قطرات فاز خارجی به داخل امولسیون شده، افزایش می‌یابد. اثر مشابهی در پژوهش ریس^{۱۱۶} و همکاران در بازیابی روی مشاهده شده است [۱۰]. با افزایش تورم، مقدار انتقال توریم کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل رقیق‌تر شدن فاز داخلی به وسیله نفوذ آب از فاز خارجی باشد.

در شکل ۴ میزان انتقال یون‌های توریم و درصد تورم امولسیون در غلظت‌های مختلف ماده فعال سطحی اسپن ۸۰ و با حضور ۱/۵ درصد وزنی پلیمر پلی ایزوبوتیلن نشان داده شده است. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که با افزودن پلی ایزوبوتیلن، میزان تورم امولسیون به شدت کاهش می‌یابد و تاثیر غلظت ماده فعال سطحی بر آن کم‌تر می‌شود.

^{۱۱۶} Reis et al.



شکل ۳: تاثیر غلظت ماده فعال سطحی بر درصد انتقال توریم و درصد تورم امولسیون، الف: بدون پلیمر پلی ایزوبوتیلن، ب: در حضور پلیمر پلی ایزوبوتیلن

۴- بحث و نتیجه‌گیری:

انتقال توریم از محیط نیترا ته توسط غشای مایع امولسیونی حاوی استخراج گر ۲۷۲ Cyanex، حلال کروژن، ماده فعال سطحی اسپن ۸۰ و فاز گیرنده سولفوریک اسید مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. غشای ساخته شده در طول فرایند انتقال توریم، به دلیل تورم امولسیون کارکرد مطلوبی در انتقال یون های توریم نداشت. لذا از یک افزودنی پلیمری در ساختار غشا استفاده شد تا افزایش ویسکوزیته غشا مانع از نفوذ ملکول های آب به غشا شده و امولسیون متورم نشود. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزودن ۱ درصد وزنی پلیمر پلی ایزوبوتیلن، درصد تورم امولسیون از ۶۵ به ۱۰ می‌رسد. با افزودن بیشتر این پلیمر تا ۱/۵ درصد وزنی، تورم امولسیون تا ۵ درصد نیز کاهش یافت. اما در غلظت های بالاتر از ۱/۵ درصد وزنی، باوجود کاهش



تورم تا صفر، میزان انتقال توریم به دلیل ویسکوزیته بالای امولسیون کاهش یافت. همچنین نتایج بدست آمده نشان داد که با افزودن پلیمر به ساختار غشا، تاثیر غلظت سورفکتانت بر میزان تورم کمتر می شود.

۵- مراجع:

- [۱] Zaheri, P. & Davarkhah, R. (۲۰۱۷), Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone. Journal of environmental chemical engineering ۵, ۴۰۶۴-۴۰۶۸.
- [۲] Kumar, A., Thakur, A. & Panesar, P. S. (۲۰۱۹), A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology ۱۸, ۱۵۳-۱۸۲.
- [۳] Cahn, R. and N. Li (۱۹۷۴). Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique. Separation Science, ۹(۶): p. ۵۰۵-۵۱۹.
- [۴] Wright, J., et al., Field test of liquid emulsion membrane technique for copper recovery from mine solutions. Minerals engineering, ۱۹۹۵. ۸(۴-۵): p. ۵۴۹-۵۵۶.
- [۵] Kislik, V.S. (۲۰۰۹). Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment.: Elsevier.
- [۶] Ahmad, A., et al. (۲۰۱۱). Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. Chemical engineering journal, ۱۷۱(۳): ۸۷۰-۸۸۲.
- [۷] Rouhani, S. H. R., Davarkhah, R., Zaheri, P. & Mousavian, S. M. A. Separation of molybdenum from spent HDS catalysts using emulsion liquid membrane system. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification ۱۵۳, ۱۰۷۹۵۸ (۲۰۲۰).
- [۸] Skelland, A. H. P., & Meng, X. M. (۱۹۹۶). A new solution to emulsion liquid membrane problems by non-Newtonian conversion. AIChE Journal, ۴۲(۲), ۵۴۷-۵۶۱.
- [۹] Wilke, C. R., & Chang, P. (۱۹۵۵). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. AIChE Journal, ۱(۲), ۲۶۴-۲۷۰.
- [۱۰]. Reis, M.T.A, Carvalho, J.M.R., (۲۰۰۴), Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(۲-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes, J. Membr. Sci. ۲۳۷, ۹۷-۱۰۷.



ارزیابی شرایط نورد گرم بر ریزساختار سوپر آلیاژ پایه نیکل Ni-Mo-Cr (کد مقاله: ۱۴۳۸)

سروری لاله، مرتضی^۱ - فراتی‌راد، حمزه^{۱*}

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

سوپر آلیاژهای پایه نیکل باتوجه به استحکام و مقاومت به خوردگی بسیار خوب در دمای بالا به صورت گسترده‌ای در صنایع مختلف به عنوان آلیاژ ساختاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در صنعت این آلیاژ به صورت ویژه برای ساخت توربینهای حرارتی که در معرض خوردگی دما بالا هستند به کار می‌رود. استحکام مکانیکی این آلیاژها با افزایش دما به علت ساختار تک فاز تغییر چندانی نمی‌کند. به همین علت نورد گرم این آلیاژها با چالشهایی همراه است. در این تحقیق شرایط نورد گرم سوپر آلیاژ پایه نیکل *Ni-Mo-Cr* مورد ارزیابی قرار گرفت و خواص مکانیکی و ریزساختاری آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون کشش نشان می‌دهد که استحکام تسلیم و استحکام نهایی کشش این آلیاژ پس از نورد گرم در دمای 1000°C افزایش یافته درحالی که درصد ازدیاد طول نمونه کاهش یافته است. افزایش استحکام تسلیم و کششی میتواند ناشی از ریزدانه شدن و مکانیسمهای تبلور مجدد و بازیابی دینامیکی باشد. از طرفی کاهش ازدیاد طول نمونهها ناشی از حضور دانههای رشدیافته باقیمانده از مرحله پیشگرم قبل از فرآیند نورد گرم است که به وضوح در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دیده میشود.

کلمات کلیدی: سوپر آلیاژ پایه نیکل، نورد گرم، استحکام مکانیکی، دوقلولویی.

Evaluation of hot rolling conditions on Ni-Mo-Cr nickel base superalloy microstructure

Sarvari Lale, Morteza^۱, Foratirad, Hamze^{۱*}

۱. Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract:

Nickel-based superalloys are widely used as structural alloys in various industries due to their strength and very good corrosion resistance at high temperatures. In nuclear reactors, this alloy is specially used to make heat turbines that are exposed to high temperature corrosion. The mechanical strength of these alloys does not change much with the increase in temperature due to the single-phase structure. Due to the same reason, hot rolling of these alloys is associated with challenges. In this research, hot rolling conditions of Ni-Mo-Cr nickel base superalloy were evaluated and its mechanical and microstructural properties were investigated. The tensile test results show that the yield strength and ultimate tensile strength of this alloy increased after hot rolling at a temperature of 1000°C , while the elongation percentage of the sample decreased. The increase in yield and tensile strength can be caused by fine graining and recrystallization and dynamic recovery mechanisms. On the other hand, the decrease in the increase in the length of the samples is due to the presence of the remaining grown grains from the preheat stage before the hot rolling process, which can be clearly seen in the scanning electron microscope images.

Key words: nickel base superalloy, hot rolling, Mechanical Strength, twinning.



۱- مقدمه:

سوپرآلیاژهای مبتنی بر نیکل به دلیل مزایای مختلفی مانند خواص عالی در دمای بالا، از جمله مقاومت مکانیکی بالا، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر خوردگی، به طور گسترده در شرایط سرویس سخت، از جمله دمای بهره‌برداری بالا و زمان در معرض قرار گیری طولانی مدت و همچنین محیط‌های خورنده استفاده می‌شوند. بنابراین، آنها به یکی از مواد مرجع برای صنعت هوایی و نیروگاهی از جمله اجزای توربینهای گازی تبدیل شده‌اند [۱].

تحقیقات زیادی در حال حاضر برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی سوپرآلیاژ نیکل Ni-Mo-Cr انجام شده است. بیشتر تحقیقات در مورد این موضوع بر افزایش مقاومت به خوردگی این آلیاژ با استفاده از فرآیندهای متالورژیکی مختلف متمرکز است. یکی از استراتژی‌هایی که برای بهبود مقاومت و استحکام در برابر خوردگی، به ویژه مقاومت در برابر خوردگی بین دانه ای و استحکام در دمای بالا پیشنهاد شده است، افزودن عناصر آلیاژی است. علاوه بر شرایط خوردگی بحرانی برای این آلیاژ، استحکام مواد ساختاری بسیار مهم است [۲-۳]. علاوه بر این، هیچ عنصر آلیاژی را نمیتوان به دلیل محدودیتهای اعمال شده در اثر کاربرد در شرایط خورنده و دمای بالا به آلیاژ اضافه کرد. انحلال و واکنش پذیری با عناصر دیگر مهم ترین محدودیتها هستند. در نتیجه، محدودیتهایی برای استفاده از آلیاژ برای بهبود خواص مکانیکی وجود دارد [۴]. علیرغم مقاومت خوردگی قوی، آلیاژهای Ni-Mo-Cr دارای استحکام ناکافی هستند و به غیر از روش های آلیاژسازی نیاز به بهبود خواص مکانیکی دارند. با این حال، طیف وسیعی از فرآیندهای اضافی میتوانند آلیاژهای مبتنی بر نیکل را تقویت کنند، که قابل توجهترین آنها روشهای شکلهی است [۵]. بنابراین، بهبود خواص مکانیکی آلیاژهای تک فاز، مانند سوپرآلیاژهای پایه Ni با محلول جامد، نیاز به تنظیم ریزساختار با روش‌های شکل‌دهی شامل تغییر شکل سرد و گرم دارد.

شکل دهی گرم یک روش مهم برای ارزیابی ریزساختار و افزایش ویژگیهای مکانیکی فلزات است. کارسختی و بازیابی دینامیک کلیدیترین واقعیتهای متالورژیکی در فرآیندهای تغییر شکل داغ هستند [۵]. ون^{۱۱۷} و همکاران رفتارهای کار سختی سوپرآلیاژ نیکل عملیات محلولی شده و پیر شده را بررسی کردند و گزارش کردند که پارامترهای فرآیند شکلهی گرم مانند دما و نرخ کرنش و همچنین فازهای رسوبی نقش مهمی در سخت شدن و نرم شدن دارند [۶]. علاوه بر این، ژانگ^{۱۱۸} و همکاران نیز اهمیت دما و نرخ کرنش در تکامل ریزساختار در طول شکل دهی گرم از طریق تعامل مشارکتی مکانیسمهای متعدد مانند تبلور مجدد دینامیکی^{۱۱۹} (DRX)، کارسختی و بازیابی دینامیکی^{۱۲۰} (DRV) را گزارش کردند [۷]. علی رغم مطالعات بسیار زیاد انجام شده، به هرجهت رفتار کارسختی و نرم شدگی تحت تغییر شکل گرم بسیار پیچیده است. در این پژوهش با هدف بهینه‌سازی شرایط نورد گرم سوپر آلیاژ پایه نیکل Ni-12.5Mo-8Cr ارزیابی مکانیکی و ریزساختار آلیاژ انجام گردید.

۲- شرح کار:

در این پژوهش نمونه ورقهای سوپر آلیاژ پایه نیکل Ni-12.5Mo-8Cr ابتدا به منظور ایجاد محلول جامدی با ساختار یکدست، در دمای 1100°C به مدت ۲۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند. سپس نمونهها تحت فرآیند نورد گرم دو مرحلهای با عملیات انحلالی میانی حرارتدهی در دمای 1100°C به مدت ۲۰ دقیقه از ضخامت اولیه ۴ به $2/5\text{ mm}$ کاهش ضخامت داده شدند. به منظور تعیین استحکام کششی نمونه دو پاس نورد شده، نمونه‌سازی مطابق با استاندارد

^{۱۱۷} Wen

^{۱۱۸} Zhang

^{۱۱۹} Dynamic recrystallization

^{۱۲۰} Dynamic recovery

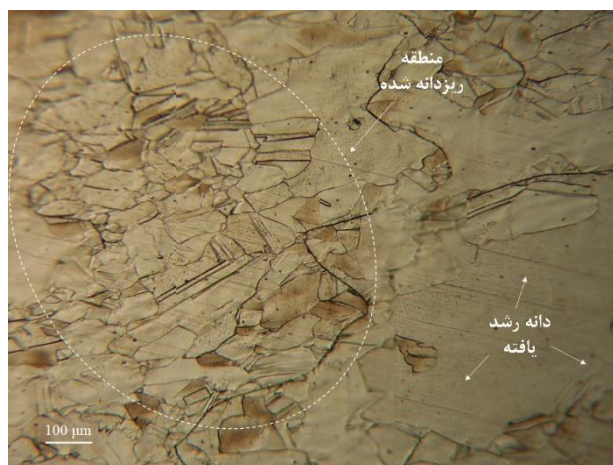


ASTM E ۸ انجام شد. آزمون تنش-کرنش با دستگاه SANTAM 5T و نرخ بارگذاری 0.5 mm/min انجام شد. به منظور بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌های دوبار نورد گرم شده برش داده شدند و سطوح آنها با کاغذ سمباده SiC تا شماره ۲۵۰۰ پولیش و در نهایت با محلول آلومینای $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ صیقل کاری شدند. بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل EVO برند ZEISS انجام گردید.

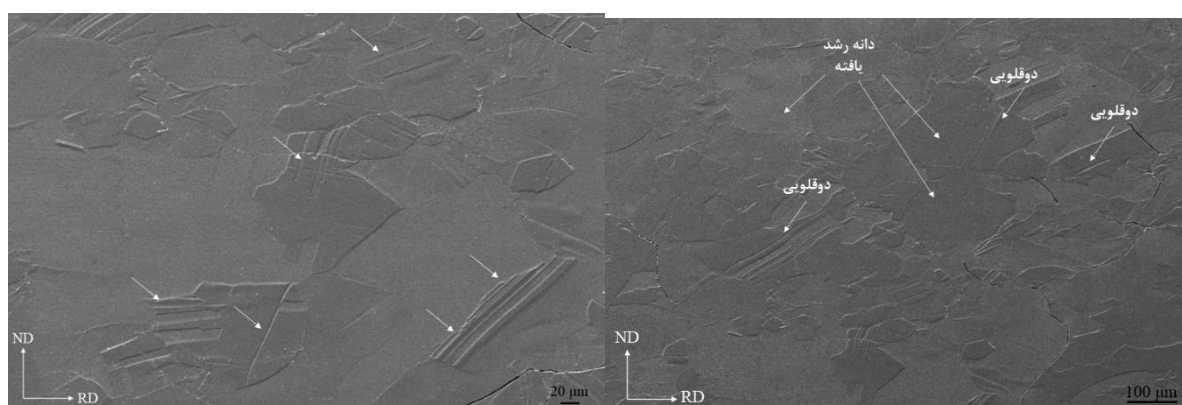
۳- نتایج و بحث:

۳-۱- نتایج ریزساختاری

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری و شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی از ریزساختار نمونه ۲ پاس نورد گرم شده ورقهای سوپر آلیاژ پایه نیکل Ni-12.5Mo-8Cr را نشان می‌دهد. منطقه ریزدانه شده و دانه‌های غیر عادی رشد یافته در تصویر میکروسکوپ نوری نشان داده شده است. همچنین در تصویر میکروسکوپ الکترونی از فصل مشترک، دانه‌های غیر عادی رشد یافته و دوقلویی‌ها در ریزساختار مشخص گردیده است.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار نمونه دو مرحله نور گرم شده.



(ب)

(الف)

شکل ۲. (الف) تصویری میکروسکوپ نوری ریزساختار نمونه ۲ پاس نورد گرم شده، (ب) ریزساختار در بزرگنمایی بیشتر، دوقلویی‌ها با پیکان نشان داده شده‌اند.

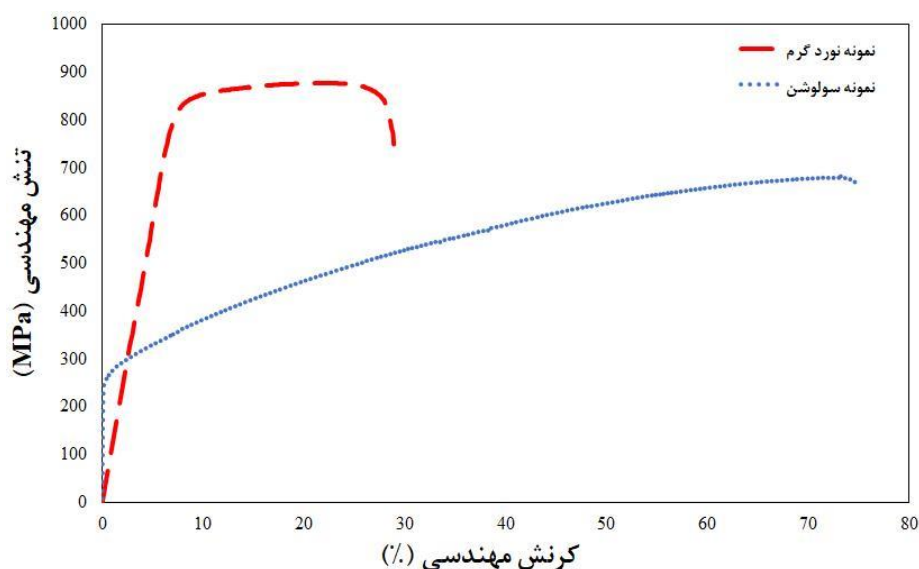


ریزساختار آلیاژ Ni-12.5Mo-8Cr بعد از فرآیند نورد گرم شامل؛ دانه‌های رشد یافته، دوقلوبی و ریز دانه‌ها است. دانه‌های رشد یافته در حین فرآیند پیش گرم قبل از نورد گرم ایجاد می‌شوند. به‌طوری که قرار گرفتن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲۰ دقیقه منجر به رشد غیر عادی دانه می‌شود. همچنین حضور دانه‌های ریز در اطراف دانه‌های رشد یافته، نشان دهنده‌ی رشد غیر عادی دانه‌ها است. دانه‌های ریز در حین فرآیند نورد گرم ایجاد می‌شوند. کرنش اعمالی در حین نورد گرم منجر به ایجاد ساختارهای ریزدانه می‌شود. از سوی دیگر، با توجه به دمای بالای نورد گرم، ریزدانه شدن کامل ساختار اتفاق نمی‌افتد و دانه‌های جدید طی سازوکارهای بازیابی دینامیکی و تبلور مجدد دینامیکی ایجاد می‌شوند. با توجه به اینکه عنصر نیکل جزء عناصر با انرژی نقص چیده شدن بالا است، بنابراین سازوکار بازیابی دینامیکی در حین فرآیند نورد گرم اتفاق می‌افتد که در تحقیقات انجام شده توسط دیگران نیز گزارش شده است [۸]. علاوه بر بازیابی دینامیکی امکان وقوع تبلور مجدد دینامیکی نیز وجود دارد که سازوکارهای بازیابی و تبلور مجدد دینامیکی بر خلاف سازوکار کارسختی عمل می‌کنند.

دوقلوبی‌های ایجاد شده در این آلیاژ متأثر از ترکیب آلیاژ، ساختار بلوری آلیاژ و فرآیند نورد گرم است. با توجه به اینکه این سوپر آلیاژ دارای ساختار بلوری FCC است، دوقلوبی شدن در این نوع ساختار تحت شرایط تنش و کرنش بالا در حین نورد گرم ایجاد می‌شود. همچنین دمای بالا نورد گرم، تنش بحرانی برشی برای دوقلوبی شدن را کاهش می‌دهد. بنابراین، دوقلوبی‌های ناشی از تغییر شکل در نمونه بعد از فرآیند نورد گرم تشکیل می‌شوند. همچنین، عناصر آلیاژ مولیبدن و کروم منجر به کاهش انرژی نقص در چیدمان می‌شوند که تشکیل مرزدانه‌های دوقلوبی را تسهیل می‌کند.

۳-۲- خواص مکانیکی

نتایج آزمون استحکام کششی دو نمونه نورد گرم و عملیات انحلالی سوپر آلیاژ پایه نیکل Ni-12.5Mo-8Cr در شکل ۲ نشان داده شده است. همچنین، نتایج سختی سنجی دو نمونه در جدول ۱ ارائه شده است. همانطوریکه نمودارها نشان می‌دهند، استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی نمونه ۲ پاس نورد گرم شده نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده بهبود یافته است. همچنین سختی نمونه از ۱۵۷ به ۳۲۴ (۳۰HV) افزایش پیدا کرده است.



شکل ۲. نمودار تنش-کرنش نمونه ۲ پاس نورد گرم شده در مقایسه با نمونه عملیات حرارتی انحلالی شده.



جدول ۱. نتایج سختی سنجی برای نمونه ۲ پاس نورد گرم شده و نمونه عملیات حرارتی انحلالی شده.

ردیف	شرایط نمونه	سختی سنجی (HV30)
۱	نمونه آنیل شده	۱۵۷
۲	نمونه ۲ پاس نورد گرم شده	۳۲۴

با توجه به نتایج حاصل از آزمون استحکام کششی، استحکام تسلیم از ۲۵۰ مگاپاسکال به ۷۷۷ مگاپاسکال افزایش یافته است و همچنین استحکام کششی نهایی از ۶۸۴ به ۸۶۶ بهبود یافته است. نتایج آزمون کشش بهبود ۲ برابری استحکام تسلیم و ۱.۳ برابری استحکام کششی نهایی را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه آلیاژ Ni-12Mo-7Cr یک سوپر آلیاژ محلول جامد است، استحکام دهی این آلیاژ از طریق تشکیل رسوبات انجام نمی‌شود. بنابراین فقط تغییرات ریزساختاری در حین فرآیند نورد گرم منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود. طبق تحقیقات انجام شده در زمینه تاثیر بازیابی و تبلور مجدد دینامیکی بر استحکام تسلیم [۹] تبلور مجدد دینامیکی تاثیر به سزایی در بهبود استحکام تسلیم دارد که نشان دهنده وقوع این پدیده در این آلیاژ است. از سوی دیگر، درصد ازدیاد طول به شدت کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند ناشی از حضور دانه‌های رشد یافته باشد. به طوری که کرنش اعمالی در حین ۲ پاس نورد گرم برای حذف دانه‌های رشد یافته در حین پیش گرم نبوده است. بنابراین، جهت بهبود همزمان استحکام و ازدیاد طول، دانه‌های رشد یافته باید از ریزساختاری حذف شوند و دانه‌های ریز و دانه‌های تشکیل شده با سازوکار بازیابی دینامیکی و تبلور مجدد دینامیکی جایگزین شوند. همچنین نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که اثر تغییرات متالورژیکی ناشی از عملیات نورد گرم بر خواص مکانیکی بیشتر از بهبود خواص مکانیکی با افزودن عناصر آلیاژی همچون سیلیسیم است. علاوه بر این، بهبود خواص مکانیکی سوپر آلیاژ Ni-12Mo-7Cr در محدوده خواص مکانیکی بهبود یافته با عنصر نئوبیم و عملیات پیرسازی است که توسط جیائو یانگ وانگ و همکاران گزارش شده است [۱۰-۱۱].

۴- نتیجه گیری:

نتایج آزمونهای تعیین استحکام کششی نشان می‌دهد که با بعد از ۲ بار نورد گرم آلیاژ استحکام تسلیم و استحکام نهایی کشش بهبود یافتند که میتواند ناشی از ریزدانه شدن و مکانیسمهای تبلور مجدد و بازیابی دینامیکی باشد. از طرفی کاهش ازدیاد طول نمونهها ناشی از حضور دانههای رشدیافته باقیمانده از مرحله پیشگرم قبل از فرآیند نورد گرم است که به وضوح در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دیده میشود.

۵- مراجع:

[۱] S. Zhao, X. Xie, G.D. Smith, S.J. Patel, Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy, Mater. Sci. Eng. A ۳۵۵ (۲۰۰۳) ۹۶-۱۰۵.

[۲] L. Jiang, L. Shen, R.D. Liu, C.W. Li, J.P. Liang, D.J. Wang, Z.J. Li, Crystallography and morphology evolution of MC carbides in Ni-12Mo-7Cr-2 Nb based superalloy, J. Alloys Compd. ۹۲۷ (۲۰۲۲) ۱۶۶۸۸۴.



- [۳] X.-W. Zheng, L. Jiang, K. Wang, Q.-C. Zhu, J.-P. Liang, C.-W. Li, Z.-J. Li, G.-D. Che, Corrosion and Te embrittlement behaviors of Ni-Mo-Cr-Nb alloy in Te-containing molten salts, Corrosion and Te embrittlement behaviors of Ni-Mo-Cr-Nb alloy in Te-containing molten salts, J. Nucl. Mater. ۶۰۳ (۲۰۲۰)
- [۴] J.-Y. Wang, Y.-C. Zhu, W.-B. Chen, R.-D. Liu, X.-K. Li, Y.-W. Wang, Q.-C. Zhu, J.-P. Liang, C.-W. Li, L. Jiang, Z.-J. Li, Realizing strength-ductility combination of Ni-۱۲Mo-۷Cr-۲Nb based superalloy via nano-sized MC carbides at stacking faults and grain boundaries, Mater. Sci. Eng. A ۹۱۶ (۲۰۲۴) ۱۴۷۳۰۳.
- [۵] H.T. Kim, S.S. Chun, X.X. Yao, Y. Fang, J. Choi, Gamma prime (γ') precipitating and ageing behaviours in two newly developed nickel-base superalloys, J. Mater. Sci. ۳۲ (۱۹۹۷) ۴۹۱۷-۴۹۲۳.
- [۶] D.-X. Wen, Y.C. Lin, J. Chen, X.-M. Chen, J.-L. Zhang, Y.-J. Liang, L.-T. Li, Work-hardening behaviors of typical solution-treated and aged Ni-based superalloys during hot deformation, J. Alloys Compd. ۶۱۸ (۲۰۱۵) ۳۷۲-۳۷۹. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.187>.
- [۷] P. Zhang, C. Lan, L. Wang, C. Liu, H. Zhang, H. Zhou, Influence of hot deformation parameters on the microstructure evolution of low-expansion GH۲۹۰۹ superalloy, Mater. Charact. ۲۲۰ (۲۰۲۰) ۱۱۴۷۰۵.
- [۸] J. Humphreys, G.S. Rohrer, A. Rollett, Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Third Edit, John Fedor, ۲۰۱۷.
- [۹] J. Lee, H. Park, S. Son, J.W. Bae, J.Y. Kim, S.K. Kim, J. Jang, H.S. Kim, Impact of uneven distribution of grain characteristics on yield strength and martensitic transformation of as-hot-rolled medium-entropy alloys, J. Mater. Sci. Technol. ۱۷۷ (۲۰۲۴) ۲۳۴-۲۴۵.
- [۱۰] Wang, J.Y., Zhu, Y.C., Chen, W.B., Liu, R.D., Li, X.K., Wang, Y.W., Zhu, Q.C., Liang, J.P., Li, C.W., Jiang, L. and Li, Z.J., ۲۰۲۴. Realizing strength-ductility combination of Ni-۱۲Mo-۷Cr-۲Nb based superalloy via nano-sized MC carbides at stacking faults and grain boundaries. *Materials Science and Engineering: A*, 916, p.۱۴۷۳۰۳.
- [۱۱] Xu, Z., Jiang, L., Dong, J., Li, Z. and Zhou, X., ۲۰۱۵. The effect of silicon on precipitation and decomposition behaviors of M_7C_3 carbide in a Ni-Mo-Cr superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 620, pp.۱۹۷-۲۰۳.



شبیه‌سازی و بررسی رفتار ترمومکانیکی کپسول زیر کونیومی تست سوخت هسته‌ای (کد مقاله : (۱۴۴۵)

فلاح پور مجاوری، وحید^۱ - سازگار، امجد^۲ - میروکیلی، سید محمد^۳ - عابدی، ابراهیم^۳

۱. سازمان انرژی اتمی، شرکت تارا

۲. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

۳. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده راکتور و ایمنی هسته‌ای هسته‌ای

چکیده:

در این مقاله به بررسی و شبیه‌سازی ترمومکانیکی کپسول تست سوخت زیر کونیومی پرداخته شده است که هدف آن تامین بالاترین نرخ تولید توان خطی بر روی میله‌های سوخت تحت تست در کانال پرتودهی مرکزی یک راکتور تحقیقاتی می‌باشد. مدل هندسی و شرایط فشاری و دمایی، مشابه کپسول تست سوخت *HANARO* در نظر گرفته شده و جنس کپسول از زیر کونیوم‌های گرید هسته‌ای انتخاب شده و در نرم‌افزار آباکوس مدل‌سازی شده است. نتایج تحلیل نشان داد که برای دستیابی به ضریب ایمنی بالاتر از ۲/۷، ضخامت لایه وسط باتوجه به خطرات بالقوه و کلاس ایمنی بالای این تجهیز باید از ۴ به ۸ میلی‌متر افزایش یابد. همچنین حداکثر دمای قابل تحمل لایه وسط در حدود ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد برآورد شده است.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی ترمومکانیکی، کپسول تست سوخت، زیر کونیوم، رفتار مکانیکی

Simulation and investigation of thermomechanical behavior in zirconium capsule for Nuclear Fuel Testing

Fallahpoor, Vahid^{۱*}, Sazgar, Amjad^۱, Mirvakili, Seyed Mohammad^۲, Abedi, Ebrahim

Abstract:

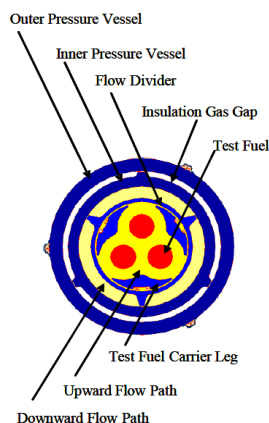
This article investigates and simulates the thermomechanical behavior of zirconium fuel test capsule aimed at achieving the maximum Linear Heat Generation Rate using the Abaqus software. The geometric model and pressure and temperature condition are similar to those of the HANARO fuel test capsule, with the capsule material selected as nuclear-grade zirconium. The analysis indicates that to achieve a safety factor greater than ۲.۷, the thickness of the middle layer needs to increase from ۴mm to ۸mm. Additionally, the maximum temperature that the middle layer can withstand is estimated to be around ۲۶۰ degrees Celsius.

Key words: Thermomechanical simulation, Zirconium fuel capsule, zirconium, Abaqus software



۱ - مقدمه:

آزمون پرتویی سوخت در تست لوپ‌هایی (FTL^{۱۲۱}) متناسب با نوع آزمون و سوخت مورد نظر انجام می‌شوند. تست لوپ‌ها به دو بخش OPS^{۱۲۲} و IPS^{۱۲۳} تقسیم می‌شوند. بخش OPS شامل قسمتی از تست لوپ می‌شود که در خارج از قلب راکتور قرار می‌گیرد و بخش IPS، کپسول تست سوخت است که در داخل یا کنار قلب راکتور تست قرار می‌گیرد. در راکتور HANARO و دیگر راکتورها، IPS به عنوان یک ناحیه کلیدی برای تابش مواد است. در این مقاله به امکان سنجی تحمل لایه‌های مختلف کپسول تست سوخت HANARO و جنس زیرکونیوم (گرید هسته‌ای)، تحت بار و دما پرداخته شده است. کپسول‌های تست سوخت (IPS) حداقل دارای سه لایه هستند که لایه اول و مرکزی آن‌ها تقسیم کننده^{۱۲۴}، لایه میانی آن‌ها محفظه فشار^{۱۲۵} و لایه پیرامونی آن‌ها ایزولاتور^{۱۲۶} نامیده می‌شود. جنس لایه‌های کپسول‌های تست سوخت معمولاً از جنس استیل ضد زنگ یا آلیاژهای زیرکونیومی است. شکل (۱) شماتیک مقطعی از کپسول تست سوخت راکتور HANARO و چیدمان لایه‌های مختلف آن را نمایش می‌دهد.



شکل (۱) لایه‌های مختلف کپسول تست سوخت [۱] HANARO

لایه‌های کپسول تست سوخت در راکتور Hanaro از جنس استیل است، به دلیل جذب بالای نوترون توسط استیل و کاهش توان حرارتی در داخل میله‌های سوخت تحت تست در داخل کانال پرتودهی در قلب یک راکتور تحقیقاتی نیاز هست تا آلیاژهای زیرکونیوم استفاده شود. در انتخاب مواد ساختاری چندین شاخصه مهم از جمله مقدار سطح مقطع جذب برای نوترون‌های حرارتی، هدایت حرارتی، استحکام ابعادی، مقاومت در برابر تابش و حرارت باید مدنظر قرار گیرد. به همین دلیل، آلیاژهای زیرکونیوم به طور گسترده در غلاف سوخت و سایر اجزای قلب راکتورها استفاده می‌شوند. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که

^{۱۲۱} Fuel Test Loop

^{۱۲۲} Out of Pile test Section

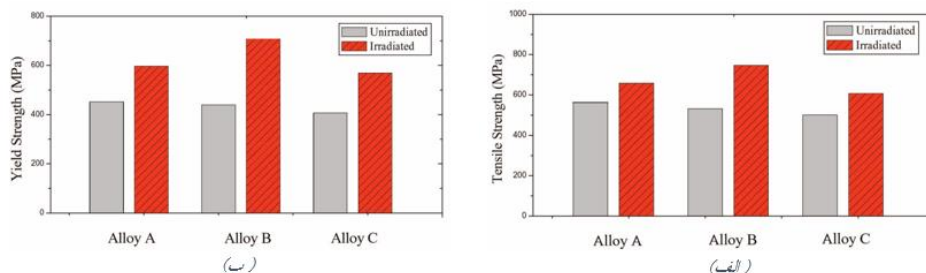
^{۱۲۳} In Pile test Section

^{۱۲۴} Divider or Riser

^{۱۲۵} Pressure vessel

^{۱۲۶} Isolator

استحکام تسلیم^{۱۲۷} و استحکام کشش نهایی^{۱۲۸} در یک دمای ثابت با افزایش فلوننس نوترون افزایش می‌یابد [۲]. همچنین نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که خواص مکانیکی متوسط آلیاژهای مختلف از زیرکونیوم مطابق شکل (۲) (استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی) پس از پرتودهی افزایش می‌یابد [۲، ۳، ۴، ۵، ۶].



شکل (۲) تنش تسلیم و استحکام کششی برای نمونه‌های آلیاژ زیرکونیوم: بدون تابش و تابش دیده

۲ - روش کار:

در شبیه سازی ترمومکانیکی کپسول تست سوخت زیرکونیومی مدل هندسی و شرایط فشاری و دما مشابه کپسول تست سوخت HANARO در نظر گرفته شده است. در جدول (۱) مشخصات کپسول تست سوخت HANARO را نشان می‌دهد. جنس کپسول از ۲ مدل آلیاژهای زیرکونیوم $70.2Zr$ و $70.5Zr$ انتخاب شده است. تفاوت های اصلی بین $70.2Zr$ و $70.5Zr$ ترکیب آنها است. $70.2Zr$ از زیرکونیوم تقریباً خالص تشکیل شده است که فقط مقدار کمی هیدروژن برای بهبود خواص مکانیکی آن دارد. از طرف دیگر، $70.5Zr$ حاوی عناصر اضافی مانند نیوبیم، قلع و اکسیژن است که برای بهبود استحکام و شکل پذیری آن در دمای بالا اضافه می‌شود.

جدول (۱) مشخصات کپسول تست سوخت راکتور HANARO [۱]

پارامتر	مقادیر
جنس بدنه	$60.70.2Zr$ R و $60.70.5Zr$ R
فشار (MPa)	۷/۱۵
قطر بیرونی لایه خارجی (mm)	۶۸
قطر داخلی لایه خارجی (mm)	۵۸
قطر بیرونی بدنه داخلی (mm)	۵۴
قطر داخلی بدنه داخلی (mm)	۴۶
قطر بیرونی لوله جداسازی جریان (mm)	۳۸
قطر داخلی لوله جداسازی جریان (mm)	۳۵

^{۱۲۷} Yield strength

^{۱۲۸} Ultimate tensile strength



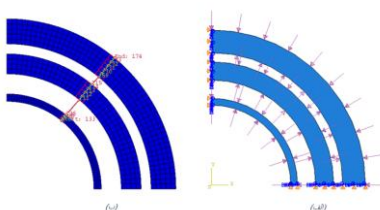
۱-۲- مدل سازی اجزای محدود کپسول زیرکونیوم

با توجه به اینکه کپسول تست سوخت در سطح مقطع شعاعی دارای تقارن در شکل، اندازه و موقعیت اجزا و همچنین بارگذاری و شرایط مرزی یکنواخت در سطح شعاعی است، میتوان به منظور کاهش حجم محاسبات و افزایش دقت و همچنین کاهش زمان شبیه سازی از $\frac{1}{4}$ مدل هندسی برای تجزیه و تحلیل ترمومکانیکال استفاده کرد. جدول (۲) تغییرات مدول الاستیسیته را در دماهای مختلف برای دو مدل آلیاژ زیرکونیومی را نشان می‌دهد. با توجه به سایر مشخصات نیز شامل چگالی و ضریب رسانش و گرمای ویژه برای هر کدام از آلیاژهای زیرکونیومی، فرآیند شبیه سازی انجام شده است.

جدول (۲) مقادیر مدول الاستیسیته بر حسب دماهای مختلف [۷]

دما (درجه سانتی گراد)	Zr ۷۰۲ مدول الاستیسیته (GPa)	Zr ۷۰۵ مدول الاستیسیته (GPa)
دمای اتاق	۲/۹۹	۷/۹۴
۳۸	۶/۹۸	۸/۹۳
۹۳	۱/۹۳	۵/۹۰
۱۴۹	۹/۸۶	۳/۸۷
۲۰۴	۷/۸۰	۲/۸۴
۲۶۰	۲/۷۵	۰/۸۱
۳۱۶	۶/۶۹	۸/۷۷
۳۷۱	۱/۶۴	۶/۷۴

گام مورد استفاده از نوع استاندارد کوپل حرارت-جابه‌جایی می‌باشد. مقادیر ضریب انتقال حرارت جابه‌جایی برای هلیوم و آب به ترتیب ۱۰۰ و ۱۰۰۰ وات بر متر مربع درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است. دمای هلیوم برابر با 25°C و دمای آب برابر با 300°C در بین لایه میانی و جداساز و 310°C بین جداساز و سوخت در نظر گرفته شده است. نیروهای وارده به کپسول شامل نیروی فشار ناشی از سیال آب، هلیوم و فشار خارجی می‌باشد. فشار آب برابر با ۱۷۵ بار، فشار هلیوم ۳ اتمسفر و فشار خارجی نیز برابر با ۱ اتمسفر در نظر گرفته شد. شکل (۵) بارگذاری و شرایط مرزی و مسیر جهت بررسی توزیع تنش و دما را نشان می‌دهد.



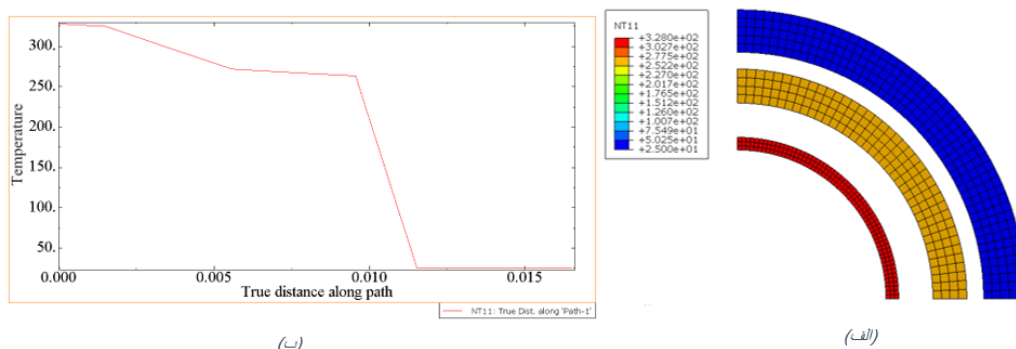
شکل (۳) مدل دو بعدی (الف) بارگذاری و شرایط مرزی (ب) مسیر در سطح کپسول

در سطوح فوقانی جابه‌جایی در جهت افقی و چرخش‌های حول Y و Z مهار شده است. سطح زیرین جابه‌جایی در جهت عمودی و چرخش‌های حول X و Z مهار شده است. از المان‌های چهارگره‌ای کرنش صفحه‌ای کوپل جابه‌جایی-حرارتی (CPE4T) برای مدل سازی هندسی استفاده شده است.



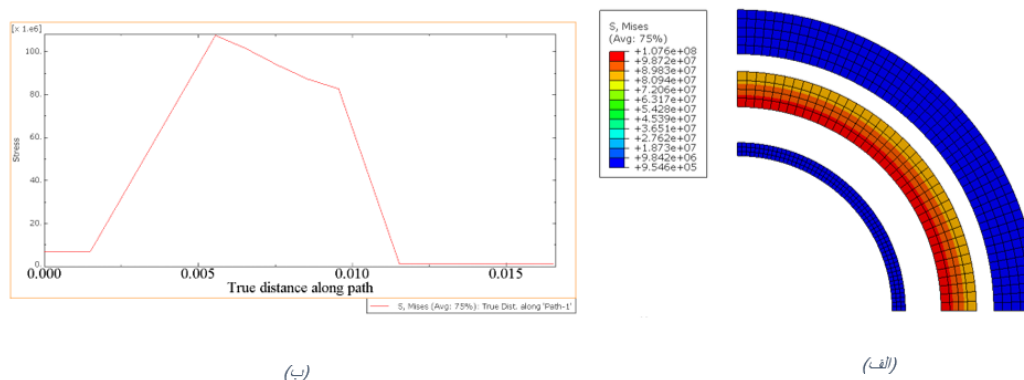
۳- نتایج:

نتایج ارائه شده برای آلیاژ زیرکونیوم $Zr\ 70.2$ می‌باشد. توزیع دمایی کپسول در جهت شعاعی و در امتداد مسیر در نظر گرفته شده در شکل (۴) نشان داده شده است همانطور که دیده می‌شود ماکزیمم دمای کپسول در لوله جداساز رخ می‌دهد و کمترین دما مربوط به جداره بیرونی می‌باشد و هلیوم مانند عایق عمل کرده و ضریب هدایت کمتری دارد. همچنین برای تیوب میانی توزیع دما یکنواخت و در حدود 260 درجه سانتیگراد می‌باشد. از توزیع دما می‌توان نتیجه گرفت که دمای نمونه به طور قابل توجهی تحت تأثیر فضای شکاف است.



شکل (۴) توزیع دما در جهت شعاعی

شکل (۵) مشخصات تنش فون میسز کپسول را در جهت شعاعی نشان می‌دهد. حداکثر تنش نمونه حدود 10.8 مگاپاسکال است که مرتبط با تیوب میانی است. همچنین دیده می‌شود با افزایش شعاع تنش در تیوب میانی کاهش می‌یابد.



شکل (۵) توزیع تنش در جهت شعاعی

در این شبیه سازی طراحی اولیه بر مبنای تنش تسلیم $Zr\ 70.2$ در نظر گرفته شده است. تغییرات تنش تسلیم بر حسب دما برای دو نمونه از آلیاژ زیرکونیوم $Zr\ 70.2$ و $Zr\ 70.5$ در جدول ۳ گنجانده شده است. با توجه به جدول (۳)، تنش تسلیم در آلیاژهای زیرکونیوم با افزایش دما به سرعت کاهش یافته و تنش تسلیم $Zr\ 70.5$ در دماهای مختلف بالاتر از $Zr\ 70.2$ می‌باشد. در نتیجه برای دستیابی به ضریب ایمنی استاندارد، در صورتی که تنش تسلیم $Zr\ 70.2$ در محاسبات مد نظر قرار گیرد، قطعا به ضریب ایمنی بهتری برای آلیاژ زیرکونیوم $Zr\ 70.5$ خواهیم رسید.



جدول (۳) تنش تسلیم آلیاژهای زیرکونیوم بر حسب دما [۷]

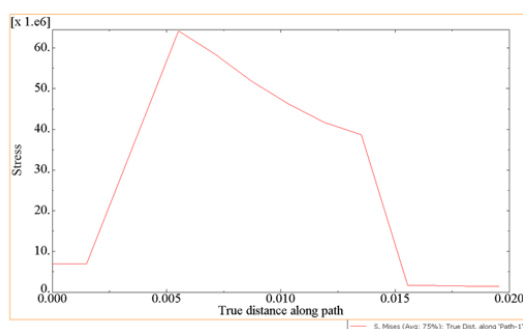
توضیحات	دمای اتاق	°C ۹۳	°C ۱۴۹	°C ۲۰۴	°C ۲۶۰	°C ۳۱۶
تنش تسلیم (MPa), Zr ۷۰۲	۱/۳۲۱	۵/۲۶۷	۸/۱۹۵	۳/۱۳۹	۹/۱۲۸	۲/۹۷
تنش تسلیم (MPa), Zr ۷۰۵	۱/۵۰۶	۷/۳۹۰	۳/۲۷۲	۸/۲۶۱	۸/۱۹۵	۲/۱۹۰

حداکثر تنشی که می‌توان در محدوده ایمن به یک سازه وارد کرد تنش مجاز و حداکثر تنش قابل تحمل توسط یک سازه در محدوده تغییر شکل الاستیک، تنش تسلیم نامیده می‌شود. هدف از تعریف ضریب ایمنی، جلوگیری از نزدیک شدن بیش از حد به تنش تسلیم است. ضریب ایمنی در رابطه (۱) تعریف شده است.

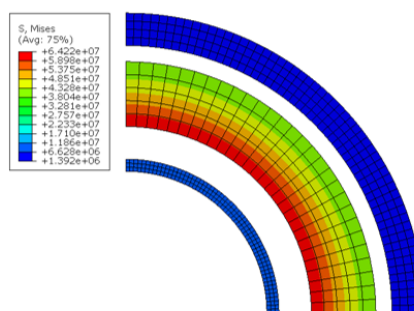
$$S.F = \frac{\sigma_y}{\sigma_a} \quad (1)$$

که در رابطه فوق σ_y تنش تسلیم و σ_a تنش مجاز می‌باشد. مقدار ضریب ایمنی برای مخازن تحت فشار بین ۲/۷ تا ۳ در نظر گرفته می‌شود [۸].

با توجه به جدول (۳)، مقدار تنش تسلیم در دمای ۲۶۰ درجه سلسیوس برای آلیاژ Zr ۷۰۲ و Zr ۷۰۵ به ترتیب برابر با ۱۲۸/۹ و ۱۹۵/۸ مگاپاسکال می‌باشد. با توجه به نتایج محاسبات و رابطه (۱)، ضریب ایمنی در این شرایط برای آلیاژ Zr ۷۰۲ برابر با ۱/۱۸ مگاپاسکال می‌باشد. در صورتی که حتی مقدار تنش وارد شده به آلیاژ زیرکونیومی Zr ۷۰۵ برابر با Zr ۷۰۲ در نظر گرفته شود مقدار ضریب ایمنی به ۱/۸ خواهد رسید. شکل (۶) مدل ۲ بعدی از کپسول تست سوخت زیرکونیومی Zr ۷۰۵ با لایه میانی به ضخامت ۸ میلیمتر را نشان می‌دهد.



(ب)



(الف)

شکل (۶) توزیع تنش در سطح شعاعی با افزایش ضخامت لایه میانی

در نتیجه می‌توان با تغییر ماده به آلیاژهای زیرکونیومی جذب نوترون را به حداقل رساند. از طرفی راهکارهایی برای افزایش ضریب اطمینان کپسول تست سوخت برای آلیاژهای زیرکونیومی ارائه شد که قابلیت کاربرد در این کپسول را دارند.



۴- بحث و نتیجه‌گیری:

با تحلیل نتایج می‌توان یافت که آلیاژ زیرکونیومی $Zr\ 705$ گزینه مناسبی برای انتخاب جنس کپسول می‌باشد. به منظور بالا بردن ضریب ایمنی، یا باید تنش تسلیم و استحکام آلیاژ را افزایش داد که این امر از طریق فرآیندهای متالوژی صورت می‌پذیرد که امری دشوار و پرهزینه است و یا اینکه میزان تنش ایجاد شده را در کپسول از طریق تغییر هندسه کپسول (شعاع و ضخامت) و شرایط مرزی (پایین آوردن دما)، پائین آورد. با توجه به اینکه آلیاژ زیرکونیومی $Zr\ 705$ گزینه مناسب تری نسبت به دیگری بوده است در نتیجه برای افزایش ضریب ایمنی، جنس آلیاژ زیرکونیومی $Zr\ 705$ و مدل هندسی از طریق تغییر ضخامت لایه میانی از ۴ به ۸ میلی متر انتخاب شده است. با این روش میتوان، حداکثر تنش در کپسول را تا ۶۴ مگاپاسکال کاهش داد که با این کار ضریب ایمنی تا ۳/۰۴ بهبود می‌یابد.

۵- مراجع:

- [۱] AHN S. H., Sung A.H., park S. et al "DESIGN AND INSTALLATION OF FUEL TEST LOOP IN HANARO", Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Korea (۲۰۰۷).
- [۲] Baroch, E. N. Harbinson and C. J., Journal of Materials, p. p. ۱۰۷, ۱۹۶۸.
- [۳] O.-H. KWON, "MECHANICAL AND IRRADIATION PROPERTIES OF ZIRCONIUM ALLOYS IRRADIATED IN HANARO," ۲۰۱۰.
- [۴] A. Rogerson, "Irradiation Growth in Zirconium and its Alloys," Journal of Nuclear Materials, vol. ۱۵۹, p. ۴۳, ۱۹۸۸.
- [۵] John Williams, Edward C. Darby, and David C.C. Minty, "Zirconium in the Nuclear Industry," in Sixth International Symposium , ASIM STP ۸۲۴, ۱۹۸۴.
- [۶] H.R. Higgy, F.H. Hammad, "Effect of Neutron Irradiation on the Tensile Properties of Zircaloy-۲ and Zircaloy-۴," vol. Vol. ۴۴, p. ۲۱۵, ۱۹۷۲.
- [۷] Technical Data Sheet "Mechanical Properties of Zircadyne," ۲۰۱۲.
- [۸] ASME SECTIONS III AND XI "Background of the factors of safety used in divisions ۱ of sections III and XI of the ASME rules for nuclear vessels," NRC۰۰۰۱۷۴, ۲۰۱۵.



بررسی جذب ساماریوم با استفاده از نانوذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI در نمونه‌های

محیط زیستی (کد مقاله : ۱۴۵۹)

سیدکلال، حسین^۱ - مهوشیان، علی^{۲*}

۱- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، تهران، ایران

چکیده:

این مطالعه جذب یون‌های ساماریوم (Sm(III)) را با استفاده از نانوذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI در نمونه‌های محیط‌زیستی بررسی کرد. نانوذرات MWCNTs/PANI به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، جذب مؤثری از یون‌های فلزی را در محیط‌های آبی فراهم می‌آورند. تأثیر پارامترهایی مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه یون‌ها و دما بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این نانوذرات توانایی بالایی در حذف یون Sm(III) از آب دارند و می‌توانند به عنوان جاذب‌های مؤثر در تصفیه آب‌های آلوده به فلزات سنگین کاربرد داشته باشند.

کلمات کلیدی: ساماریوم، فلزات سنگین، جذب سطحی، نانوکامپوزیت، MWCNTs/PANI

Study of Samarium Adsorption Using MWCNTs/PANI Composite Nanoparticles in Environmental Samples

Sid kalal, Hossein¹, Mahvashian, Ali^{2*}

¹. Nuclear Fuel School, Nuclear science and technology institute (NSTRI), Tehran, Iran,

². Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran

Abstract:

This study examined the adsorption of samarium ions (Sm(III)) using MWCNTs/PANI composite nanoparticles in environmental samples. Due to their unique properties, MWCNTs/PANI nanoparticles provide effective adsorption of metal ions in aqueous environments. The effects of parameters such as pH, contact time, initial ion concentration, and temperature on the adsorption process were investigated. The results showed that these nanoparticles have a high capability to remove Sm(III) ions from water and can be used as effective adsorbents for the treatment of water contaminated with heavy metals.

Key words: Samarium, Heavy Metals, Surface Adsorption, Nanocomposite, MWCNTs/PANI

۱- مقدمه:

مطالعات متعددی به بررسی حذف فلزات سنگین پرداخته‌اند، زیرا این آلاینده‌ها تهدیدی جدی برای تعادل زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. در میان روش‌های موجود، جذب سطحی، رسوب‌دهی شیمیایی، اسمز معکوس، فیلتراسیون، و تبادل یونی از مهم‌ترین تکنیک‌ها هستند [۱]. جذب سطحی به دلیل سادگی، هزینه پایین و کارایی بالا، روشی پرکاربرد برای حذف فلزات سنگین است. انتخاب جاذب مناسب نقش کلیدی در کارایی این فرآیند دارد، و مواد مختلفی مانند خاک رس، زئولیت‌ها، بنتونیت،



کربن فعال، بیوجار و نانوکامپوزیت‌ها برای این منظور استفاده می‌شوند [۲]. در روش‌های غشایی، حذف یون‌های فلزات سنگین بر اساس اندازه ذرات صورت می‌گیرد و شامل اولترافیلتراسیون [۳]، نانوفیلتراسیون [۴] و الکترودیالیز [۵] است. این روش‌ها به دلیل کاهش مصرف مواد شیمیایی مزیت دارند اما هزینه عملیاتی بالایی دارند. رسوب‌دهی شیمیایی نیز روشی اقتصادی برای حذف فلزات است، اما به مقادیر زیادی مواد شیمیایی نیاز دارد و حجم زیادی از لجن تولید می‌کند [۶]. در روش اسمز معکوس، یون‌های فلزی از طریق غشای نیمه‌نفوذپذیر جدا می‌شوند و در تصفیه پساب‌های صنعتی کاربرد دارند [۷]، اما این روش مصرف انرژی بالایی دارد. تبادل یونی نیز برای حذف فلزات به کار می‌رود و از رزین‌های تبادل یونی و زئولیت‌ها استفاده می‌کند [۸]، اما محدودیت‌هایی از جمله وابستگی به pH و هزینه بالای رزین‌های مصنوعی دارد. جذب، که شامل تجمع یون‌های فلزی روی سطح جاذب است، به عنوان یک روش مؤثر و کم‌هزینه مطرح شده است [۹]. در مقایسه با سایر روش‌ها، جذب سطحی به دلیل کارایی بالا و هزینه پایین ترجیح داده می‌شود، هرچند چالش‌هایی مانند نیاز به احیای شیمیایی و کاهش ظرفیت جذب پس از هر چرخه وجود دارد. ساماریوم به دلیل حضور در پسماندهای هسته‌ای و کاربردهای رادیودارویی از اهمیت زیادی برخوردار است. جداسازی این عنصر با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده از موضوعات نوین در علم جذب است که در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این مطالعه به بررسی سینتیک، ترمودینامیک و ایزوترم‌های جذب ساماریوم با استفاده از جاذب‌های نانوکامپوزیتی MWCNTs/PANI می‌پردازد.

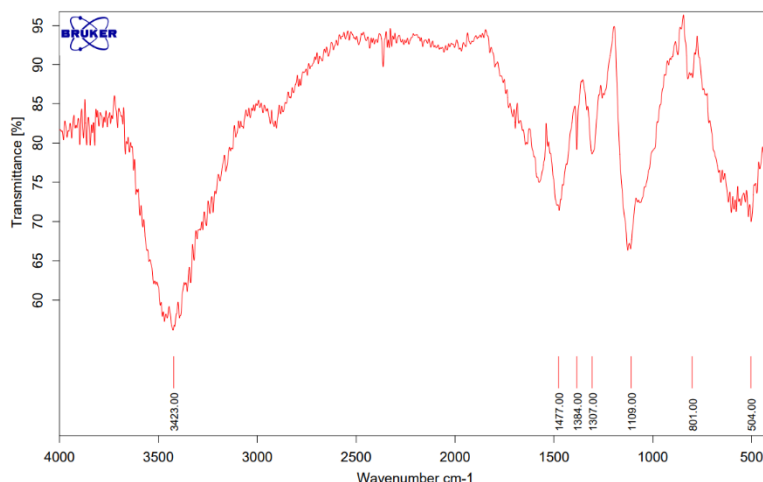
۲- روش کار:

۱-۲- سنتز نانوذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI:

نانو لوله‌های کربنی چند جداره اولیه در مخلوط حجمی از HNO_3 و H_2SO_4 به مدت ۲۴ ساعت در تحت هم‌زنی و رفلکس قرار گرفتند. سپس این مخلوط توسط سانتریفیوژ جداسازی شد. پس از این فرآیند، نانو لوله‌های کربنی خشک شدند. سپس این نانو لوله‌ها با مقدار اضافی SOCl_2 در دمای اتاق واکنش نشان دادند. نانو لوله‌های کربنی پس از سانتریفیوژ چندین بار با THF خشک و بدون آب شسته و سپس در خلا به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سپس، MWCNTs-COCl در CH_2Cl_2 توسط سونیکاسیون توزیع شده و با محلول آنیلین در CH_2Cl_2 مخلوط شدند. این ترکیب به مدت ۱۲ ساعت تحت جریان نیتروژن در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد واکنش نشان داد. نانو لوله‌های کربنی که با آنیلین عملکردی شده بودند، توسط سانتریفیوژ جدا شده، با CH_2Cl_2 شسته و در خلا خشک شدند.

کامپوزیت PANI/MWCNTs از طریق اکسیداسیون شیمیایی سنتز شد. نانولوله‌های کربنی چنددیواره عامل‌دار شده با آنیلین در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حل شدند و تحت درمان اولتراسونیک قرار گرفتند، سپس به یک فلاسک در حمام یخ منتقل شدند. محلول مونوپلیمر آنیلین ۱ مولار اسید کلریدریک به MWCNTs-HCl اضافه شد. سپس محلول APS (آمونیم پرسولفات) به آن افزوده شد و به مدت ۶ ساعت تحت هم‌زنی در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. رسوبی تولید شد که پس از فیلتر کردن و شستشو چندباره با آب مقطر و متانول، در خلا و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

طیف‌های FT-IR کامپوزیت MWCNTs/PANI در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. قله در 835 cm^{-1} به جذب خمشی خارج از صفحه N-H نسبت داده می‌شود. قله‌های مشاهده‌شده در 1500 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی حلقه کونژوئیدی و حلقه بنزنوئیدی هستند که از ویژگی‌های مشخصه پلی‌آنیلین (PANI) می‌باشند [۱۰]. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از طیف‌سنج BOMEM MB-Series FT-IR به صورت قرص‌های KBr انجام شده است.



شکل (۱) نمودار FTIR پلی آنیلین

غلظت ساماریوم برای شرایط بهینه ۴ میلی گرم بر لیتر انتخاب شده و برای پارامترهای شیمی فیزیک در دماهای مختلفی از ۲ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر (۲،۴،۸،۱۲،۱۶،۲۰،۵۰) انتخاب گردیده. در نمونه‌های حقیقی معمولاً در همین گستره یافت می‌شود.

۳- شرایط بهینه آزمایش‌های جذب:

۳-۱- اثر pH:

pH یکی از مهمترین و موثرترین پارامترها در فرآیند جذب سطحی است. pH بهینه برای جذب سطحی به طبیعت جاذب و جذب‌شونده بستگی دارد. معمولاً یک محدوده pH خاص وجود دارد که در آن بازده جذب به حداکثر می‌رسد. معمولاً در pH های پایین (محیط اسیدی)، جذب کاتیون‌ها کاهش می‌یابد، زیرا سطح جاذب بار مثبت دارد و دافعه الکترواستاتیک ایجاد می‌شود. در pH های بالا نیز (محیط قلیایی)، جذب آنیون‌ها ممکن است کاهش یابد، زیرا سطح جاذب بار منفی دارد. همچنین جذب خنثی (مانند جذب فیزیکی) کمتر تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد.

برای بررسی اثر pH، درصد جذب را در بازه pH ۳ تا ۸ مورد بررسی قرار دادیم. با افزایش مقدار pH درصد جذب افزایش پیدا کرد (رابطه اکیدا صعودی داشت). با توجه به ثابت حلالیت ($K_s = 3.4 \times 10^{-23}$)، pH را حدود ۵ انتخاب کردیم. در جدول ۱ این روند نشان داده شده است.

جدول ۱: بررسی مقدار درصد جذب در اثر تغییر pH

pH	C. (mg/L)	Ce (mg/L)	% Adsorption
۳	۴	۳/۲۱۵	۱۹/۶۲۵
۴	۴	۲/۸۵۳	۲۸/۶۷۵
۵	۴	۲/۴۷	۳۸/۲۵
۶	۴	۲/۳۲۱	۴۱/۹۷۵
۷	۴	۲/۱۰۹	۴۷/۲۷۵
۸	۴	۲/۰۸۹	۴۷/۷۷۵

۳-۲- اثر مقدار جاذب:

مقدار جاذب نیز یکی از پارامترهای مهم در فرآیندهای جذب سطحی است. این پارامتر به طور مستقیم بر بازده و ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بیشتر می‌شود، که این موضوع معمولاً باعث



افزایش بازده جذب (Percentage Removal) می‌شود. این افزایش بازده تا یک نقطه بهینه ادامه دارد و بعد از آن، تغییر محسوسی در بازده جذب مشاهده نمی‌شود.

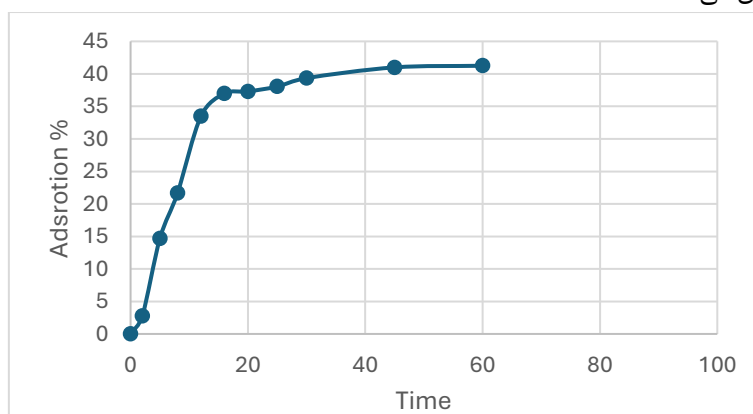
با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع آن است که با افزایش مقدار جاذب، برخی سایت‌های فعال بدون استفاده باقی می‌مانند. یک مقدار بهینه وجود دارد که در آن بازده به حداکثر می‌رسد و استفاده جاذب بیشتر، تاثیر چندانی بر بهبود فرآیند ندارد. تعیین مقدار بهینه برای صرفه جویی در هزینه‌ها و جلوگیری از اتلاف جاذب بسیار مهم است. داده‌های مربوط به این آزمایش در جدول ۲ قابل مشاهده هستند. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌کنید، بازده جذب در اثر افزایش مقدار جاذب از 0.3 g/l به 0.2 g/l از 31.775% به 52.675% افزایش پیدا می‌کند. بعد از این نقطه با افزایش مقدار جاذب به 0.4 g/l و 0.6 g/l مقدار بازده جذب کاهش پیدا می‌کند. این مورد می‌تواند نشان‌دهنده اشباع سایت‌های فعال جاذب یا تجمع جاذب باشد که باعث کاهش دسترسی به سایت‌های فعال می‌شود. مقدار جاذب 0.2 g/l را می‌توان مقدار بهینه دوز جاذب در نظر گرفت.

جدول ۲: بررسی مقدار بازده جذب در اثر تغییر مقدار جاذب

W/V (gr/l)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Y%
۰/۰۱	۴	۲/۷	۳۱/۷
۰/۰۲	۴	۱/۹	۵۲/۶
۰/۰۴	۴	۲/۸	۹/۴
۰/۰۶	۴	۲/۹۵	۲۶/۴

۳-۳- اثر زمان تماس:

یکی دیگر از پارامترهای کلیدی فرآیند جذب، اثر زمان است. با بررسی این مقدار می‌توان زمان بهینه را تعیین کرد و از اتلاف انرژی یا زمان اضافی جلوگیری کرد. به بیانی دیگر زمان بهینه، مدت زمانی است که در آن بیشترین مقدار جذب اتفاق می‌افتد و سیستم به تعادل می‌رسد. بعد از این زمان افزایش زمان تماس تاثیر چندانی بر بازده جذب ندارد. غلظت اولیه، نوع جاذب و همزدن (اختلاط) مهمترین پارامترهای موثر بر زمان تماس هستند. معمولاً در ابتدای فرآیند جذب، سرعت جذب بالا است، زیرا تعداد سایت‌های فعال جاذب خالی و غلظت جذب شونده در محلول زیاد است. با گذشت زمان، سرعت جذب کاهش می‌یابد و سیستم به تعادل می‌رسد، یعنی دیگر جذب بیشتری اتفاق نمی‌افتد. در این آزمایش نیز با بررسی مقدار درصد جذب در اثر تغییر مدت زمان به این نتیجه رسیدیم که با افزایش مقدار زمان، درصد جذب نیز به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این مقدار در زمان‌های پایین (۰ تا ۲۰ دقیقه) به وضوح قابل مشاهده است. شکل ۲ کاملاً این موضوع را بیان می‌کند.



شکل (۲) بررسی درصد جذب با تغییر در اثر زمان



۳-۴- اثر دما:

به طور کلی، افزایش دما باعث افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها یا یون‌ها می‌شود و در نتیجه نفوذ آنها به سطح جاذب بهبود می‌یابد و همین موضوع باعث افزایش سرعت جذب می‌شود. در این آزمایش تأثیر دما بر فرآیند جذب سطحی ساماریوم با استفاده از نانوکامپوزیت MWCNTs/PANI را بررسی کردیم. در این مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش، دوبین رادوشکوویچ، ردلیش پترسون و سیپس مورد بررسی قرار گرفتند که روش لانگمویر دارای انطباق بهتری با داده‌های تجربی ($R^2 = 0.992$) بود و به عنوان ایزوترم برتر انتخاب شد. جدول زیر مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از این مطالعه را نشان می‌دهد.

جدول ۳: بررسی مقدار بازده جذب در اثر تغییر مقدار جاذب

T(K)	Ln(Kd)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.k)	R^2
۲۹۸	-۲/۴۹۴	۶/۱۷۹	۲/۹۷۹	-۰/۰۱۱	۰/۹۸۱
۳۱۳	-۲/۴۱۴	۶/۲۸۲			
۳۳۳	-۲/۳۶۶	۶/۵۵۱			

داده‌های این جدول بیانگر مثبت بودن ΔG° (kJ/mol) و ΔH° (kJ/mol) و نزدیک به صفر بودن ΔS° (kJ/mol.k) می‌باشد که بیانگر غیرخود به خودی بودن، گرماگیر بودن و کم بودن بی‌نظمی سیستم است. کاهش بی‌نظمی فرآیند بیانگر آرایش منظم‌تر یون‌های ساماریوم پس از جذب روی سطح جاذب و کمتر بودن و مثبت بودن مقدار ΔH° نیز نشان‌دهنده برهمکنش‌های ضعیف مانند نیروهای واندروالسی است [۱۱-۱۳].

۴- نتایج:

در این مطالعه جذب ساماریوم با استفاده از نانو ذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلف از جمله دما، pH، دوز جاذب و زمان تماس بر بازده جذب تحلیل شد. نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی $R^2 = 0.98$ بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشت، که نشان‌دهنده جذب تک‌لایه‌ای و یکنواخت بر روی سطح جاذب است. اثر pH نشان داد که با افزایش pH از ۳ تا ۸، درصد جذب افزایش یافت، که بیانگر نقش pH در بهبود کارایی جذب است. بررسی مقدار جاذب نشان داد که افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۰۲ گرم موجب افزایش بازده جذب از ۳۱٪/۷۷۵ به ۵۲٪/۶۷۵ شد، اما پس از این مقدار، با افزایش بیشتر دوز جاذب تا ۰/۰۴ و ۰/۰۶ گرم، بازده به ۲۹٪/۴ و ۲۶٪/۴۵ کاهش یافت. این روند می‌تواند ناشی از تجمع ذرات جاذب و کاهش تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای جذب یون‌های ساماریوم باشد. در بررسی اثر زمان تماس، درصد جذب در ابتدا با شیب زیاد افزایش یافت و سپس به حالت تعادل رسید، که نشان‌دهنده پر شدن تدریجی سایت‌های جذب و رسیدن به حالت اشباع است. تحلیل‌های ترمودینامیکی نیز نشان داد فرآیند، غیرخودبه‌خودی، از نوع جذب فیزیکی و دارای آرایش منظم از یون‌ها است و می‌توان نتیجه گرفت با افزایش دما و بهینه‌سازی شرایط آزمایش، فرآیند جذب می‌تواند بهبود پیدا کند.

به طور کلی، این مطالعه نشان داد که MWCNTs/PANI یک نانوجاذب کارآمد برای حذف ساماریوم از محلول‌های آبی است و شرایط بهینه برای جذب بیشتر شامل pH حدود ۵، دوز جاذب مناسب (۰/۰۲ گرم) و زمان تماس کافی تا رسیدن به تعادل است. این نتایج می‌توانند در توسعه فناوری‌های تصفیه آب و پساب‌های حاوی فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرند.



- [۱] S. Rajendran *et al.*, "A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review," *Chemosphere*, vol. ۳۰۳, p. ۱۳۵۱۴۶, ۲۰۲۲.
- [۲] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. ۵۳, no. ۲۱, pp. ۱۸۳۷-۱۸۶۵, ۲۰۲۳.
- [۳] I. Kammakakam and Z. Lai, "Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges," *Chemosphere*, vol. ۳۱۶, p. ۱۳۷۶۶۹, ۲۰۲۳.
- [۴] G. M. Shi, Y. Feng, B. Li, H. M. Tham, J.-Y. Lai, and T.-S. Chung, "Recent progress of organic solvent nanofiltration membranes," *Progress in Polymer Science*, vol. ۱۲۳, p. ۱۰۱۴۷۰, ۲۰۲۱.
- [۵] J.-M. A. Juve, F. M. S. Christensen, Y. Wang, and Z. Wei, "Electrodialysis for metal removal and recovery: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. ۴۳۵, p. ۱۳۴۸۵۷, ۲۰۲۲.
- [۶] Y. G. Ko, "Hybrid method integrating adsorption and chemical precipitation of heavy metal ions on polymeric fiber surfaces for highly efficient water purification," *Chemosphere*, p. ۱۴۲۹۰۹, ۲۰۲۴.
- [۷] K. Castro and R. Abejón, "Removal of Heavy Metals from Wastewaters and Other Aqueous Streams by Pressure-Driven Membrane Technologies: An Outlook on Reverse Osmosis, Nanofiltration, Ultrafiltration and Microfiltration Potential from a Bibliometric Analysis," *Membranes*, vol. ۱۴, no. ۸, p. ۱۸۰, ۲۰۲۴.
- [۸] Z.-J. Fu *et al.*, "Removing miscellaneous heavy metals by all-in-one ion exchange-nanofiltration membrane," *Water Research*, vol. ۲۲۲, p. ۱۱۸۸۸۸, ۲۰۲۲.
- [۹] X. Chen *et al.*, "Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-a review," *Chemosphere*, vol. ۳۰۷, p. ۱۳۵۵۴۵, ۲۰۲۲.
- [۱۰] W. Zheng, M. Angelopoulos, A. Epstein, and A. MacDiarmid, "Concentration dependence of aggregation of polyaniline in NMP solution and properties of resulting cast films," *Macromolecules*, vol. ۳۰, no. ۲۴, pp. ۷۶۳۴-۷۶۳۷, ۱۹۹۷.
- [۱۱] A. R. Oliveira, A. A. Correia, and M. G. Rasteiro, "Heavy metals removal from aqueous solutions by multiwall carbon nanotubes: Effect of MWCNTs dispersion," *Nanomaterials*, vol. ۱۱, no. ۸, p. ۲۰۸۲, ۲۰۲۱.
- [۱۲] S. Singh, D. Kapoor, S. Khasnabis, J. Singh, and P. C. Ramamurthy, "Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials," *Environmental Chemistry Letters*, vol. ۱۹, no. ۳, pp. ۲۳۵۱-۲۳۸۱, ۲۰۲۱.
- [۱۳] I. Ali *et al.*, "Fast removal of samarium ions in water on highly efficient nanocomposite based graphene oxide modified with polyhydroquinone: Isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption," *Journal of Molecular Liquids*, vol. ۳۲۹, p. ۱۱۵۵۸۴, ۲۰۲۱.



بررسی جذب گادولینیوم با استفاده از نانو ذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI در نمونه های

محیط زیستی (کد مقاله : ۱۴۶۰)

سید کلال، حسین^۱ - مهوشیان، علی^{۲*}

۱- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، تهران، ایران

چکیده:

این پژوهش به بررسی فرآیند جذب یون‌های گادولینیوم (Gd(III)) با بهره‌گیری از نانوذرات کامپوزیتی MWCNTs/PANI در نمونه‌های محیط‌زیستی پرداخته است. به دلیل خواص منحصر به فرد این نانوذرات، امکان جذب کارآمد یون‌های فلزی در محیط‌های آبی فراهم شده است. تأثیر عوامل مختلفی از جمله pH، مدت زمان تماس، غلظت اولیه یون‌ها و دما بر میزان جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. یافته‌ها حاکی از آن است که این نانوذرات عملکرد مطلوبی در حذف یون‌های Gd(III) از محلول‌های آبی داشته و قابلیت استفاده به عنوان جاذب‌های مؤثر در تصفیه آب‌های آلوده به فلزات سنگین را دارا هستند.

کلمات کلیدی: گادولینیوم، فلزات سنگین، جذب سطحی، نانوکامپوزیت، MWCNTs/PANI

Study of Gadolinium Adsorption Using MWCNTs/PANI Composite Nanoparticles in Environmental Samples

Sid Kalal, Hossein^۱, Mahvashian, Ali^{۲*}

^۱-Nuclear Fuel School, Nuclear Science and Technology Institute (NSTRI), Tehran, Iran,

^۲-Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran

Abstract:

This study investigated the adsorption process of gadolinium ions (Gd(III)) using MWCNTs/PANI composite nanoparticles in environmental samples. Due to the unique properties of these nanoparticles, efficient adsorption of metal ions in aqueous environments was achieved. The effects of various factors, including pH, contact time, initial ion concentration, and temperature, on the adsorption process were evaluated. The findings indicate that these nanoparticles exhibit excellent performance in the removal of Gd(III) ions from aqueous solutions and have the potential to be used as effective adsorbents for the purification of heavy metal-contaminated water.

Key words: Gadolinium, Heavy Metals, Surface Adsorption, Nanocomposite, MWCNTs/PANI



مطالعات بسیاری در زمینه حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی انجام شده است، زیرا این عناصر از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند و می‌توانند تعادل اکوسیستم‌ها را به شدت تحت تأثیر قرار دهند. به همین دلیل، حذف این فلزات از آب و پساب یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی در سطح جهانی به شمار می‌رود. برای این منظور، روش‌های گوناگونی برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسعه یافته‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به جذب سطحی، رسوب‌دهی شیمیایی، اسمز معکوس، فیلتراسیون و تبادل یونی اشاره کرد [۱]. در این پژوهش، فرآیند جذب سطحی به‌عنوان یک روش کارآمد، مقرون‌به‌صرفه و ساده مورد بررسی قرار گرفته است. این روش به دلیل سهولت اجرا و بازدهی بالا، به‌طور گسترده در حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی به کار گرفته می‌شود. در فرآیند جذب، انتخاب جاذب نقش اساسی در کارایی سیستم دارد. تاکنون، طیف وسیعی از جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین بررسی شده‌اند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به خاک رس، زئولیت‌ها، بنتونیت، جاذب‌های زیستی، کربن فعال، بیوجار، رزین‌های تبادل یونی، نانوکامپوزیت‌ها و جاذب‌های هیبریدی اشاره کرد. علاوه بر این، فناوری‌های غشایی نیز به‌عنوان روشی نوین برای جداسازی یون‌های فلزی از آب‌های آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این فرآیند، غشاهایی با اندازه منافذ مختلف به کار می‌روند که از جمله روش‌های متداول آن می‌توان به اولترافیلتراسیون [۲]، نانوفیلتراسیون [۳] و الکترودیالیز [۴] اشاره کرد. این روش‌ها از مزایایی مانند مصرف کم مواد شیمیایی و کاهش تولید لجن برخوردارند، اما هزینه‌های عملیاتی و نگهداری بالای آن‌ها از محدودیت‌های اصلی این فناوری محسوب می‌شود [۵]. رسوب‌دهی شیمیایی یکی دیگر از روش‌های رایج در حذف فلزات سنگین است که به دلیل هزینه پایین و سادگی فرآیند، در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، واکنش بین مواد شیمیایی و یون‌های فلزی منجر به تشکیل رسوب‌های نامحلول می‌شود که می‌توانند از طریق فیلتراسیون جدا شوند. معمولاً ترکیباتی مانند آلوم، آهنک و سنگ آهنک برای رسوب‌دهی استفاده می‌شوند. با این حال، این روش معایبی از جمله نیاز به مصرف حجم زیادی از مواد شیمیایی، تولید حجم بالای لجن و هزینه زیاد دفع آن را به همراه دارد [۶]. در فرآیند اسمز معکوس، از یک غشای نیمه‌تراوا برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی استفاده می‌شود. اعمال فشار از سمت غشای متراکم موجب جریان یافتن آب تصفیه‌شده به سمت محلول رقیق‌تر شده و آلاینده‌ها در بخش غلیظ‌تر باقی می‌مانند. این فناوری در حذف آلاینده‌های صنعتی نظیر پساب‌های حاصل از صنایع آبکاری، نساجی، دباغی و کاغذسازی کاربرد دارد [۷]. با این حال، هزینه بالای مواد شیمیایی و مصرف زیاد انرژی از چالش‌های مهم این روش به شمار می‌آید. تبادل یونی نیز به‌عنوان یک فرآیند فیزیکی/شیمیایی برای حذف یون‌های فلزی از فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، یون‌های فلزی با کاتیون‌ها یا آنیون‌های موجود در رزین‌های تبادل یونی جایگزین می‌شوند. زئولیت‌های طبیعی و رزین‌های مصنوعی به‌طور گسترده در این فناوری به کار گرفته شده‌اند، که در این میان، زئولیت‌ها به دلیل هزینه پایین و توانایی جذب انتخابی بالا، از گزینه‌های مناسب محسوب می‌شوند [۸]. به‌عنوان مثال، یون $As(V)$ که یکی از آلاینده‌های سمی است، به‌راحتی از طریق رزین‌های تبادل آنیونی قوی حذف می‌شود [۹، ۱۰]. کارایی این فرآیند به عواملی مانند pH محلول، غلظت یون‌های مزاحم، قلیائیت و نوع رزین وابسته است. با این حال، این روش محدودیت‌هایی مانند حساسیت به تغییرات pH و عدم کارایی در مقیاس‌های بزرگ دارد. علاوه بر این، هزینه بالای رزین‌های تبادل یونی از دیگر معایب این روش به شمار می‌رود.

جذب یک فرآیند است که در آن اتم‌ها یا یون‌ها از یک فاز گازی، مایع یا جامد بر سطح یک جاذب متمرکز می‌شوند و یک لایه از ماده جذب‌شونده، مانند یون‌های فلزی، بر سطح جاذب تشکیل می‌دهند. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، روش‌های متعددی برای حذف یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی از جمله هزینه‌های بالا، تولید مقادیر قابل توجهی از لجن سمی و مشکلات مرتبط با دفع آن، مصرف بالای انرژی و نیاز به حجم زیادی



از مواد شیمیایی هستند. از این رو، توسعه یک روش تصفیه کارآمد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه، ساده، مؤثر و سازگار با محیط زیست باشد، ضروری است [۱۱]

در مقایسه با سایر روش‌های حذف آلاینده‌ها، جذب به دلیل کارایی بالا و هزینه کم، روشی مطلوب محسوب می‌شود. با این حال، این روش نیز با چالش‌هایی همراه است، از جمله نیاز به احیای شیمیایی جاذب، هزینه‌های بالای آماده‌سازی برخی جاذب‌ها مانند کربن فعال و کاهش ظرفیت جذب در هر چرخه احیا [۵].

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، جاذب‌های متنوعی برای حذف فلزات سنگین استفاده شده‌اند. در این میان، جداسازی گادولینیوم به دلیل حضور آن در پسماندهای هسته‌ای، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این عنصر در تولید رادیوداروها کاربرد دارد و جداسازی آن می‌تواند به کاهش هزینه‌های تولید این ترکیبات برای کاربردهای پزشکی هسته‌ای کمک کند. در این مطالعه، سینتیک، ترمودینامیک و ایزوترم‌های جذب گادولینیوم با استفاده از نانوکامپوزیت‌های MWCNTs/PANI بررسی می‌شود. تاکنون مطالعات محدودی در زمینه بررسی جذب سطحی یون‌های فلزی توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده انجام شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از این نانوساختارها برای جداسازی و تعیین مقدار فلزات، به‌عنوان یک حوزه پژوهشی نوین، مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته است.

۲- روش کار:

۲-۱- سنتز نانوذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI:

نانو لوله‌های کربنی چند جداره اولیه در مخلوط حجمی از HNO_3 و H_2SO_4 به مدت ۲۴ ساعت در تحت هم‌زنی و رفلکس قرار گرفتند. سپس این مخلوط سانتریفیوژ شد. سپس نانو لوله‌های کربنی خشک شدند. این نانو لوله‌ها با مقدار اضافی SOCl_2 در دمای اتاق واکنش نشان دادند. نانو لوله‌های کربنی پس از سانتریفیوژ چندین بار با THF خشک و بدون آب شسته و سپس در خلا به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. سپس، MWCNTs-COCl در CH_2Cl_2 توسط سونیکاسیون توزیع شده و با محلول آنیلین در CH_2Cl_2 مخلوط شدند. این ترکیب به مدت ۱۲ ساعت تحت جریان نیتروژن در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد واکنش نشان داد. نانو لوله‌های کربنی که با آنیلین عملکردی شده بودند، توسط سانتریفیوژ جدا شده، با CH_2Cl_2 شسته و در خلا خشک شدند.

کامپوزیت PANI/MWCNTs از طریق اکسیداسیون شیمیایی سنتز شد. نانولوله‌های کربنی چنددیواره عامل‌دار شده با آنیلین در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حل شدند و تحت اولتراسونیک قرار گرفتند، سپس به یک فلاسک در حمام یخ منتقل شدند. محلول مونوپلیمیر آنیلین ۱ M HCl به MWCNTs-HCl اضافه شد. سپس محلول APS (آمونیم پرسولفات) به آن افزوده شد و به مدت ۶ ساعت تحت هم‌زنی در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. رسوبی تولید شد که پس از فیلتر کردن و شستشو چندباره با آب مقطر و متانول، در خلا و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۳- شرایط بهینه آزمایش‌های جذب:

۳-۱- اثر pH:

pH یکی از کلیدی‌ترین و تأثیرگذارترین عوامل در فرآیند جذب سطحی محسوب می‌شود. مقدار بهینه pH برای جذب، وابسته به ویژگی‌های جاذب و گونه‌ی جذب‌شونده است. معمولاً یک بازه‌ی مشخص از pH وجود دارد که در آن کارایی جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد.

در شرایط اسیدی، میزان جذب کاتیون‌ها کاهش می‌یابد، زیرا سطح جاذب دارای بار مثبت شده و نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی میان جاذب و یون‌های مثبت ایجاد می‌شود. از سوی دیگر، در محیط قلیایی، جذب آنیون‌ها ممکن است کاهش یابد، زیرا در این



شرایط سطح جاذب بار منفی دارد. در مقابل، فرایندهای جذب فیزیکی (غیرالکترواستاتیکی) معمولاً تأثیرپذیری کمتری از تغییرات pH دارند.

برای بررسی اثر pH، میزان جذب را در بازه pH ۳ تا ۸ مورد بررسی قرار دادیم. نتایج نشان داد که با افزایش pH، درصد جذب روندی صعودی داشته و به‌طور پیوسته افزایش یافته است. با توجه به ثابت حلالیت ($K_s = 2.8 \times 10^{-23}$)، pH را حدود ۵ انتخاب کردیم.

۳-۲- اثر مقدار جاذب:

مقدار جاذب یکی از پارامترهای اساسی در فرایندهای جذب سطحی به شمار می‌رود، زیرا به‌طور مستقیم بر بازده و ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد. با افزایش میزان جاذب، تعداد سایت‌های فعال بیشتری در دسترس قرار می‌گیرد که معمولاً منجر به افزایش بازده جذب (Percentage Removal) می‌شود. این روند تا رسیدن به یک مقدار بهینه ادامه دارد، اما پس از آن تغییر قابل‌توجهی در بازده جذب مشاهده نمی‌شود.

افزایش مقدار جاذب همچنین می‌تواند موجب کاهش ظرفیت جذب شود. این کاهش به این دلیل رخ می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب، بخشی از سایت‌های فعال بدون استفاده باقی مانده و در فرآیند جذب مشارکت نمی‌کنند. بنابراین، مقدار بهینه‌ای از جاذب وجود دارد که در آن بازده جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد و افزایش بیشتر جاذب تأثیر چشمگیری در بهبود عملکرد فرآیند نخواهد داشت. تعیین این مقدار بهینه نقش مهمی در کاهش هزینه‌ها و جلوگیری از مصرف غیرضروری جاذب ایفا می‌کند. داده‌های مربوط به این آزمایش در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌کنید، بازده جذب در اثر افزایش مقدار جاذب از ۰.۰۱ g/l به ۰.۰۲ g/l از ۲۸.۸۲٪ به ۴۵.۸٪ افزایش پیدا می‌کند. بعد از این نقطه با افزایش مقدار جاذب به ۰.۰۴ g/l و ۰.۰۶ g/l مقدار بازده جذب کاهش پیدا می‌کند. این مورد می‌تواند نشان دهنده اشباع سایت‌های فعال جاذب یا تجمع جاذب باشد که باعث کاهش دسترسی به سایت‌های فعال می‌شود.

جدول ۱: بررسی مقدار بازده جذب در اثر تغییر مقدار جاذب

W/V (g/l)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Y%
۰.۰۱	۵	۳.۵۵	۲۸.۸۲
۰.۰۲	۵	۲.۷	۴۵.۸
۰.۰۴	۵	۲.۸	۴۳.۶
۰.۰۶	۵	۳.۳۸	۳۲.۲

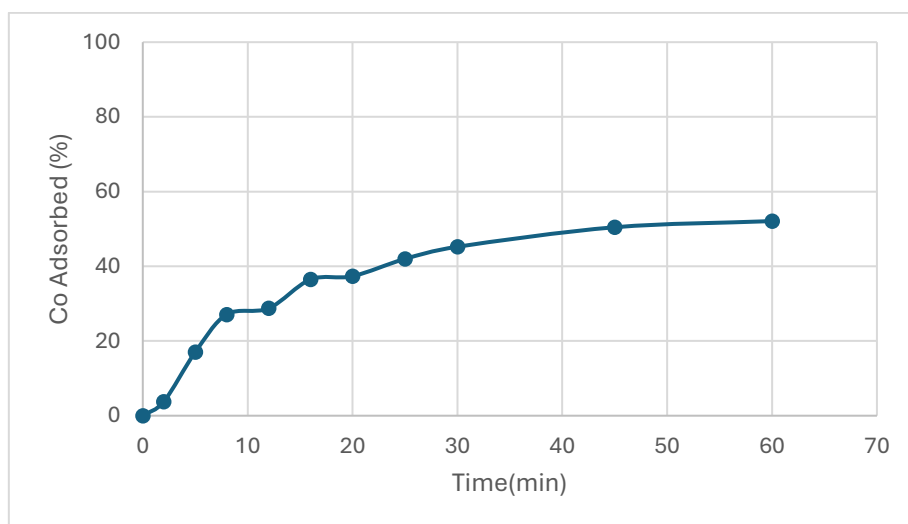
مقدار جاذب ۰.۰۲ g/l را می‌توان مقدار بهینه دوز جاذب در نظر گرفت.

۳-۳- اثر زمان تماس:

زمان یکی از پارامترهای اساسی در فرآیند جذب سطحی است که بررسی آن امکان تعیین زمان بهینه را فراهم می‌کند و از هدررفت انرژی و زمان اضافی جلوگیری به عمل می‌آورد. به عبارت دیگر، زمان بهینه لحظه‌ای است که در آن بیشترین میزان جذب رخ داده و سیستم به تعادل می‌رسد. پس از این نقطه، افزایش بیشتر زمان تماس تأثیر قابل‌توجهی بر بازده جذب نخواهد داشت. از جمله عوامل تأثیرگذار بر زمان تماس می‌توان به غلظت اولیه جذب‌شونده، نوع جاذب و شدت همزدن (اختلاط) اشاره کرد [۱۲].



در مراحل ابتدایی فرآیند، سرعت جذب بالا است، زیرا تعداد زیادی از سایت‌های فعال جاذب در دسترس بوده و غلظت جذب‌شونده در محلول زیاد است. با گذشت زمان، این سرعت به تدریج کاهش یافته و سیستم به نقطه تعادل می‌رسد، به‌طوری که پس از آن تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. در این مطالعه، بررسی میزان درصد جذب در بازه‌های زمانی مختلف نشان داد که با افزایش زمان، بازده جذب افزایش می‌یابد. این روند به‌ویژه در محدوده زمانی کوتاه (۰ تا ۲۰ دقیقه) بسیار مشهود است. شکل ۱ این روند را به‌خوبی نشان می‌دهد.



شکل (۱) بررسی درصد جذب با تغییر در اثر زمان

۳-۴- اثر دما:

به‌طور کلی، افزایش دما موجب افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها یا یون‌ها شده و در نتیجه، نفوذ آن‌ها به سطح جاذب بهبود می‌یابد. این امر منجر به افزایش سرعت جذب و بهبود کارایی فرآیند جذب سطحی می‌شود [۱۳]. [۱۲، ۱۴] در این مطالعه، اثر دما بر فرآیند جذب سطحی گادولینیوم با استفاده از نانوکامپوزیت MWCNTs/PANI مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیش، دوبین-رادوشکویچ، ردلیش-پترسون و سیپس برای توصیف فرآیند جذب ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که ایزوترم لانگمویر بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشته است ($R^2 = 0.992$) و به‌عنوان مدل برتر انتخاب شد.

جدول زیر مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی به‌دست‌آمده از این مطالعه را نشان می‌دهد.

جدول ۲: بررسی مقدار بازده جذب در اثر تغییر مقدار جاذب

Temperature	Ln(Kd)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.k)	R^2
۲۹۸	-۲.۸۸۴	۷.۱۴۶	-۴.۸۸۱	-۰.۰۴۰	۰.۹۹۲
۳۱۳	-۳.۰۰۳	۷.۸۱۴			
۳۳۳	-۳.۰۹۳	۸.۵۶۳			

داده‌های این جدول بیانگر مثبت بودن ΔG° (kJ/mol)، منفی بودن ΔH° (kJ/mol) و نزدیک به صفر بودن ΔS° (kJ/mol.k) می‌باشد که بیانگر غیرخود به خودی بودن، گرمازا بودن و کم بودن بی‌نظمی سیستم است. کاهش بی‌نظمی در فرآیند نشان‌دهنده‌ی آرایش منظم‌تر یون‌های گادولینیوم پس از جذب بر روی سطح جاذب است. علاوه بر این، مقدار ΔH°



که مقدار آن کم و دارای علامت منفی است، بیانگر این است که نیروهای میان مولکولی یا بین سطحی که در فرآیند جذب دخیل هستند، قوی‌تر از انرژی هستند که برای جدا کردن مولکول‌ها از محیط لازم است [۲۰-۱۵].

۴-نتایج:

در این مطالعه، فرآیند جذب گادولینیوم با استفاده از نانوذرات کامپوزیت MWCNTs/PANI مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف مانند دما، pH، دوز جاذب و زمان تماس بر بازده جذب تحلیل شد. نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی $R^2=0.992$ بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشت، که این موضوع به جذب تک‌لایه‌ای و یکنواخت روی سطح جاذب اشاره دارد. تاثیر pH نشان داد که با افزایش pH از ۳ به ۸، درصد جذب افزایش یافت، که به نقش pH در بهبود کارایی جذب اشاره دارد.

نتایج مربوط به مقدار جاذب نشان داد که افزایش دوز جاذب از ۰.۰۱ به ۰.۰۲ گرم موجب افزایش درصد جذب از ۲۸.۸۲٪ به ۴۵.۸۶٪ شد، اما پس از این مقدار، با افزایش بیشتر دوز جاذب تا ۰.۰۴ و ۰.۰۶ گرم، درصد جذب کاهش یافت و به ۴۳.۶۲٪ و ۳۲.۲۶٪ رسید. این کاهش می‌تواند ناشی از تجمع ذرات جاذب و کاهش تعداد سایت‌های فعال موجود برای جذب یون‌های گادولینیوم باشد.

در بررسی اثر زمان تماس، درصد جذب در ابتدا با سرعت نسبتاً زیادی افزایش یافت و سپس به حالت تعادل رسید، که نشان‌دهنده پر شدن تدریجی سایت‌های جذب و رسیدن به اشباع است. تحلیل‌های ترمودینامیکی نیز نشان داد که فرآیند جذب غیرخودبه‌خودی بوده و از نوع جذب فیزیکی است که با آرایش منظم یون‌ها همراه است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما و بهینه‌سازی شرایط آزمایش، فرآیند جذب بهبود می‌یابد.

در مجموع، این مطالعه نشان داد که MWCNTs/PANI به‌عنوان یک نانوجاذب کارآمد برای حذف گادولینیوم از محلول‌های آبی عمل می‌کند. شرایط بهینه برای جذب بیشتر شامل pH حدود ۵، دوز جاذب مناسب (۰.۰۲ گرم) و زمان تماس کافی تا رسیدن به تعادل است. این نتایج می‌توانند در توسعه فناوری‌های تصفیه آب و پساب‌های حاوی فلزات سنگین کاربرد داشته باشند.

۵. مراجع:

- [۱] H. Hajjaoui, A. Soufi, W. Boumya, M. Abdennouri, and N. Barka, "Polyaniline/nanomaterial composites for the removal of heavy metals by adsorption: A Review," *Journal of Composites Science*, vol. ۵, no. ۹, p. ۲۳۳, ۲۰۲۱.
- [۲] J. Landaburu-Aguirre, V. García, E. Pongrácz, and R. L. Keiski, "The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments," *Desalination*, vol. ۲۴۰, no. ۱-۳, pp. ۲۶۲-۲۶۹, ۲۰۰۹.
- [۳] A. W. Mohammad, R. Othaman, and N. Hilal, "Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating," *Desalination*, vol. ۱۶۸, pp. ۲۴۱-۲۵۲, ۲۰۰۴.
- [۴] M. Sadrzadeh, T. Mohammadi, J. Ivakpour, and N. Kasiri, "Separation of lead ions from wastewater using electrodialysis: comparing mathematical and neural network modeling," *Chemical Engineering Journal*, vol. ۱۴۴, no. ۳, pp. ۴۳۱-۴۴۱, ۲۰۰۸.
- [۵] M. Bilal et al., "Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review," *Journal of hazardous materials*, vol. ۲۶۳, pp. ۳۲۲-۳۳۳, ۲۰۱۳.



- [۶] H. A. Aziz, M. N. Adlan, and K. S. Ariffin, "Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone," *Bioresource technology*, vol. ۹, no. ۶, pp. ۱۵۷۸-۱۵۸۳, ۲۰۰۸.
- [۷] E. Dialynas and E. Diamadopoulos, "Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater," *Desalination*, vol. ۲۳۸, no. ۱-۳, pp. ۳۰۲-۳۱۱, ۲۰۰۹.
- [۸] T. Motsi, N. Rowson, and M. Simmons, "Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite," *International journal of mineral processing*, vol. ۹۲, no. ۱-۲, pp. ۴۲-۴۸, ۲۰۰۹.
- [۹] A. M. Donia, A. A. Atia, and D. H. Mabrouk, "Fast kinetic and efficient removal of As (V) from aqueous solution using anion exchange resins," *Journal of hazardous materials*, vol. ۱۹۱, no. ۱-۳, pp. ۱-۷, ۲۰۱۱.
- [۱۰] S. Sarkar, L. M. Blaney, A. Gupta, D. Ghosh, and A. K. SenGupta, "Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent," *Reactive and Functional Polymers*, vol. ۶۷, no. ۱۲, pp. ۱۵۹۹-۱۶۱۱, ۲۰۰۷.
- [۱۱] R. Chakraborty, R. Verma, A. Asthana, S. S. Vidya, and A. K. Singh, "Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. ۱۰۱, no. ۷, pp. ۹۱۱-۹۲۸, ۲۰۲۱.
- [۱۲] M. Abass, W. El-Kenany, and M. Eid, "Sorption of cesium and gadolinium ions onto zirconium silico antimonate sorbent from aqueous solutions," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. ۱۹۲, p. ۱۱۰۵۴۲, ۲۰۲۳.
- [۱۳] G. L. Dotto *et al.*, "Selective adsorption of gadolinium from real leachate using a natural bentonite clay," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. ۱۱, no. ۳, p. ۱۰۹۷۴۸, ۲۰۲۳.
- [۱۴] K. Kondo, M. Umetsu, and M. Matsumoto, "Adsorption characteristics of gadolinium and dysprosium with microcapsules containing an extractant," *Journal of Water Process Engineering*, vol. ۷, pp. ۲۳۷-۲۴۳, ۲۰۱۵.
- [۱۵] A. R. Oliveira, A. A. Correia, and M. G. Rasteiro, "Heavy metals removal from aqueous solutions by multiwall carbon nanotubes: Effect of MWCNTs dispersion," *Nanomaterials*, vol. ۱۱, no. ۸, p. ۲۰۸۲, ۲۰۲۱.
- [۱۶] C. Rodríguez, S. Briano, and E. Leiva, "Increased adsorption of heavy metal ions in multi-walled carbon nanotubes with improved dispersion stability," *Molecules*, vol. ۲۵, no. ۱۴, p. ۳۱۰۶, ۲۰۲۰.
- [۱۷] S. S. Fiyadh *et al.*, "Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes," *Journal of Cleaner Production*, vol. ۲۳۰, pp. ۷۸۳-۷۹۳, ۲۰۱۹.
- [۱۸] S. Singh, D. Kapoor, S. Khasnabis, J. Singh, and P. C. Ramamurthy, "Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials", *Environmental Chemistry Letters*, vol. ۱۹, no. ۳, pp. ۲۳۵۱-۲۳۸۱, ۲۰۲۱.
- [۱۹] M. N. Norizan *et al.*, "Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors," *RSC advances*, vol. ۱۰, no. ۷۱, pp. ۴۳۷۰۴-۴۳۷۳۲, ۲۰۲۰.
- [۲۰] I. Ali *et al.*, "Fast removal of samarium ions in water on highly efficient nanocomposite based graphene oxide modified with polyhydroquinone: Isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption," *Journal of Molecular Liquids*, vol. ۳۲۹, p. ۱۱۵۵۸۴, ۲۰۲۱.

پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای با استفاده از مدل یادگیری ماشین: یک رویکرد داده‌محور (کد مقاله : ۱۴۶۸)

کیان‌پور، مهیار^۱

۱- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی صنایع، گروه مدیریت بهره‌وری و پروژه

چکیده:

مدیریت پسماندهای هسته‌ای به دلیل تأثیرات مستقیم آن بر ایمنی محیط‌زیست و سلامت انسان، یکی از چالش‌های اساسی در صنعت انرژی هسته‌ای است. پیش‌بینی رفتار این پسماندها، از جمله میزان تابش و پایداری شیمیایی، می‌تواند نقش مهمی در کاهش خطرات زیست‌محیطی و بهینه‌سازی فرآیندهای ذخیره‌سازی ایفا کند. این پژوهش با استفاده از روش‌های یادگیری ماشین، رفتار پسماندهای هسته‌ای را بر اساس متغیرهایی مانند دما، نوع ماده رادیواکتیو و سطح تابش پیش‌بینی کرده است. مدل XGBoost با دقت ۹۴٪ عملکرد بهتری نسبت به سایر مدل‌ها داشت. نتایج نشان داد که دمای ذخیره‌سازی و نوع ماده رادیواکتیو بیشترین تأثیر را دارند. این یافته‌ها می‌توانند به بهینه‌سازی مدیریت پسماندهای هسته‌ای کمک کرده و استفاده از یادگیری عمیق برای تحقیقات آینده پیشنهاد شده است. علاوه بر این، پیشنهاد می‌شود که در تحقیقات آینده از مدل‌های یادگیری عمیق و ترکیب روش‌های مبتنی بر شبکه‌های عصبی برای افزایش دقت پیش‌بینی و تحلیل بهتر رفتارهای پسماندهای هسته‌ای استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: یادگیری ماشین، مدیریت پسماندهای هسته‌ای، XGBoost، پیش‌بینی رفتار، تحلیل داده‌ها.

Predicting Nuclear Waste Behavior Using Machine Learning: A Data-Driven Approach

Kianpour, Mahyar^{۱*}

^۱-Iran University of Science and Technology, School of Industrial Engineering

Abstract:

Managing nuclear waste is a critical challenge in the nuclear energy industry due to its direct impact on environmental safety and human health. Predicting the behavior of this waste, including radiation levels and chemical stability, plays a key role in reducing environmental risks and optimizing storage processes. This study utilizes machine learning methods to predict nuclear waste behavior based on variables such as storage temperature, radioactive material type, and radiation levels. Among the models evaluated, XGBoost demonstrated the highest accuracy at ۹۴٪. The results indicate that storage temperature and radioactive material type are the most influential factors. These findings can contribute to optimizing nuclear waste management, and future research is recommended to incorporate deep learning for improved predictive accuracy. In addition, it is suggested that future research employ deep learning models and integrate neural network-based methods to enhance prediction accuracy and improve the analysis of nuclear waste behavior.

Key words: Machine Learning, Nuclear Waste Management, XGBoost, Behavior Prediction, Data Analysis.



۱- مقدمه:

یادگیری ماشین به عنوان یکی از ابزارهای قدرتمند تحلیل داده، می‌تواند نقش کلیدی در بهبود فرآیندهای مدیریت پسماندهای هسته‌ای ایفا کند. این فناوری با استفاده از الگوریتم‌های پیشرفته، توانایی تحلیل حجم وسیعی از داده‌ها را دارد و می‌تواند روندهای پیچیده مرتبط با رفتار پسماندهای هسته‌ای را شناسایی و پیش‌بینی کند [۱]. یکی از کاربردهای مهم یادگیری ماشین در این حوزه، پیش‌بینی نرخ تجزیه و تغییرات مواد رادیواکتیو در طول زمان است. مدل‌های پیش‌بینی می‌توانند به بهینه‌سازی ذخیره‌سازی و دفع ایمن پسماندها کمک کنند. علاوه بر این، الگوریتم‌های یادگیری ماشین می‌توانند در تشخیص نشتی مواد رادیواکتیو از مخازن ذخیره‌سازی نقش مؤثری داشته باشند [۲]. با پردازش داده‌های سنسورها و تصاویر حرارتی، سیستم‌های مبتنی بر هوش مصنوعی قادر خواهند بود نشت‌های احتمالی را در مراحل اولیه شناسایی کرده و از بروز خطرات جدی جلوگیری کنند [۳]. همچنین، این فناوری می‌تواند در بهینه‌سازی مسیرهای حمل و نقل پسماندهای هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد. مدل‌های یادگیری ماشین با تحلیل داده‌های محیطی و شرایط حمل‌ونقل، می‌توانند ایمن‌ترین و کم‌خطرترین مسیرها را پیشنهاد دهند [۴]. یکی دیگر از مزایای استفاده از یادگیری ماشین در این زمینه، افزایش خودکارسازی فرآیندها و کاهش وابستگی به نیروی انسانی است. سیستم‌های مبتنی بر هوش مصنوعی می‌توانند ربات‌ها و تجهیزات خودکار را در فرآیندهای بسته‌بندی، انتقال و دفع پسماندهای هسته‌ای هدایت کنند، که این امر باعث کاهش مواجهه مستقیم کارکنان با مواد رادیواکتیو و افزایش سطح ایمنی می‌شود [۵]. با وجود این مزایا، استفاده از یادگیری ماشین در مدیریت پسماندهای هسته‌ای با چالش‌هایی نیز همراه است. از جمله این چالش‌ها می‌توان به نیاز به داده‌های دقیق و گسترده، مسائل امنیتی مرتبط با اطلاعات حساس، و هزینه‌های بالای پیاده‌سازی زیرساخت‌های هوش مصنوعی اشاره کرد. با این حال، توسعه فناوری‌های پیشرفته و یکپارچه‌سازی سیستم‌های هوشمند با روش‌های سنتی، می‌تواند به بهبود مدیریت پسماندهای هسته‌ای و کاهش اثرات زیست‌محیطی آن کمک کند [۶].

مدیریت پسماندهای هسته‌ای یکی از چالش‌های اساسی در صنعت انرژی هسته‌ای است که نیازمند رویکردهای نوین برای بهینه‌سازی فرآیندهای ذخیره‌سازی، بازیافت و دفع پسماندهای پرتوزا است. استفاده از روش‌های یادگیری ماشین و هوش مصنوعی در این حوزه به عنوان یک راهکار نوظهور مطرح شده و مطالعات متعددی به بررسی قابلیت‌های این فناوری پرداخته‌اند. مطالعات متعددی به کاربرد یادگیری ماشین در بهینه‌سازی فرآیندهای دفع پسماندهای سطح بالا پرداخته‌اند. هو و فینگستن (۲۰۲۳) یک مرور جامع بر روش‌های داده‌محور یادگیری ماشین در دفع پسماندهای هسته‌ای ارائه داده‌اند و نقش این تکنیک‌ها را در بهبود دقت مدل‌های پیش‌بینی بررسی کرده‌اند [۷]. علاوه بر این، کولدیتز و همکاران (۲۰۲۳) نقش دیجیتالی‌سازی و تحلیل داده‌های پیشرفته را در بهینه‌سازی مدیریت پسماندهای هسته‌ای مورد بررسی قرار داده‌اند [۸].

یکی از مهم‌ترین روش‌های دفع پسماندهای پرتوزا، شیشه‌ای‌سازی ۱۲۹ است که در آن پسماندهای رادیواکتیو در یک ماتریس شیشه‌ای پایدار ذخیره می‌شوند. گونل و همکاران (۲۰۲۲) از یادگیری ماشین برای بهینه‌سازی فرآیند شیشه‌ای‌سازی با در نظر گرفتن عدم قطعیت‌ها و محدودیت‌های عملیاتی استفاده کرده‌اند [۹]. همچنین، لو و همکاران (۲۰۲۴) مدل‌های یادگیری ماشین را برای طراحی شیشه‌های مناسب جهت دفع پسماندهای هسته‌ای توسعه داده‌اند که دقت بالایی در پیش‌بینی خواص مواد شیشه‌ای ارائه می‌دهد [۱۰]. علاوه بر این، لیلینگتون و همکاران (۲۰۲۰) از یادگیری ماشین برای پیش‌بینی میزان انحلال شیشه‌های رادیواکتیو در محیط‌های مختلف استفاده کرده‌اند [۱۱].



مدل‌های یادگیری ماشین به‌طور گسترده‌ای در طراحی مواد سرامیکی و شیشه‌ای جدید برای دفع پسماندهای هسته‌ای به کار گرفته شده‌اند. وانگ و همکاران (۲۰۲۳) ترکیبی از یادگیری ماشین، محاسبات اصول اولیه و نظریه نرخ واکنش را برای طراحی مواد سرامیکی بهینه به‌منظور ذخیره‌سازی پسماندهای هسته‌ای به کار گرفته‌اند [۱۲]. در مطالعه‌ای مشابه، ژو و همکاران (۲۰۲۱) از مدل‌های یادگیری ماشین برای پیش‌بینی حلالیت گوگرد در شیشه‌های رادیواکتیو استفاده کرده‌اند [۱۳].

کاربرد یادگیری ماشین در ارزیابی عملکرد مخازن ذخیره‌سازی پسماندهای هسته‌ای یکی دیگر از حوزه‌های مهم تحقیقاتی است. دیوشیر و همکاران (۲۰۲۳) مدل‌های یادگیری ماشین را به‌عنوان جایگزین مدل‌های پیچیده فرآیندی برای ارزیابی عملکرد طولانی‌مدت مخازن پسماندهای هسته‌ای توسعه داده‌اند [۱۴]. همچنین، دا و همکاران (۲۰۲۲) از روش‌های یادگیری ماشین برای تخمین هدایت حرارتی بنتونیت، که به‌عنوان یکی از مواد کلیدی در مخازن پسماندهای هسته‌ای استفاده می‌شود، بهره گرفته‌اند [۱۵].

با وجود پیشرفت‌های قابل‌توجه در کاربرد یادگیری ماشین در مدیریت پسماندهای هسته‌ای، چالش‌هایی مانند کمبود داده‌های معتبر، پیچیدگی مدل‌های فیزیکی و نیاز به درک بهتر از عدم قطعیت‌های موجود همچنان پابرجا هستند. چنیاپن و دیواراجان (۲۰۲۴) یک تحلیل انتقادی از نقش هوش مصنوعی و یادگیری ماشین در بهبود مدیریت پسماندهای هسته‌ای ارائه داده‌اند و چالش‌های موجود در این زمینه را بررسی کرده‌اند [۱۶]. علاوه بر این، سلوام و همکاران (۲۰۲۵) به کاربردهای بالقوه هوش مصنوعی در مدیریت پسماندهای هسته‌ای پرداخته و مسیرهای تحقیقاتی آینده را معرفی کرده‌اند [۴].

استفاده از یادگیری ماشین در مدیریت پسماندهای هسته‌ای به‌عنوان یک راهکار نوین در حال توسعه است و می‌تواند منجر به بهبود دقت پیش‌بینی‌ها، کاهش هزینه‌های عملیاتی و بهینه‌سازی فرآیندهای مدیریت پسماند شود. با این حال، برای پذیرش گسترده این فناوری، نیاز به تحقیقات بیشتر در زمینه صحت‌سنجی مدل‌ها، ترکیب روش‌های یادگیری ماشین با مدل‌های فیزیکی و توسعه پایگاه‌های داده جامع احساس می‌شود. در این پژوهش، به بررسی و مقایسه دقیق‌تر الگوریتم‌های یادگیری ماشین مورد استفاده در مدیریت پسماندهای هسته‌ای و راهکارهای پیشنهادی برای بهینه‌سازی این فرآیندها خواهیم پرداخت.

۲- روش تحقیق:

در این بخش، فرآیند انجام تحقیق و مراحل پیاده‌سازی مدل یادگیری ماشین برای پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای شرح داده می‌شود. این روش تحقیق شامل جمع‌آوری داده‌ها، پیش‌پردازش، انتخاب مدل، آموزش و ارزیابی مدل است.

۲-۱- جمع‌آوری داده‌ها

ویژگی‌های کلیدی پسماندهای هسته‌ای مورد استفاده در این پژوهش از گزارش‌های مرتبط با مدیریت پسماندهای هسته‌ای انجمن هسته‌ای جهانی استخراج شده‌اند. این ویژگی‌ها شامل متغیرهای مختلفی مانند دمای ذخیره‌سازی، نوع ماده رادیواکتیو، فشار محیط، سطح تابش و زمان ذخیره‌سازی است [۱۷]. ویژگی‌های اصلی مجموعه داده به شرح جدول ۱ است:



جدول ۱: ویژگی‌های کلیدی مجموعه داده پسماندهای هسته‌ای

ویژگی	توضیحات	واحد اندازه‌گیری
دمای ذخیره‌سازی	دمای محیطی که پسماند در آن نگهداری می‌شود.	$^{\circ}\text{C}$
نوع ماده رادیواکتیو	نوع و میزان رادیواکتیویته مواد (مثلاً اورانیوم، پلوتونیوم و ...).	دسته‌بندی شده
فشار محیط	میزان فشار موجود در محیط ذخیره‌سازی	Bar
سطح تابش	مقدار اشعه ساطع شده از پسماند	mSv/h
زمان ذخیره‌سازی	مدت زمانی که پسماند ذخیره شده است	روز

این ویژگی‌ها مستقیماً بر پایداری پسماند و میزان انتشار تابش تأثیر دارند و بنابراین برای پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای ضروری هستند.

با توجه به حساسیت و ملاحظات امنیتی بالا در حوزه اطلاعات هسته‌ای، در این مطالعه از روش‌های شبیه‌سازی برای استخراج و تحلیل داده‌های پسماند هسته‌ای استفاده شده است. این رویکرد به دلیل محدودیت‌های دسترسی به داده‌های واقعی و ضرورت حفظ امنیت اطلاعات، انتخاب گردید. داده‌های شبیه‌سازی شده به گونه‌ای طراحی شده‌اند که ویژگی‌ها و رفتارهای کلیدی سیستم‌های واقعی را به دقت بازتاب می‌دهند، بنابراین از قابلیت پیاده‌سازی و تطابق با داده‌های عملیاتی برخوردار هستند. این روش نه تنها امکان بررسی سناریوهای مختلف را فراهم می‌کند، بلکه ریسک‌های مرتبط با افشای اطلاعات حساس را نیز به حداقل می‌رساند.

۲-۲- پیش‌پردازش داده‌ها

پس از جمع‌آوری داده‌ها، برای افزایش دقت مدل، فرآیند پیش‌پردازش شامل مراحل زیر انجام شد:

پاک‌سازی داده‌ها: حذف داده‌های پرت و مقدارهای گم‌شده با استفاده از روش IQR^{130} [۱۸] و همچنین حذف داده‌های نامعتبر یا مقادیر گم‌شده و جایگزینی آن‌ها با مقادیر میانه یا میانگین.

استانداردسازی: برای جلوگیری از تأثیر مقیاس‌های متفاوت متغیرها، مقیاس‌بندی ویژگی‌های عددی برای یکنواخت‌سازی داده‌ها با استفاده از Min-Max Scaling [۱۸] به بازه $[0-1]$ تبدیل شدند.

تبدیل داده‌های متنی به عددی: مانند تبدیل نوع ماده رادیواکتیو به مقادیر عددی با استفاده از رمزگذاری یک داغ ^{131} [۱۷] به مقدار عددی تبدیل شد.

تقسیم داده‌ها: تفکیک داده‌ها به دو مجموعه آموزش مدل (۸۰٪) و تست و ارزیابی مدل (۲۰٪).

۳-۲- انتخاب مدل یادگیری ماشین

برای پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای، چندین مدل یادگیری ماشین بررسی شدند:

۱. ماشین بردار پشتیبان (SVM): مناسب برای داده‌های پیچیده و غیرخطی.

¹³⁰ Interquartile Range

¹³¹ One-Hot Encoding

۲. جنگل تصادفی (Random Forest): ترکیبی از چندین درخت تصمیم برای کاهش واریانس.

۳. XGBoost: مدل تقویتی که دقت و کارایی بالایی در پیش‌بینی دارد.

۴-۲- ارزیابی مدل

برای سنجش دقت مدل، چندین معیار ارزیابی استاندارد مورد استفاده قرار گرفت که شرح آن مطابق جدول ذیل (جدول ۲) است:

جدول ۲: معیارهای ارزیابی استاندارد مدل‌های پیش‌بینی

معیار	فرمول	توضیح
RMSE	$\sqrt{\frac{1}{n} \sum (y_i - \hat{y}_i)^2}$	ریشه میانگین مربع خطا، اندازه‌گیری خطای کلی مدل
MAE	$\frac{1}{n} \sum y_i - \hat{y}_i $	میانگین خطای مطلق، قدر مطلق تفاوت بین مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی
R^2 (ضریب تعیین)	$1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$	نشان‌دهنده میزان تطابق مدل با داده‌های واقعی

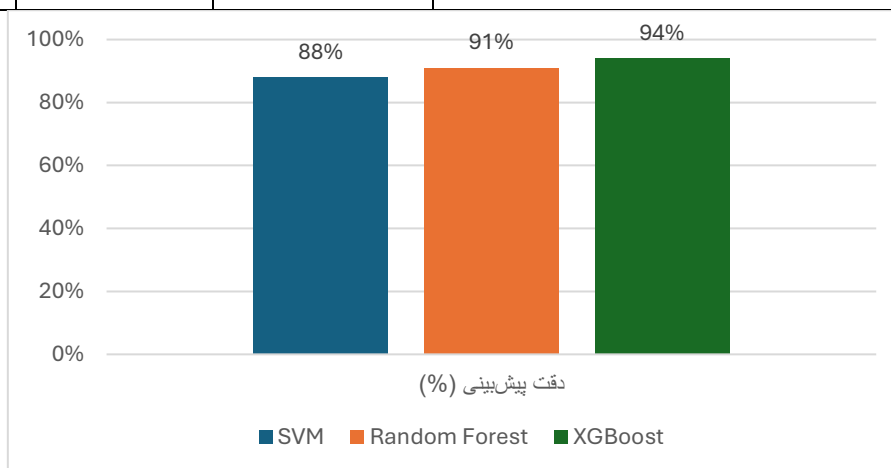
۳- نتایج و تحلیل‌ها:

۳-۱- مقایسه و ارزیابی عملکرد مدل‌ها

نتایج ارزیابی مدل‌ها در جدول ذیل (جدول ۳) آمده است:

جدول ۳: نتایج ارزیابی مدل‌های پیش‌بینی

مدل	RMSE	MAE	R^2
ماشین بردار پشتیبان (SVM)	۷.۲	۵.۸	۸۷٪
جنگل تصادفی (Random Forest)	۵.۶	۴.۹	۹۰٪
XGBoost	۳.۹	۳.۲	۹۴٪

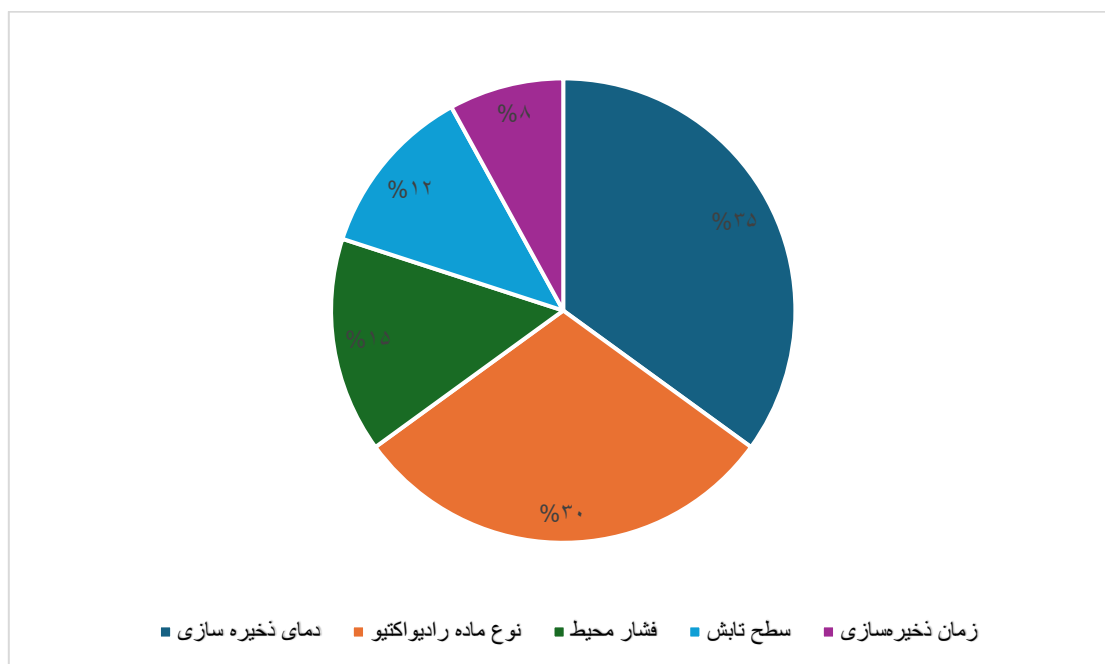


شکل ۱: مقایسه دقت پیش‌بینی مدل‌های پیش‌بینی

نتایج فوق (شکل ۱) نشان داد که مدل XGBoost با دقت ۹۴٪ و مقدار RMSE پایین‌تر نسبت به سایر مدل‌ها، عملکرد بهتری در پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای دارد. این مدل می‌تواند به عنوان ابزاری موثر در مدیریت و پیش‌بینی پسماندهای هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۲- تحلیل اهمیت ویژگی‌ها

بررسی اهمیت متغیرهای ورودی نشان می‌دهد که دمای ذخیره‌سازی و نوع ماده رادیواکتیو بیشترین تاثیر را بر رفتار پسماندهای هسته‌ای را دارند.



شکل ۲: اهمیت نسبی ویژگی‌ها در مدل XGBoost پسماندهای رادیواکتیو

شکل ۲ اهمیت متغیرهای ورودی در مدل XGBoost را نمایش می‌دهد. همانطور که مشخص است، دمای ذخیره‌سازی (۳۵٪) و نوع ماده رادیواکتیو (۳۰٪) بیشترین تاثیر را در پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای را دارند.

۳-۳- آموزش مدل و بهینه‌سازی

بهینه‌سازی مدل XGBoost با استفاده از روش جستجوی شبکه‌ای^{۱۳۲} روی مجموعه داده آموزشی با استفاده از تنظیمات بهینه‌شده انجام شد. مهمترین پارامترهای تنظیم شده به شرح جدول ذیل (جدول ۴) است:

جدول ۴: مهمترین پارامترهای تنظیم شده برای بهینه‌سازی مدل XGBoost

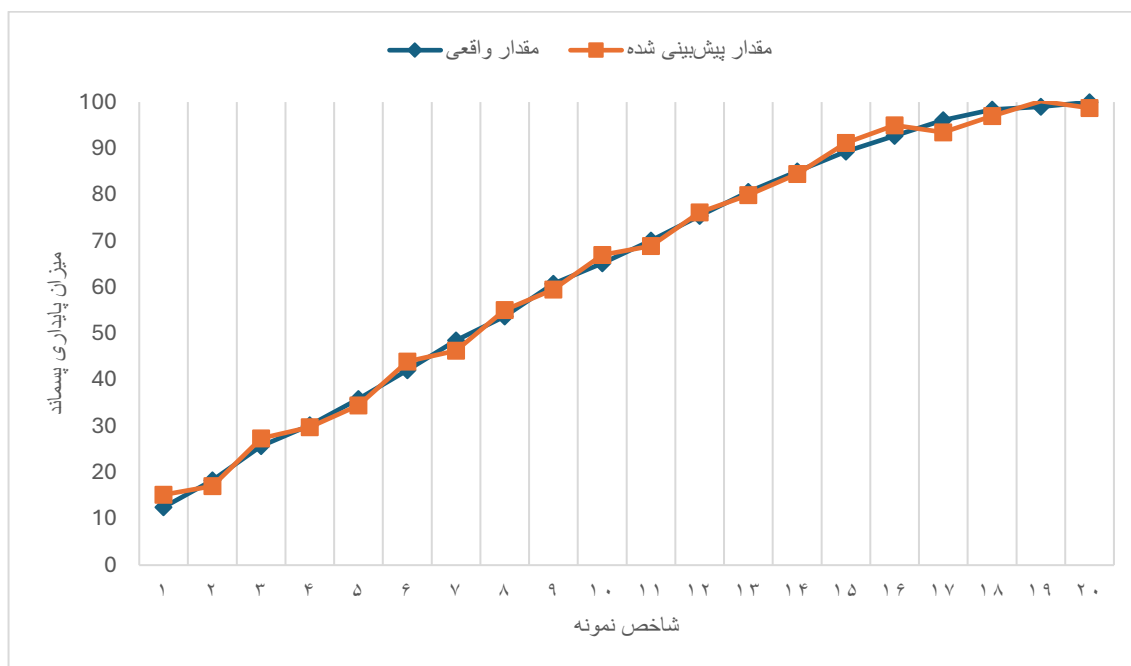
پارامتر	مقدار بهینه شده	توضیح
N_Estimator	۱۰۰	تعداد درخت‌های تصمیم در مدل
Learning_Rate	۰.۰۱	نرخ یادگیری برای بروزرسانی ضرایب

^{۱۳۲} Grid Search



حداکثر عمق هر درخت تصمیم	۶	Max_Depth
نسبت نمونه‌گیری از داده‌ها آموزشی	۰.۸	Subsample

بهینه‌سازی این پارامترها باعث افزایش دقت مدل شد.



شکل ۳: مقایسه مقدار واقعی و پیش‌بینی شده پایداری پسماندهای هسته‌ای

شکل ۳ مقادیر واقعی و مقدار پیش‌بینی شده پایداری پسماندهای هسته‌ای را مقایسه می‌کند. مدل XGBoost توانسته است مقادیر را با دقت بالایی پیش‌بینی کند، هرچند در برخی نقاط اختلاف جزئی مشاهده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادات:

در این پژوهش، یک مدل یادگیری ماشین برای پیش‌بینی رفتار پسماندهای هسته‌ای توسعه داده شد. ویژگی‌های مورد استفاده از مقالات علمی معتبر و گزارش‌های انجمن هسته‌ای جهانی استخراج شدند و با توجه به حساسیت و ملاحظات امنیتی بالا در حوزه اطلاعات هسته‌ای، در این مطالعه از روش‌های شبیه‌سازی برای استخراج و تحلیل داده‌های پسماند هسته‌ای استفاده شده است. پس از پیش‌پردازش، استانداردسازی و حذف نویز، مدل‌های مختلفی از جمله SVM، Random Forest و XGBoost بررسی شدند. نتایج نشان داد که مدل XGBoost با دقت ۹۴٪ نسبت به سایر مدل‌ها عملکرد بهتری دارد و توانایی بالایی در پیش‌بینی ویژگی‌های پسماندهای هسته‌ای دارد. بررسی ویژگی‌های تأثیرگذار نشان داد که دمای ذخیره‌سازی و نوع ماده رادیواکتیو بیشترین تأثیر را بر رفتار پسماندهای هسته‌ای دارند. همچنین، مدل پیشنهادی توانست با حداقل میزان خطا مقدار تابش و تغییرات فیزیکی پسماندها را در طول زمان پیش‌بینی کند که می‌تواند در برنامه‌ریزی بهتر برای مدیریت ایمن‌تر این مواد خطرناک مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این تحقیق می‌تواند در سیاست‌گذاری‌های کلان مدیریت پسماندهای هسته‌ای و کاهش خطرات زیست‌محیطی ناشی از ذخیره‌سازی نامناسب این مواد مورد استفاده قرار گیرد. توسعه بیشتر این مدل‌ها می‌تواند به افزایش دقت پیش‌بینی و کاهش هزینه‌های مدیریت پسماندهای هسته‌ای کمک کند.



۵- مراجع:

- [۱] Wisnubroto, D. S., Zamroni, H., Sumarbagiono, R., & Nurliati, G. (۲۰۲۱). Challenges of implementing the policy and strategy for management of radioactive waste and nuclear spent fuel in Indonesia. *Nuclear Engineering and Technology*, ۵۳(۲), ۵۴۹-۵۶۱.
- [۲] Corkhill, C., & Hyatt, N. (۲۰۱۸). *Nuclear waste management*. IOP Publishing.
- [۳] El-Samrah, M. G., Tawfic, A. F., & Chidiac, S. E. (۲۰۲۱). Spent nuclear fuel interim dry storage; Design requirements, most common methods, and evolution: A review. *Annals of Nuclear Energy*, ۱۶۰, ۱۰۸۴۰۸.
- [۴] Selvam, D. C., Devarajan, Y., & Raja, T. (۲۰۲۵). Exploring the potential of artificial intelligence in nuclear waste management: Applications, challenges, and future directions. *Nuclear Engineering and Design*, ۴۳۱, ۱۱۳۷۱۹.
- [۵] White, S. R., Martin, P. G., Megson-Smith, D. A., & Scott, T. B. (۲۰۲۲). Application of automated and robotically deployed in situ X-ray fluorescence analysis for nuclear waste management. *Journal of Field Robotics*, ۳۹(۸), ۱۲۰۵-۱۲۱۷.
- [۶] Dragović, S. (۲۰۲۲). Artificial neural network modeling in environmental radioactivity studies—A review. *Science of the Total Environment*, ۸۴۷, ۱۵۷۵۲۶.
- [۷] Hu, G., & Pfingsten, W. (۲۰۲۳). Data-driven machine learning for disposal of high-level nuclear waste: A review. *Annals of Nuclear Energy*, ۱۸۰, ۱۰۹۴۵۲.
- [۸] Kolditz, O., Jacques, D., Claret, F., Bertrand, J., Churakov, S. V., Debayle, C., ... & Wendling, J. (۲۰۲۳). Digitalisation for nuclear waste management: predisposal and disposal. *Environmental Earth Sciences*, ۸۲(۱), ۴۲.
- [۹] Gunnell, L. L., Manwaring, K., Lu, X., Reynolds, J., Vienna, J., & Hedengren, J. (۲۰۲۲). Machine learning with gradient-based optimization of nuclear waste vitrification with uncertainties and constraints. *Processes*, ۱۰(۱۱), ۲۳۶۵.
- [۱۰] Lu, X., Weller, Z. D., Gervasio, V., & Vienna, J. D. (۲۰۲۴). Glass design using machine learning property models with prediction uncertainties: Nuclear waste glass formulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, ۶۳۱, ۱۲۲۹۰۷.
- [۱۱] Lillington, J. N., Goût, T. L., Harrison, M. T., & Farnan, I. (۲۰۲۰). Predicting radioactive waste glass dissolution with machine learning. *Journal of non-crystalline solids*, ۵۳۳, ۱۱۹۸۵۲.
- [۱۲] Wang, J., Ghosh, D. B., & Zhang, Z. (۲۰۲۳). Computational materials design for ceramic nuclear waste forms using machine learning, First-principles calculations, and kinetics rate theory. *Materials*, ۱۶(۱۴), ۴۹۸۵.
- [۱۳] Xu, X., Han, T., Huang, J., Kruger, A. A., Kumar, A., & Goel, A. (۲۰۲۱). Machine learning enabled models to predict sulfur solubility in nuclear waste glasses. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ۱۳(۴۵), ۵۳۳۷۵-۵۳۳۸۷.

[۱۴] Debusschere, B. J., Seidl, D. T., Berg, T. M., Chang, K. W., Leone, R. C., Swiler, L. P., & Mariner, P. E. (۲۰۲۳). Machine learning surrogates of a fuel matrix degradation process model for performance assessment of a nuclear waste repository. *Nuclear Technology*, ۲۰۹(۹), ۱۲۹۵-۱۳۱۸.

[۱۵] Da, T. X., Chen, T., He, W. K., Elshaikh, T., Ma, Y., & Tong, Z. F. (۲۰۲۲). Applying machine learning methods to estimate the thermal conductivity of bentonite for a high-level radioactive waste repository. *Nuclear Engineering and Design*, ۳۹۲, ۱۱۱۷۶۵.

[۱۶] Chenniappan, T., & Devarajan, Y. (۲۰۲۴). A critical analysis of the role of artificial intelligence and machine learning in enhancing nuclear waste management. *Kerntechnik*, ۸۹(۵), ۵۸۶-۵۹۴.

[۱۷] <https://world-nuclear.org/>

[۱۸] Mahesh, B. (۲۰۲۰). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. [Internet], ۹(۱), ۳۸۱-۳۸۶.



اثر متغیرهای ساچمه زنی بر رفتار اکسیداسیون و هیدریداسیون غلاف های سوخت (کد مقاله : ۱۴۷۶)

غلامی، قاسم^۱ - هادیپور، علی^۲ - عسگری، مسعود^۳ - کریمی، میثم^۴ - عراقچی، سیدمسعود^۵

۱. مرکز ملی تحقیق و توسعه علوم و مهندسی مواد، ارگان اصلی مواد، مرکز ملی نظام کیفیت و استانداردهای اتمی ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

۳. مرکز ملی تحقیق و توسعه علوم و مهندسی مواد، ارگان اصلی مواد، مرکز ملی نظام کیفیت و استانداردهای اتمی ایران

۴. پژوهشکده راکتور، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

۵. پژوهشکده چرخه سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

چکیده:

استفاده از فرایند ساچمه‌زنی روشی سودمند برای بهبود رفتار اکسیداسیون و هیدریداسیون غلافهای سوخت است. نتایج این پژوهش نشان داد ساچمه‌زنی در فشار ۲ و ۴ بار و زمان دو دقیقه باعث کاهش نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی شده است و پارامتر بهینه جهت کاهش کسر هیدرید، فشار ۲ و ۴ بار و زمان دو دقیقه است. بهترین پارامتر از نظر رفتار اکسیداسیون غلافها، فشار ۲ و ۴ بار و زمان دو دقیقه است. کاهش زمان ساچمه‌زنی، پوشاندگی سطح را کاهش داده و به‌صورت یکنواخت ساچمه‌زنی نمی‌شود. اعمال فرایند ساچمه‌زنی تنها در تمامی زمان و فشارها، باعث ایجاد ندولهای سفید اکسیدی در آزمون اکسیداسیون می‌شود و موجب عدم پذیرش فرایند می‌شود. انجام فرایند پولیش کاری بعد از فرایند ساچمه‌زنی باعث کاهش زبری سطح غلاف و عدم تشکیل ندولهای سفید اکسیدی شده و پذیرش کنترل کیفی را به همراه دارد. همچنین اعمال فشار ساچمه‌زنی بیشتر، در مقطع داخلی و میانی غلافها تأثیری نداشته است، اما در سطح خارجی فشار ساچمه‌زنی ۶ بار نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی را افزایش داده است.

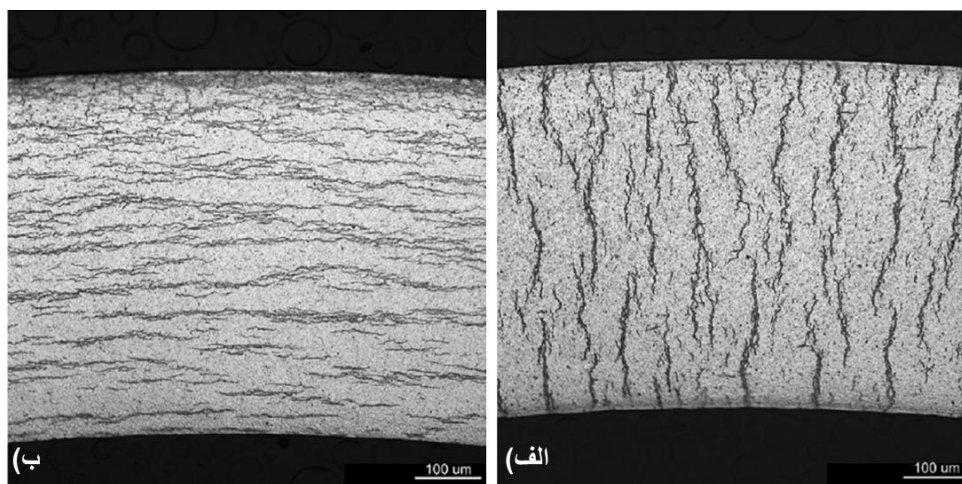
کلمات کلیدی: غلاف سوخت، ساچمه‌زنی، اکسیداسیون، هیدریداسیون، زیرکونیم

۱ - مقدمه:

آلیاژهای زیرکونیم به‌صورت گسترده در صنعت هسته‌ای استفاده می‌شود. از زمان استفاده آن‌ها در اولین نیروگاه هسته‌ای تجاری در دهه ۱۹۶۰، آلیاژهای زیرکونیم، رفتار رضایت بخشی را در طی دهه‌ها از خود نشان داده‌اند. با این حال رخداد پدیده خوردگی در این آلیاژ می‌تواند عمر طراحی شده را محدود کند. بررسی‌های زیادی برای درک مکانیزم‌های خوردگی و همچنین کمتر کردن اثرات آن انجام شده است [۱-۳]. در بسیاری از مراجع پدیده‌های هیدریداسیون و اکسیداسیون به عنوان مکانیزم‌های اصلی تخریب غلافهای سوخت هسته‌ای معرفی شده‌اند. با مطالعات انجام شده توسط متخصصین این حوزه مشخص شده است که ریشه مشکلات و تخریب بوجود آمده به مرحله تولید قطعات بر می‌گردد. یکی از مشکلات ذکر شده در غلافهای تولید داخل، آثار نامطلوب تنش پسماند کششی بر جهت‌گیری هیدریدها در ساختار غلاف و همچنین کاهش خواص مکانیکی و خوردگی

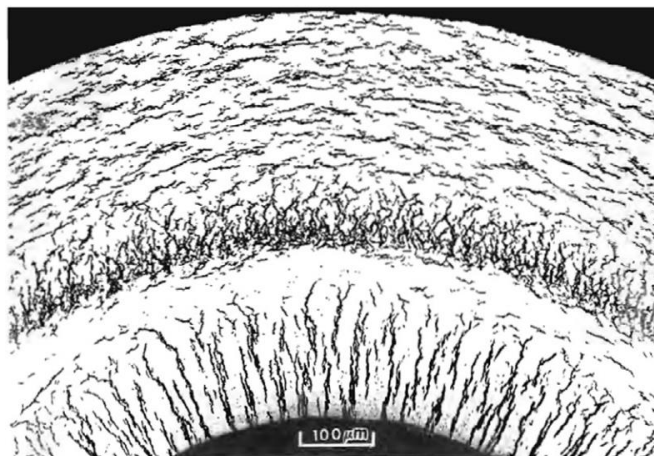


(SCC) است. با توجه به شرایط تولید و کاربردی غلافها حذف این تنش‌ها پس از مرحله Straightening، الزامی است. ساچمه‌زنی یکی از راه‌های مقرون به صرفه و عملیاتی برای حذف تنش‌ها است. ساچمه‌زنی روش اعمال کار سرد سطحی است که می‌تواند با توجه به پارامترهای فرایند و جنس قطعه، عمق‌های تا یک میلی‌متر از سطح ماده را تحت تاثیر قرار داده و ماده را دستخوش تغییرات ساختاری کند. از جمله تاثیراتی که فرایند ساچمه‌زنی بر ماده می‌گذارد می‌توان به ریزدانه کردن ساختار سطح ماده، افزایش چگالی نابیایی‌ها و ایجاد تنش پسماند فشاری در قطعه اشاره کرد [۴]. تمامی این تاثیرات می‌تواند منجر به بهبود خواص مکانیکی به ویژه خواص خستگی قطعه گردد. در کنار تمامی مزایای این فرایند شاید بتوان ایجاد تنش پسماند فشاری را به عنوان اثرگذارترین نتیجه ساچمه‌زنی معرفی کرد [۵]. همین نکته باعث می‌شود تا با توجه به چالش‌هایی که در مسیر تولید غلاف زیرکونیم در ارتباط با تنش‌های پسماند کششی و جهت‌گیری هیدریدها وجود دارد، فرایند ساچمه‌زنی به عنوان یک راه حل بالقوه برای رفع آن چالش‌ها در نظر گرفته شود [۶]. در این پژوهش قصد داریم تا با تجهیزاتی موجود در داخل کشور فرایند ساچمه‌زنی غلافها را اجرا و تاثیر این فرایند را بر خواص کاربردی غلاف بررسی کنیم. جذب هیدروژن در داخل غلاف بیشتر از حد حلالیت شبکه کریستالی زیرکونیم باعث تشکیل هیدریدها و کاهش خواص مکانیکی میگردد. عمده هیدریدهای تشکیل شده در دو شکل شعاعی و محیطی (مطابق شکل ۱) در قطعه وجود دارند. هیدریدهای شعاعی که در جهت عمود بر بارهای تنشی جهت‌گیری شده‌اند، تردی را افزایش می‌دهند. لذا هیدریدهای شعاعی نگرانی بزرگ‌تری دارند، چرا که آنها به صورت عمود بر تنش محیطی (circumferential or hoop stress) جهت‌گیری می‌شوند. در مقابل مطلوب آن است که هیدریدها عمده‌تاً جهت‌گیری محیطی از خود نشان دهند تا کمترین اثر مخرب را بر روی خواص مکانیکی غلاف بگذارند. [۷].



شکل ۱- هیدریدهای شعاعی (الف) و محیطی (ب). [۸]

نشان داده شده است که حالت کششی یا فشاری تنش بر جهت‌گیری هیدریدها اثر قابل توجهی دارد. در شکل ۲ نشان داده شده که چگونه توزیع متفاوت تنش در یک لوله تحت خمش منجر به تغییر جهت‌گیری هیدریدهای شعاعی به محیطی شده است. در بخش داخلی لوله که آلیاژ تحت تنش کششی است هیدریدها عمده‌تاً جهت‌گیری شعاعی دارند اما بخش خارجی لوله که متحمل تنش فشاری است هیدریدها جهت‌گیری محیطی از خود به نمایش گذاشته‌اند [۳].



شکل ۲، در بخش خارجی لوله که متحمل تنش فشاری است، هیدریدها عمدتاً جهتگیری مطلوب محیطی داشته اند [۳].

بنابراین در این پژوهش هدف آن است که با اعمال تنش پسماند فشاری (به کمک فرآیند ساچمه‌زنی)، جهتگیری هیدریدها از راستای نامطلوب شعاعی به راستای مطلوب محیطی (همانند آنچه در بخش خارجی لوله زیرکونیمی در شکل ۲ نشان داده شده است)، تبدیل و تشویق شود.

۲ - روش کار:

در پژوهش حاضر اثر فرایند ساچمه‌زنی روی غلافهای زیرکونیمی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ضخامت کم غلافها (حدود ۰/۹ mm) امکان استفاده از ساچمه‌های درشت برای اجرای فرایند میسر نمی‌باشد. زیرا با افزایش قطر ساچمه، میزان انرژی وارد شده به ماده افزایش چشمگیری داشته و در ارتباط با سطوحی که ضخامت کمی دارند این مسئله می‌تواند منجر به اعوجاج و تغییر شکل پلاستیک ماده شود.

جدول ۱ به خوبی تاثیر ابعاد ساچمه را بر جرم و نتیجتاً انرژی وارد شده بر سطح ماده نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که به ازای ثابت ماندن دیگر پارامترها (نظیر سرعت پرتاب ساچمه و جنس آن)، با افزایش قطر ساچمه از یک میلی‌متر (S۳۹۰) به دو میلی‌متر (S۷۸۰) جرم و متعاقباً انرژی اعمال شده به سطح قطعه حدوداً ۸ برابر می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش قطر ساچمه، تعداد ساچمه در وزن مشخص کاهش محسوسی مییابد. این نکته به عنوان امتیاز منفی سبب میشود اصطلاحاً پوشاندگی سطح شاتپین شده کم شود و نتوان به یک سطح با کیفیت شاتپین یکنواخت نائل آمد [۹]. این مسئله به خوبی اهمیت ابعاد ساچمه و حساسیت انتخاب ساچمه با ابعاد مناسب را متناسب با زیرلایه‌های غلاف زیرکونیمی را نشان می‌دهد.

در ارتباط با دستگاه مورد استفاده جهت ساچمه‌زنی نمونه، چالشهای متعددی پیش رو قرار داشت. اکثر تجهیزات صنعتی متداول در کشور جهت فرایند شاتبلاست طراحی شده‌اند که صرفاً به حذف زنگار و اکسیدهای سطحی قطعات پرداخته و یا جهت آماده‌سازی آنها برای انجام فرآیندهای سطحی دیگر نظیر رنگ و یا آنودایز استفاده می‌شوند. در این موارد معمولاً زاویه برخورد ساچمه، پوشاندگی و یکنواختی سطح تحت شاتپین قابل کنترل نمی‌باشد و به ویژه در مورد خاص این پروژه که قطعه مورد استفاده غلاف زیرکونیم بوده و پوشاندگی یکنواخت سطح آن از اهمیت بالایی برخوردار است. لذا با توجه به ضخامت غلاف، تلاش گردید تا ابعاد ساچمه با ریزترین مش ممکن برای انجام فرایند ساچمه‌زنی استفاده گردد. بدین منظور ساچمه‌هایی در

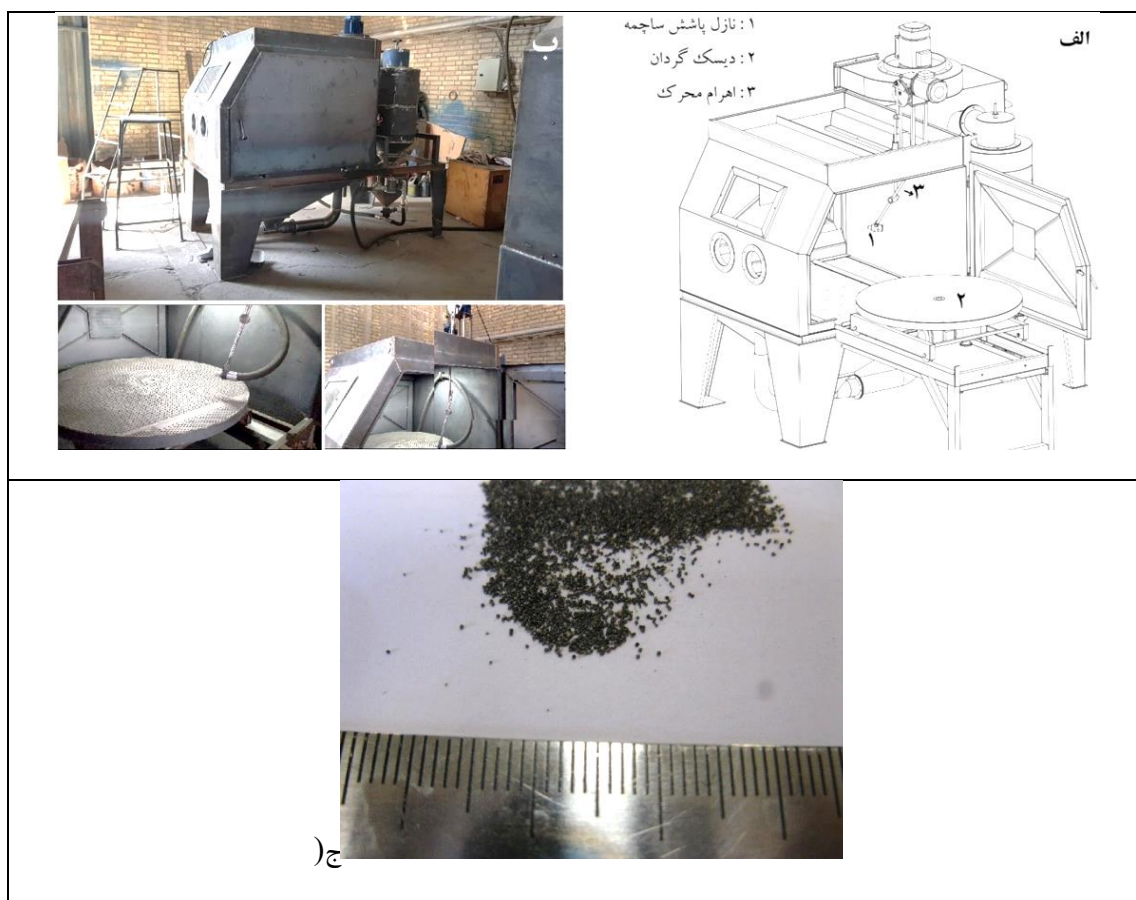


حدود قطر ۰/۱ میلی‌متر جهت انجام فرایند ساچمه‌زنی مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است فرایند ساچمه‌زنی توسط یک شرکت پیمانکار خارجی (شرکت آوا صنعت بانی^{۱۳۳}) که به صورت تخصصی خدمات ساچمه‌زنی را انجام می‌دهد، صورت گرفته است و لذا جزئیات نحوه ساخت و تولید ساچمه‌ها در حیطه دانش فنی شرکت پیمانکار خارجی است. نمایی از دستگاه ساچمه‌زنی مستقر در شرکت مذکور و ساچمه‌های فولادی مورد استفاده در شکل ۳ ارائه شده است. جهت پاشش ساچمه‌ها نیز کاملاً عمود به سطح غلاف در نظر گرفته شد تا علاوه بر اعمال بیشترین انرژی ممکن به سطح غلاف، کرنش‌های اعمال شده به سطح نمونه نیز صرفاً در راستای شعاعی باشد.

جدول ۱، تاثیر ابعاد بر جرم و تعداد ساچمه‌ها در وزن مشخص و نتیجتاً بر انرژی و پوشاندگی حین فرایند ساچمه‌زنی [۹]

SHOT	DIAMETER		MASS	PARTICLES
	- inch	- mm	- mg	per 100g
S70	0.0070	0.1778	0.02313	4,322,983
S110	0.0110	0.2794	0.08976	1,114,037
S170	0.0170	0.4318	0.33134	301,808
S230	0.0230	0.5842	0.82055	121,869
S280	0.0280	0.7112	1.48046	67,547
S330	0.0330	0.8382	2.42362	41,261
S390	0.0390	0.9906	4.00052	24,997
S460	0.0460	1.1684	6.56441	15,234
S550	0.0550	1.3970	11.22045	8,912
S660	0.0660	1.6764	19.38894	5,158
S780	0.0780	1.9812	32.00414	3,125
S930	0.0930	2.3622	54.24643	1,843
S1110	0.1110	2.8194	92.23404	1,084
S1320	0.1320	3.3528	155.11154	645
Ratios highest/lowest	19:1	19:1	6700:1	6700:1

^{۱۳۳} شرکت آوا صنعت بانی وب سایت www.avasanatbani.com و ایمیل info@avasanatbani.com



شکل ۳، الف- شماتیکی از نقشه ماشین ساچمه‌زنی، ب- دستگاه مورد استفاده در پژوهش حاضر مستقر در شرکت آوا بانی و ج) ساچمه‌های فولادی مورد استفاده.

اجرای فرایند ساچمه‌زنی در دو مرحله مختلف انجام شد. در مرحله اول ۵ غلاف به طول ۱۰ سانتی‌متر مطابق پارامترهای جدول ۲ و در مرحله دوم غلاف‌های به طول ۲۵ سانتی‌متر با پارامترهای جدول ۳ تحت فرایند ساچمه‌زنی قرار گرفتند.

جدول ۲. پارامترهای اجرای فرایند ساچمه‌زنی در مرحله اول

شماره نمونه	فشار هوا (bar)	زمان (ثانیه)
1	2	180
2	4	90
3	4	180
4	4	270
5	6	180

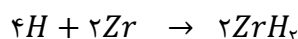
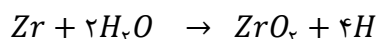
جدول ۳. پارامترهای اجرای فرایند ساچمه‌زنی در مرحله دوم



شماره نمونه	فشار هوا (bar)	زمان (ثانیه)
1	4	30
2	2	30
3	2	90
4	4	90
5	2	180

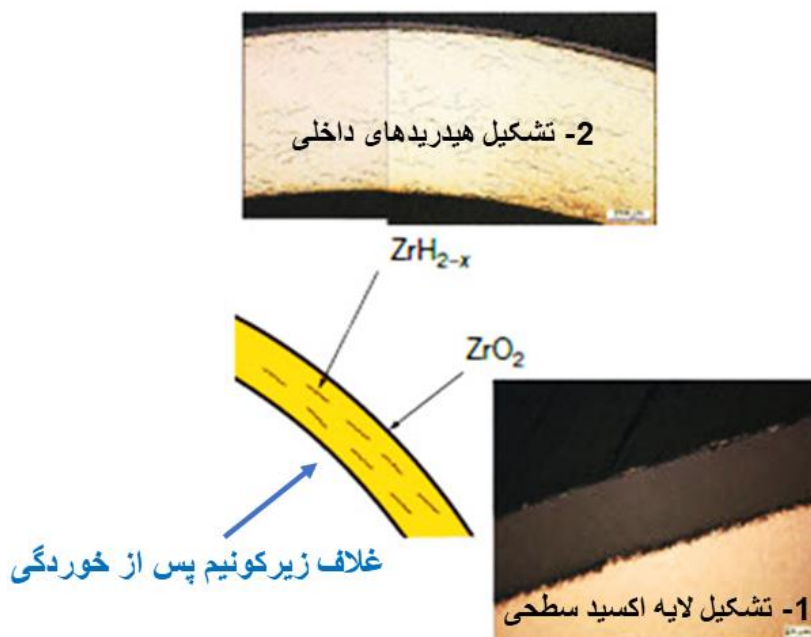
جهت بررسی اثر فرایند ساچمه‌زنی روی غلاف، ابتدا غلافها تحت فرایند اکسیداسیون/هیدریداسیون قرار گرفتند تا با تشکیل هیدرید در ساختار غلاف، جهت‌گیری آن (شعاعی یا محیطی) در مقاطع مختلف غلاف مورد بررسی قرار گیرد.

لازم به ذکر است فرایند اکسیداسیون/هیدریداسیون در اتوکلاو مخصوص در فشار ۱۰۰ بار و دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد اجرا گردید. مطابق شکل ۴، هنگامی که آلیاژ زیرکونیم در اتوکلاو در مجاورت رطوبت (تجزیه H_2O به H و O اتمی) قرار میگیرد ابتدا یک لایه سطحی اکسید (ناشی از واکنش زیرکونیم با O) بر سطح آلیاژ شکل میگیرد و سپس با نفوذ H اتمی به داخل آلیاژ، هیدریدهای داخلی ایجاد میشود. واکنش کلی به صورت روابط زیر بیان میشود:



فرایند اکسیداسیون و تشکیل ZrO_2 میتواند منجر به کاهش وزن فلز و نازک شدن دیواره غلاف گردد. بعلاوه هیدروژن آزادشده طی واکنش فوق به درون فلز نفوذ میکند و در صورتی که از حدحلالیت بیشتر شود، منجر به تشکیل هیدریدهای داخلی (ZrH_2) میگردد. عمده مورفولوژی اکسیداسیون در آزمون خوردگی درون اتوکلاو یا به صورت تشکیل لایه نازک و یکنواخت اکسید زیرکونیم به صورت سطحی است و یا در برخی موارد تشکیل تاولهای موضعی کوچک و دایره‌های شکل موسوم به ندولار است که به صورت اکسیدهای سفید رنگ بر سطح غلاف زیرکونیم پدیدار میشود. تشکیل ندولهای سفید اکسیدی به دلیل ماهیت موضعی، نامطلوب است لذا تلاش میشود از شکلگیری این نوع اکسیدهای موضعی جلوگیری شود.

با توجه به مکانیزم مشهور اشاره شده مطابق شکل ۴، لایه سطحی تشکیل شده پس از هیدریداسیون/اکسیداسیون در اتوکلاو، ماهیت اکسیدی (ZrO_2) و رسوبات تشکیل شده داخلی ماهیت هیدریدی (ZrH_{2-x}) خواهند داشت. لذا از آنجا که در این پژوهش، هدف صرفاً بررسی امکان تبدیل هیدریدهای شعاعی به هیدریدهای محیطی است، آنالیزهای شیمیایی عنصری (نظیر طیفسنجی EDS) و ساختار کریستالی (نظیر XRD) انجام نگرفت.



شکل ۴، الف- شماتیک فرآیند تشکیل اکسید سطحی و هیدریدهای داخلی [۱۰].

در این پژوهش نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی (RHF) مطابق رابطه ۱ به صورت طول تجمعی هیدریدهای شعاعی به محیطی تعریف و اندازه‌گیری میشود. همچنین ضخامت غلاف به سه قسمت تقسیم شد تا سه مقطع داخلی، میانی و خارجی جهت بررسی نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی بررسی گردد.

رابطه (۱)

$$RHF = \frac{\sum_i L_i^{radial}}{\sum_j L_j^{circumferential}}$$

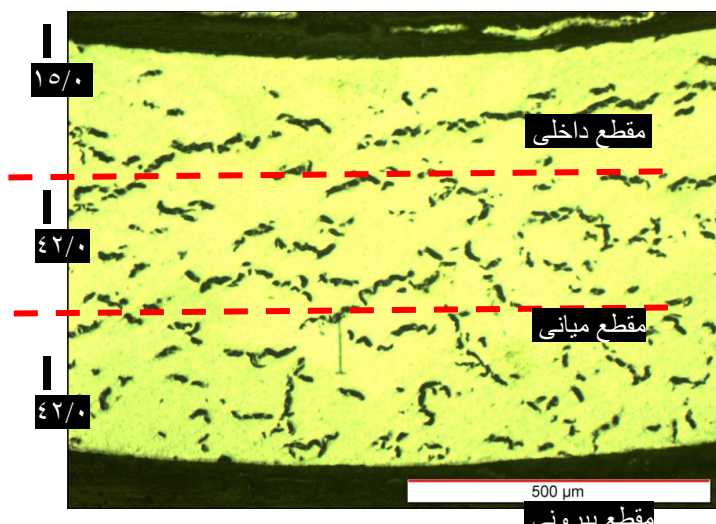
در رابطه (۱)، $\sum_i L_i^{radial}$ مجموع طول هیدریدهای شعاعی و $\sum_j L_j^{circumferential}$ مجموع طول هیدریدهای محیطی است. به جهت تسهیل محاسبات، هیدریدهای با جهتگیری تا ۴۵ درجه انحراف نسبت به راستای شعاعی جزء هیدریدهای شعاعی و هیدریدهای با جهتگیری تا ۴۵ درجه انحراف نسبت به راستای محیطی جزء هیدریدهای محیطی محسوب میشوند.

۳ - نتایج:

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی نوری را برای مقطع غلاف ساچمه‌زنی نشده (نمونه شاهد) پس از فرایند اکسیداسیون/هیدریداسیون در اتوکلاو را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود هیدریدها به صورت رشته‌های منقطعی در داخل ضخامت غلاف رشد و گسترش یافته‌اند. در واقع، مورفولوژی هیدریدها به صورت ورقه‌های دیسکی شکل (flake-like) است که در سرتاسر ضخامت غلاف گسترش یافته‌اند که البته در تصاویر متالوگرافی به‌صورت دوبعدی و رشته‌ای نمایان میشوند. این رشته‌ها برخی در راستای محیطی و برخی در راستای شعاعی جهتگیری کرده‌اند. متغیر مهم نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی است



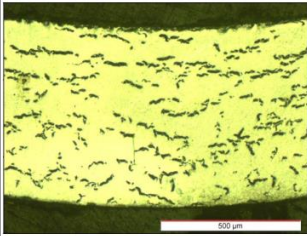
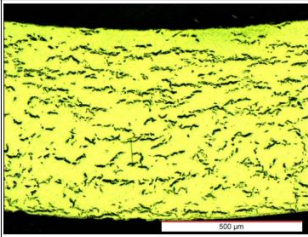
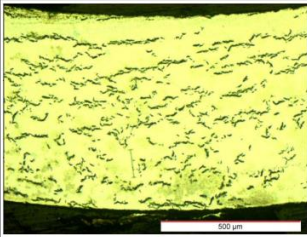
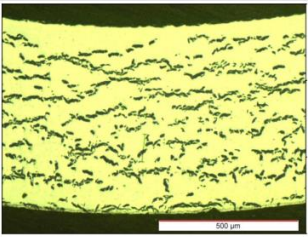
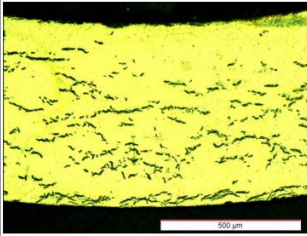
که در این پژوهش، این نسبت با توجه به رابطه (۱) محاسبه می‌گردد. در مورد شکل ۵، مقدار اندازگیری شده نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی در مقطع خارجی و میانی غلاف ۰/۴۲ و در مقطع داخلی غلاف برابر ۰/۱۵ است. با توجه به اینکه حد مجاز این نسبت ۰/۴۵ است، این غلاف دارای فاصله کمی با این نسبت بوده و به لحاظ ایمنی مناسب نخواهد بود. از این رو غلافها تحت فرایند ساچمه‌زنی قرار گرفته تا با اعمال تنش پسماند فشاری این نسبت (هیدرید شعاعی به محیطی) کاهش یابد. حضور تنش‌های پسماند می‌تواند روی جهت‌گیری مجدد هیدریدها تاثیر بگذارد. با توجه به اینکه غلاف زیر کونیم دارای ضخامت ناچیزی است (کمتر از یک میلی‌متر)، توزیع تنش‌ها در غلاف را می‌توان تنش صفحه‌ای در نظر گرفت به طوری که تنش شعاعی صفر بوده و صرفاً تنش‌ها به صورت محیطی (hoop) و طولی (axial) می‌باشد. با توجه به اینکه نوع جهت‌گیری هیدریدها در راستای طولی نیز چندان اهمیتی ندارد و صرفاً محیطی و شعاعی بودن آن‌ها بر عملکرد غلاف تاثیرگذار است، صرفاً تنش‌های محیطی هستند که در طراحی و تولید غلاف، از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. در حقیقت حضور تنش‌های محیطی از نوع فشاری و یا کششی روی جهت‌گیری هیدریدها و در نتیجه خواص غلاف تاثیرگذار است.



شکل ۵، هیدریدهای تشکیل شده در غلاف ساچمه‌زنی نشده (نمونه شاهد) و نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی در هر مقطع غلاف.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی از هیدریدهای تشکیل شده در غلافهای ساچمه‌زنی شده در مرحله اول را نشان داده و جدول ۴ نیز نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی را برای پارامترهای مختلف ساچمه‌زنی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ و جدول ۴ مشاهده می‌شود نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی پس از فرایند ساچمه‌زنی نسبت به نمونه شاهد (رجوع به شکل ۵) کاهش پیدا کرده است. پارامترهای فشار و زمان به عنوان پارامترهای اصلی فرایند ساچمه‌زنی تاثیرات تقریباً یکسانی روی نسبت هیدریدها دارند. با این وجود فرایند ساچمه‌زنی در فشار ۶ بار نسبت به دیگر پارامترها وضعیت حادثی را در نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی در نمونه ایجاد کرده است. با این وجود همچنان نسبت به نمونه ساچمه‌زنی نشده وضعیت بهتری دارد. در دیگر پارامترهای فشار و زمان اختلاف قابل توجهی در نسبت هیدریدها وجود ندارد و جهت انتخاب یک پارامتر بهینه صرفاً شرایط تکنولوژیکی دستگاه و زمان مورد نیاز در خط تولید می‌تواند محدود کننده باشد.



		فشار (bar)		
		۲	۴	۶
زمان (s)	۹۰			
	۱۸۰			
	۲۷۰			

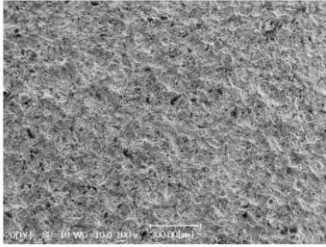
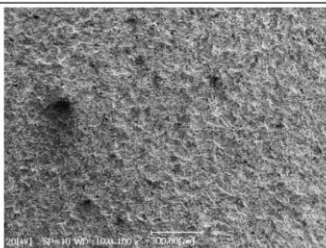
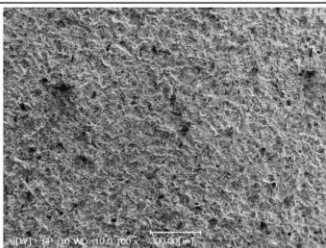
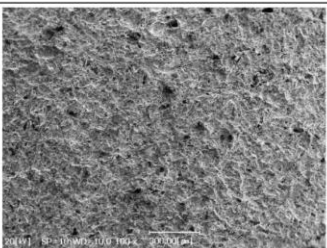
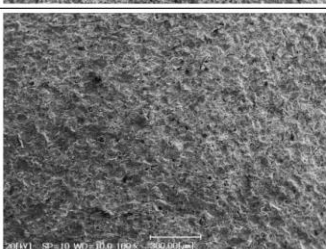
شکل ۶، تصاویر هیدریدهای تشکیل شده در غلافهای زیرکونیومی پس از ساچمه‌زنی مرحله اول.

جدول ۴، نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی در نواحی داخلی، میانی و خارجی غلاف ساچمه‌زنی شده در مرحله اول

		فشار (bar)								
		2			4			6		
زمان (s)	90				0/26	0/21	0/06			
	180	0/26	0/21	0/1	0/25	0/2	0/1	0/32	0/25	0/11
	270				0/24	0/2	0/13			
		خارج	وسط	داخل	خارج	وسط	داخل	خارج	وسط	داخل
سطح مورد بررسی از ضخامت کلاف										

علاوه بر بهبود نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۷ از سطح نمونه‌ها به خوبی نشان داد که پوشانندگی کامل سطوح غلاف رخ داده و فرایند ساچمه‌زنی تمام سطوح را به خوبی به ساچمه‌زنی کرده است.



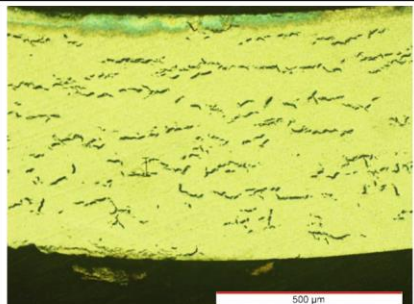
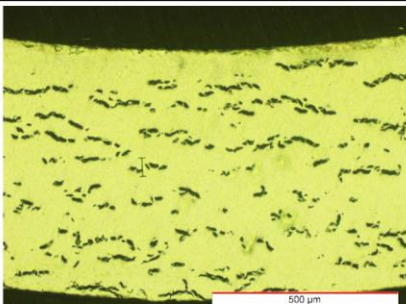
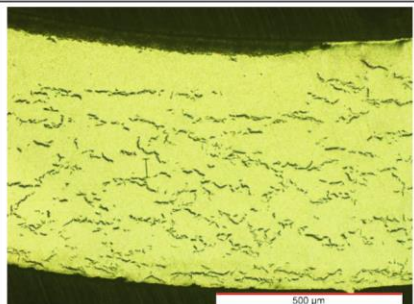
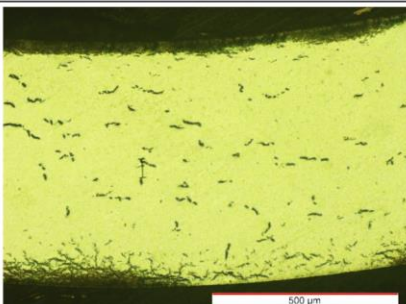
		فشار (bar)		
		۲	۴	۶
زمان (s)	۹۰			
	۱۸۰			
	۲۷۰			

شکل ۷، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح غلافهای ساچمه‌زنی شده تحت پارامترهای مختلف.

تأثیر مثبتی که فرایند ساچمه‌زنی بر هر سه ناحیه از مقطع غلاف گذاشته نشان می‌دهد که این فرایند توانسته است تا کل ضخامت غلاف را تحت تأثیر قرار داده و صرفاً یک فرایند سطحی نباشد. هرچند که تأثیری که بر سطح خارجی می‌گذارد بسیار قابل توجه‌تر از تأثیری است که بر نواحی داخلی غلاف گذاشته است. اعمال تنش پسماند فشاری توسط ساچمه‌زنی به خوبی توانسته است حضور تنش‌های پسماند کششی ناشی از فرایند straightening را از بین ببرد.

علی‌رغم بهبود نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی، تشکیل ندولهای سفید اکسیدی در سطح غلاف به عنوان نقطه ضعف فرایند باعث رد شدن غلاف به لحاظ کیفی گردید. تشکیل این اکسید می‌تواند ناشی از غیریکنواختی سطح باشد که در اثر اعمال فرایند ساچمه‌زنی زبری سطح آن بیشتر شده و در نتیجه سطح موثر آن در تماس با محیط خورنده افزایش یافته است. لذا با توجه به تشکیل ندولهای سفید اکسیدی، تصمیم گرفته شد تا اعمال فرایند ساچمه‌زنی روی غلافهایی با طول ۲۵ سانتی‌متر در شرایط زمانی کوتاه‌تری انجام شود تا علاوه بر مقرون به صرفه بودن به لحاظ زمانی، سطح غلاف آسیب کمتری در اثر برخورد ساچمه‌های فولادی ببیند. شکل ۸ تصاویر مقطع غلافهای ساچمه‌زنی شده در مرحله دوم را پس از آزمون اتوکلاو نشان می‌دهد. همچنین جدول ۵ کسر هیدریدهای شعاعی به محیطی را در این دسته از غلافها نشان می‌دهد.



		فشار (bar)	
		۲	۴
زمان (s)	۳۰		
	۹۰		
	۱۸۰		

شکل ۸، تصاویر هیدریدهای تشکیل شده در غلافهای زیرکونیومی پس از ساچمه‌زنی مرحله دوم.

		فشار (bar)					
		2			4		
زمان (s)	30	0/24	0/31	0/18	0/31	0/32	0/26
	90	0/39	0/49	0/32	0/29	0/46	0/29
	180	0/28	0/32	0/18	-	-	-
		خارج	وسط	داخل	خارج	وسط	داخل
		سطح مورد بررسی از ضخامت کلاف					

جدول ۵، نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی در نواحی داخلی، میانی و خارجی غلاف ساچمه‌زنی شده در مرحله دوم

همان‌طور که مشاهده می‌شود کسر هیدریدهای شعاعی به محیطی در این مرحله از ساچمه‌زنی نسبت به مرحله اول افزایش نسبی داشته است به طوری که در برخی پارامترها این نسبت از حد مجاز (۰/۴۵) نیز بیشتر شده است. با این وجود در این



دسته غلافها که قبل از انجام آزمون اتوکلاو، سنباده‌زنی و پولیش نیز انجام شده بود، نشانی از اکسید سفید روی سطح نمونه‌ها پس از آزمون اکسیداسیون/هیدریداسیون در اتوکلاو مشاهده نشد که علت آن کاهش زبری سطح غلاف و متعاقباً کاهش سطح موثر در تماس با اتمسفر محیط اتوکلاو می‌باشد.

در پژوهشی مشابه، لگر و همکارش به بررسی اثر تنش محیطی کششی بر جهتگیری هیدریدها پرداختند. در این پژوهش غلاف های زیرکونیوم پس از اعمال تنش کششی محیطی تحت فرآیند هیدریداسیون به روش الکتروشیمیایی قرار گرفته تا هیدروژن به درون غلاف نفوذ کند. این محققین مشاهده کردند که با افزایش مقدار تنش کششی به یک مقدار آستانه، درصد هیدریدهای نامطلوب شعاعی افزایش مییابد. لذا این مهم نشان میدهد در حالی که تنش پسماند فشاری (ناشی از فرآیند ساچمه‌زنی) مطابق نتایج پژوهش حاضر در کاهش کسر هیدریدهای شعاعی مؤثر است اما تنشهای کششی منجر به افزایش کسر آنها میگردد [۱۱].

اگر شرایط مربوط به ساچمه‌زنی از جمله شدت ساچمه‌زنی و یا پوشاندگی بهینه نباشد باعث ایجاد عیوب سطحی و کاهش کیفیت سطح شده و احتمال تشکیل ندولهای سفید اکسیدی پس از آزمون اتوکلاو افزایش مییابد. با بهینه کردن پارامترها و همچنین عملیات پولیشکاری و یا اسیدشویی میتوان عیوب اضافی سطحی را از بین برد. البته باید توجه داشت که این فرآیندها باعث از بین رفتن عملیات سطحی اعمال شده نگردد. به همین دلیل امروزه روشهای دیگری نیز برای اعمال تنشهای پسماند فشاری برای غلافهای زیرکونیومی توسعه داده شده که معایب ساچمه‌زنی را ندارد. از این موارد میتوان به آلتراسونیک پینینگ اشاره کرد. روش آلتراسونیک پینینگ یک روش تغییر شکل پلاستیک شدید به حساب میآید که برای ایجاد ساختار فوق ریزدانه بر سطح آلیاژ $Zr-1\%Nb$ استفاده شده است. این فرآیند توانسته سختی نمونه را از ۱ به $2/35GPa$ افزایش داده و خواص خوردگی آلیاژ را به سبب ایجاد تنش پسماند فشاری ارتقا دهد [۱۲]. لیزر پینینگ و واترجت پینینگ روشهای پیشرفته دیگری هستند که علاوه بر تأثیر مثبتی که بر روی حذف تنشهای پسماند کششی و جایگزینی آن با تنش پسماند فشاری میگذارد میتواند با اصلاحات ریزساختاری به صورت همگن خواص مکانیکی و خوردگی غلاف را همزمان بهبود بخشد [۱۳].

۴ - بحث و نتیجه گیری:

در پروژه حاضر اعمال فرایند ساچمه‌زنی در زمان و فشارهای مختلف روی سطح خارجی غلاف اعمال شد. نتایج زیر به‌عنوان نتایج اصلی کار حاصل گردید:

- ۱- ساچمه‌زنی در فشار و زمان فشار ۲ و ۴ بار و زمان دو دقیقه باعث کاهش نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی شده است.
- ۲- پارامتر بهینه جهت کاهش کسر هیدرید، فشار ۲ و ۴ بار و زمان دو دقیقه است. ۳- بهترین پارامتر از نظر رفتار اکسیداسیون غلافها، فشار ۲ و ۴ بار و زمان دو دقیقه است. ۴- کاهش زمان ساچمه‌زنی، پوشاندگی سطح را کاهش داده و به‌صورت یکنواخت اجرا نمی‌شود. ۵- اعمال فشار ساچمه‌زنی بیشتر، در مقطع داخلی و میانی غلافها تأثیری نداشته است، اما در سطح خارجی فشار ساچمه‌زنی ۶ بار نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی افزایش داده است. ۷- با افزایش زمان ساچمه‌زنی در فشار کاری ۴ بار، نسبت هیدریدهای شعاعی به محیطی تغییر قابل‌ملاحظه‌ای نداشته است. ۸- با افزایش فشار ساچمه‌زنی عمق بیشتری از نمونه تحت تنش پسماند فشاری قرار می‌گیرد. ۹- اعمال فرایند ساچمه‌زنی تنها در تمامی زمان و فشارها، باعث ایجاد ندولهای سفید اکسیدی در آزمون اتوکلاو و موجب عدم پذیرش فرایند می‌شود. ۱۰- انجام فرایند پولیش کاری بعد از فرایند ساچمه‌زنی باعث کاهش زبری سطح غلاف، عدم تشکیل ندولهای سفید اکسیدی و پذیرش کنترل کیفی میگردد.



- [۱] Andrzej Zielinski, Sylwia Sobieszczyk, "Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium Zrloys for nuclear applications", *internationalZr journZr of hydrogen energy*, ۳۶ (۲۰۱۱) ۸۶۱۹-۸۶۲۹
- [۲] Jacob Bair, Mohsen Asle Zaeem, Michael Tonks, "A review on hydride precipitation in zirconium Zrloys", *JournZr of Nuclear MateriZrs*, ۴۶۶ (۲۰۱۵) ۱۲۵۲۰
- [۳] T. Motta Laurent Capulongo, Long-Qing Chen. "Hydrogen in zirconium Zrloys: A review", *JournZr of Nuclear MateriZrs*, <https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.jnucmat.۲۰۱۹.۰۲.۰۴۲>
- [۴] Nimishakavi Anantha Phani Kiran Kumar, "HYDRIDE FORMATION IN ZIRCONIUM ZRLOYs", PHD Dissertation, ۲۰۱۱
- [۵] Ming Au, " High temperature electrochemiZr charging of hydrogen and its application in hydrogen embrittlement research ", *MateriZrs Science and Engineering A* ۴۵۴-۴۵۵ (۲۰۰۷) ۵۶۴-۵۶۹
- [۶] K.W. Lee, S.I. Hong , S. Fadaei, "Zirconium hydrides and their effect on the circumferentiZr mechanicZr properties of Zr-Sn-Fe-Nb tubes", *JournZr of Zrloys and Compounds* ۳۴۶ (۲۰۰۲) ۳۰۲-۳۰۷
- [۷] Yanzhang Liu, Qian Peng, Wenjin Zhao, Hongman Jiang, "Hydride precipitation by cathodic hydrogen charging method in zirconium Zrloys", *MateriZrs Chemistry and Physics* ۱۱۰ (۲۰۰۸) ۵۶-۶۰
- [۸] Chu, H. C., et al. "Effect of radial hydrides on mechanical properties of Zircaloy-۴ cladding." (۲۰۰۵
- [۹] Kirk, D. "Size and variability of cast steel of shot particles." *Shot Peener* ۲۳, ۱ (۲۰۰۹): ۲۴-۳۲.
- [۱۰] <https://www.totalmateria.com/en-us/articles/corrosion-of-zirconium-alloys-۱/>
- [۱۱] Leger, M., and A. Donner. "The effect of stress on orientation of hydrides in zirconium alloy pressure tube materials." *Canadian Metallurgical Quarterly* ۲۴, ۳ (۱۹۸۵): ۲۳۵-۲۴۳.
- [۱۲] Mordyuk, B. N., et al. "Ultrafine-grained textured surface layer on Zr-۱% Nb alloy produced by ultrasonic impact peening for enhanced corrosion resistance." *Surface and Coatings Technology* ۲۱۰ (۲۰۱۲): ۵۴-۶۱.
- [۱۳] Optasanu, Virgil, Pierre Jacquinot, and Tony Montesin. "Influence of the residual stresses induced by shot-peening on the oxidation of Zr plates." *Advanced Materials Research* ۹۹۶ (۲۰۱۴): ۹۱۲-۹۱۷.



ترسیب انتخابی عناصر نادر خاکی از محلول لیچ لیکور آنومالی ۵ ساغند با استفاده از اکزالیک

اسید (کد مقاله: ۱۴۸۵)

درویشی، کاوه^۱ - خلیلی، عباس^۱ - سویزی، لیلا^۱ - سجادی پور، سید ابوالفضل^۲ - خداوردی، مهدی^۲ - خیام باشی، افشین^۱ - اتوکش، آقا محمد^{*۱}

۱. دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲. شرکت امکا، تهران، ایران

چکیده:

عناصر نادر خاکی (REEs) نقش حیاتی در صنایع مختلف، به ویژه صنعت هسته‌ای ایفا می‌کنند. از این رو استخراج آن‌ها از منابع مختلف، از جمله لیچ لیکور حاصل از فروشویی معادن اورانیوم اهمیت بالایی از نقطه نظر اقتصادی دارد. این تحقیق به بررسی استفاده از اسید اکزالیک برای جداسازی و بازیابی عناصر نادر خاکی از محلول حاوی اورانیوم و ناخالصی‌های فراوان نظیر آهن حاصل از لیچینگ سولفات آنومالی ۵ ساغند می‌پردازد. نتایج نشان می‌دهد که با تنظیم pH و غلظت اسید اکزالیک، می‌توان به بازدهی بالایی در رسوب‌دهی این عناصر رسید. در این پژوهش مشخص شد که با استفاده از غلظت ۱۰٪ (w/v) اسید اکزالیک و pH برابر با ۱، امکان بازیابی بیش از ۹۰٪ عناصر نادر خاکی با خلوص ۹۴٪ وجود دارد. این یافته‌ها بر پتانسیل بالای روش ترسیب با اسید اکزالیک به عنوان یک روش مؤثر برای جداسازی عناصر نادر خاکی از محلول حاوی اورانیوم تأکید دارند. علاوه بر این، استفاده از این روش به منظور تولید کیک اکزالاته عناصر نادر خاکی و پس از آن کلسینه کردن آن و تولید مخلوط اکسیدی این عناصر به عنوان کنستانتتره با خلوص بالا می‌تواند به عنوان یک محصول جانبی به اقتصاد بهره برداری معادن با عیار پایین اورانیوم یا دیگر معادن کمک شایانی نماید. استخراج، جداسازی و خالص سازی عناصر نادر خاکی در داخل کشور می‌تواند به افزایش رقابت پذیری صنایع داخلی در بازارهای جهانی و همچنین تولید مواد با تکنولوژی بالا کمک شایانی نماید.

کلمات کلیدی: عناصر نادر خاکی، ترسیب، اکزالیک اسید، لیچ لیکور، اورانیوم

Selective Precipitation of Rare Earth Elements from Anomaly ۵ Saghand Leach Liquor Using Oxalic Acid

Darvishi, Kaveh^۱ - Khalili, Abbas^۱ - Suizi, Leila^۱ - Sajjadipour, Sayyed Abolfazl^۲ - Khodaverdi, Mehdi^۲ - Khayambashi, Afshin^۱ - Outokesh, Mohammad^{*۱}

۱. Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

۲. Emka Company, Tehran, Iran.

Abstract:

Rare Earth Elements (REEs) play a crucial role in various industries, particularly in the nuclear industry. Therefore, their extraction from various sources, including leach liquor obtained from the leaching of uranium mines, is of significant economic importance. This research investigates the use of oxalic acid for the separation and recovery of rare earth elements from a solution containing uranium and abundant impurities such as iron, derived from the sulfate leaching of Anomaly ۵ in Saghand. The results indicate that by adjusting the pH and



concentration of oxalic acid, a high efficiency in the precipitation of these elements can be achieved. This study found that using a ۱۰% (w/v) oxalic acid concentration and a pH of ۱, it is possible to recover over ۹۰% of rare earth elements with a purity of ۹۴%. These findings highlight the high potential of the oxalic acid precipitation method as an effective approach for separating rare earth elements from uranium-containing solutions. Additionally, the use of this method to produce rare earth oxalate cake, followed by its calcination to produce a mixed oxide concentrate of these elements with high purity, can significantly contribute to the economics of mining low-grade uranium or other mines as a by-product. The extraction, separation, and purification of rare earth elements domestically can greatly enhance the competitiveness of domestic industries in global markets and support the production of high-tech materials.

Keywords: Rare Earth Elements, Precipitation, Oxalic Acid, Leach Liquor, Uranium

۱- مقدمه:

عناصر نادر خاکی یا به اختصار REEs به گروهی از فلزات واسطه اطلاق می‌شود که شامل عناصر تناوب‌های ۴ (Y) ۵ (Sc) و ۶ (لانتانیدها) از گروه ۳ فرعی (IIIB) جدول تناوبی بوده که در برگیرنده ۱۷ عنصر می‌باشد.

امروزه مرسوم ترین تقسیم بندی، این عناصر را به دو گروه زیر تقسیم می‌کند:

۱- عناصر نادر خاکی سبک (گروه سرییم) یا LREE ها: La , Ce , Pr , Nd , Pm , Sm , Eu , Sc

۲- عناصر نادر خاکی سنگین (گروه ایتیریم) یا HREE ها: Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Y

در این میان ایتیریم به دلیل داشتن خواص شیمیایی مشابه با عناصر نادر سنگین جزء سنگین‌ها و اسکاندیم جزء عناصر نادر سبک در نظر گرفته می‌شود. این عناصر از جنبه‌های مختلف اقتصادی، صنعتی، زیست‌محیطی دارای اهمیت بالایی می‌باشند. همین امر تلاش‌های تحقیقاتی را در صنعت و جوامع دانشگاهی در زمینه استحصال و بهره‌برداری از آن‌ها را رونق بخشیده است. عناصر نادر خاکی معمولاً به صورت پراکنده در پوسته زمین وجود داشته و به صورت مخلوط با دیگر کانی‌ها مانند بازالت‌ها، گرانیت‌ها، گنیس‌ها، شیل‌ها و سنگ‌های سیلیکاته و در مقادیری از ۱۰ تا ۳۰۰ پی پی ام وجود دارند [۱]. عمده ذخایر قابل استخراج در چین، آمریکا، هند، کشورهای آسیای میانه، آفریقای جنوبی، استرالیا و کانادا یافت شده‌است. چین، کشورهای مستقل مشترک المنافع (CIS) و ایالات متحده آمریکا نزدیک به ۸۰ درصد از منابع شناخته شده عناصر نادر خاکی را در اختیار دارند. در حال حاضر، کشور چین بیش از ۹۰ درصد از اکسید عناصر نادر خاکی را در سراسر جهان تولید می‌کند [۲]. اگرچه عناصر نادر خاکی از نظر فراوانی در پوسته زمین در مقادیر قابل توجهی (حدود ۱ درصد) وجود دارند، اما به دلیل پراکندگی بالا و غلظت‌های پایین، استخراج آنها مقرون بصرفه نمی‌باشد.

تاکنون بیش از ۲۵۰ کانی خاکی کمیاب شناسایی شده‌است. با این حال، تنها حدود ۱۲ مورد از آن‌ها از ارزش صنعتی برخوردار هستند، که شامل باستانزیت، مونازیت، زنونیم، فلوسریت، انگل، فرگوسونیت، گادولینیت، آسینیت، سینکیزیت، سامارسکیت، پلی کراز و لوپاریت می‌شوند. در این میان، چهار مورد اول، کانی‌های صنعتی کمیاب مهم هستند [۲]. به طور کلی منابع عناصر نادر خاکی در ایران از نوع ثانویه بوده که آن‌ها را می‌توان به عناصر نادر خاکی همراه با کانسار^{۱۳۴} های آهن (مگنتیت - آپاتیت)،

^{۱۳۴} توده سنگ حاوی کانی‌های با ارزش به مقداری که استخراج آن مقرون به صرفه باشد.



عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای فسفات، عناصر نادر خاکی همراه با کانسارهای مس، عناصر نادر خاکی (امید بخش) همراه با التراسیون‌ها، عناصر نادر خاکی همراه با لاتریت^{۱۳۵} و پلاسز، عناصر نادر خاکی همراه با زغال سنگ و خاکستر زغال سنگ و ذخایر همراه با کانسارهای بوکسیت تقسیم بندی نمود [۳].

معدن سنگ اورانیوم ساغند در ۱۸۹ کیلومتری از فرودگاه یزد، در جاده یزد - طبس، در فاصله ۲۵ کیلومتری شمال شرق روستای ساغند (واقع در استان یزد) قرار گرفته است و برای تأمین خوراک اولیه صنعت هسته‌ای ایران مشغول به کار است، سنگ‌های اصلی موجود در منطقه ساغند متاسوماتیت‌ها هستند که دارای مقادیری اورانیوم و توریوم و عناصر نادر خاکی هستند [۴].

با توجه به اهمیت استراتژیک عناصر نادر خاکی برای پیشرفت صنایع مختلف کشور و ارزش بالای آن‌ها از لحاظ اقتصادی در کنار انحصاری بودن عرضه جهانی آن‌ها و محدودیت‌های موجود در دسترسی به تکنولوژی‌های مرتبط با مراحل مختلف تولید این عناصر و منابع معدنی با عیار بالای محدود، یافتن و توسعه منابع و روش‌های برای جداسازی و به دست آوردن این عناصر به مثابه یک امری ضروری تلقی می‌شود. از آن جایی که آنالیز کانسنگ آنومالی ۵ ساغند نشان از وجود مقادیر قابل توجهی از عناصر نادر خاکی به همراه اورانیوم دارد، و با استناد به این موضوع که صنعت هسته ایران به منظور حفظ بقای خود نیازمند منابع اورانیوم مقرون به صرفه می‌باشد؛ استخراج اورانیوم و REE ها به صورت همزمان صرفه اقتصادی لازم برای تولید هر دو محصول را به وجود خواهد آورد.

محققان فناوری‌های مختلفی را شامل روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی با تمرکز بر ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی توسعه داده اند، از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های رسوبی، کروماتوگرافی، استخراج با سیال فوق بحرانی، روش‌های الکتروشیمیایی، رزین‌های تبادل یونی، استخراج فاز جامد، کریستالیزاسیون جزء به جزء و استخراج با حلال یا جداسازی مایع - مایع اشاره نمود. یکی از چالش‌های عمده در بهره‌گیری از هر کدام از این روش‌ها برای جداسازی عناصر نادر خاکی وجود ناخالصی‌های همراه با آن‌ها است، که مهم ترین آن‌ها آهن است، با توجه به اینکه محلول حاوی عناصر نادر خاکی از فرآیند لیچینگ منابع ثانویه حاوی مقادیر قابل توجهی آهن است و حضور آهن باعث تشکیل فاز سوم (کرات) شده و با اشباع لیگاندهای فعال استخراج‌کننده منجر به کاهش راندمان در فرآیند استخراج حلالی می‌شود، روش‌های جداسازی ناخالصی‌ها از عناصر نادر خاکی از اهمیت بالایی برخوردار هستند که ترسیب هیدروکسیدی، ترسیب نمک سولفات‌ها مضاعف، ترسیب اگزالاتی و ترسیب کربناتی از جمله این روش‌ها مرسوم به منظور حذف ناخالصی‌ها می‌باشند .

یکی از روش‌های جداسازی عناصر نادر خاکی از ناخالصی‌های همراه آن، رسوب انتخابی این عناصر با استفاده از اسید اگزالیک است، در این راستا پژوهش‌های مختلفی نیز صورت گرفته است؛ زانگ^{۱۳۶} و هوناکر^{۱۳۷} در سال ۲۰۲۰ به جداسازی عناصر نادر خاکی به همراه تعدادی دیگر از عناصر با ارزش از لیچینگ‌های پسماند معدنی پرداختند، در این پژوهش از ۱/۲۷ مولار اسید اگزالیک برای رسوب انتخابی عناصر نادر خاکی استفاده شد و در pH برابر با ۱/۲ رسوب انتخابی عناصر نادر خاکی صورت

^{۱۳۵} لاتریت نوعی خاک حاوی مقدار زیادی آهن و آلومینیوم است که در مناطق گرم و مرطوب گرمسیری شکل می‌گیرد.

^{۱۳۶} Wencai Zhang

^{۱۳۷} Rick Honaker



گرفت که بازیابی بالای ۸۰ درصد را برای این عناصر به همراه داشته‌است [۵]، در مطالعه دیگری با نام رسوب انتخابی اگزالات‌ها یا کربنات‌های عناصر نادر خاکی با کیفیت بالا از محلول لیچ سولفوریک حاوی ناخالصی‌های، سیلوا گومز و همکارانش^{۱۳۸} شرایط مختلف جداسازی عناصر نادر خاکی مانند دما، نسبت وزنی عامل استخراج‌کننده به کل عناصر موجود در محلول و pH را به وسیله رسوب انتخابی با دو عامل اسید اگزالیکی و کربنات سدیم مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که اکسید عناصر نادر خاکی (REO) رسوب داده شده با اسید اگزالیکی دارای خلوص بسیار بالا (نزدیک به ۹۴ درصد وزنی - وزنی) و محتوای ناخالصی کم بودند. در مقابل، کربنات‌های نادر خاکی رسوب‌شده با کربنات سدیم محتوای REO کمتری (نزدیک به ۶۸ درصد وزنی - وزنی) داشتند و میزان ناخالصی‌های بیشتری در آن وجود داشت [۶]. در سال ۲۰۲۳ نیز پژوهش دیگری برای جداسازی عناصر نادر خاکی از زباله آهنرباهای دائمی انجام شد که پژوهشگران پارامترهای مانند pH، نوع تثبیت‌کننده و نسبت استوکیومتری اسید اگزالیکی به عناصر نادر خاکی را بررسی کردند؛ بازیافت خاک‌های کمیاب به شکل اگزالات با استفاده از مقادیر مختلف اسید اگزالیکی در رابطه با مقدار استوکیومتری آن مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از اسید اگزالیکی در مقادیر استوکیومتری منجر به رسوب حدود ۹۱ درصد از خاک‌های کمیاب موجود در محلول شد، در حالی که غلظت آهن و سایر عناصر (Co، Ni و B) عملاً تغییر نکرد. افزایش ۲۰٪ و ۴۰٪ اسید اگزالیکی بیشتر از مقدار استوکیومتری (۱۰۰٪) منجر به افزایش راندمان ترسیب در خاک‌های کمیاب به ۹۲ درصد و ۹۳ درصد شد [۷]. در ایران نیز تحقیقاتی در مورد جداسازی عناصر نادر خاکی با استفاده از اسید اگزالیکی صورت گرفته است به عنوان مثال علمدار میلانی و همکارانش از اسید اگزالیکی برای رسوب عناصر نادر استفاده کرده و در pH برابر با ۱ و غلظت ۱۰ درصد وزنی - حجمی، عناصر نادر خاکی را رسوب دادند [۸]. در سال ۱۳۹۸ نیز پژوهش درباره جداسازی عناصر نادر خاکی از زباله آهنرباهای دائمی صورت گرفت که در آن پارامتر pH برای جداسازی عناصر نادر خاکی از ناخالصی‌ها مورد بررسی قرار گرفت و بازیابی بالای ۹۰ درصدی حاصل شد [۹]، پارسی نیز در مقاله بازیابی ایتیریم و یورپیم از پودر مورد استفاده در لامپ‌های فلورسنت پارامترهای pH و میزان اسید اگزالیکی را مورد بررسی قرار داد [۱۰]. در این مطالعه، یک روش فرآوری انتخابی برای استخراج عناصر نادر خاکی از محلول لیچ کانسنگ آنومالی با محتوای بالای آهن و مقدار کم REE توسعه داده شده است. در این راستا، ترسیب انتخابی این عناصر با استفاده از اسید اگزالیکی از محلول لیچ آنومالی ۵ ساغند بررسی شده و تأثیر پارامترهای کلیدی، شامل غلظت اسید اگزالیکی و pH، مورد تحلیل و بهینه‌سازی قرار گرفته شده است.

۲- مواد و روش:

۲-۱- مواد:

در این مطالعه اگزالیکی اسید، اسید سولفوریک ۹۸ درصد و سدیم هیدروکسید تولید شرکت مرک مورد استفاده بوده است. همچنین محلول مادر مورد استفاده حاصل از لیچینگ اسیدی کانسنگ آنومالی ۵ ساغند بود که آنالیز عنصری این محلول در جدول ۱ آورده شده است.

^{۱۳۸} Silva Gomez et al



همانطور که مشاهده می‌شود این محلول شامل عناصر نادر سبک، سنگین و ناخالصی‌های پرتوزا و غیرپرتوزا است؛ که از میان عناصر نادر سبک سریم و لانتانیم دارای بیشترین غلظت، و از میان عناصر نادر سنگین ایتیم دارای بیشترین غلظت هستند. ناخالصی عمده در این محلول آهن است که دارای بیشترین غلظت از بین تمامی عناصر موجود در آن می‌باشد، همچنین این محلول شامل ناخالصی‌های پرتوزای اورانیوم و توریم است.

جدول ۱: آنالیز عنصری محلول خوراک.

غلظت	عنصر	غلظت	عنصر	غلظت	عنصر
ppm	ناخالصی‌ها	ppm	عناصر نادر سنگین	ppm	عناصر نادر سبک
۳/۲۶۰۱۷	Fe	۶/۱۵	Tb	۵/۸۹۹	Ce
۳/۱۲۶۹۷	Ti	۱۲۳	Dy	۹۲۸	La
۷۰۵۷	Al	۲/۳۲	Ho	۵/۶۸	Pr
۸/۴۰۷۹	Mg	۱۱۹	Er	۵/۱۷۱	Nd
۹/۹۲۱	Mn	۱/۲۱	Tm	۱/۳۸	Sm
۸۹۹	Cr	۵/۱۵۷	Yb	۸/۳	Eu
۳۳۴	U	۱/۲۵	Lu	۷۸	Gd
۲۰۰	Th	۷/۶۷۵	Y	۹/۱۱	Sc

۲-۲- آنالیز:

تنظیم و اندازه‌گیری pH محلول، با استفاده از دستگاه pH متر Mettler Toledo مدل ۲۸FE و با قلم الکتروود سری InLab Routine مدل ۴۳۸LE انجام شده‌است. کلیه آنالیزهای عنصری ارائه شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری نوری پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) و توسط دستگاه (ES-۷۳۰) Varian (انجام شده است).

۲-۳- ترسیب اگزالاتی عناصر نادر خاکی:

در فرآیند ترسیب انتخابی عناصر نادر خاکی با استفاده از محلول اگزالاتیک اسید، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول خوراک با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ درصد اگزالاتیک اسید در آب واکنش داده و در ادامه ضمن هم زدن با اضافه کردن محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار، pH محلول بر روی عدد مورد نظر تنظیم و میزان سود اضافه شده در محاسبات مرتبط با غلظت لحاظ شده‌است، در ادامه پس از تنظیم pH مقدار آن به صورت بر خط با اضافه کردن سولفوریک اسید ۹۸ درصد و سود ۱ مولار در تمام طول فرآیند برای هر آزمایش کنترل شده‌است، همچنین مدت زمان واکنش و دور همزن بر اساس نتایج بهینه منابع به ترتیب ۲ ساعت و ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شده و آزمایشات در دمای محیط انجام شده است.

واکنش کلی ترسیب عناصر نادر خاکی، توریم و اورانیوم با استفاده از اسید اگزالاتیک به صورت زیر است:





همان‌طور که مشاهده می‌شود در حالی که عناصر نادر خاکی و توریم در حالت اگزالاتی خود به شکل رسوب در خواهند آمد و از محیط قابل جدا شدن هستند، اگزالات اورانیم محلول باقی می‌ماند و از محیط جدا نمی‌شود. لازم به ذکر است غلظت‌های مورد بررسی اگزالیک اسید با توجه به اکی‌والان کل عناصر موجود در خوراک تعیین شده است، به این صورت که اکی‌والان گرم معادل کل عناصر موجود در خوراک (به حجم ۱۰ میلی لیتر) برابر ۲/۵ گرم اگزالیک اسید بود. برای بررسی تاثیر غلظت، نسبت‌های ۰/۶۶۷، ۱ و ۲ برابر اکی‌والان کل برای اگزالیک اسید در نظر گرفته شد. پس از اتمام زمان واکنش رسوب حاصل با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و سه مرتبه توسط آب مقطر سرد شست و شو داده شد تا ناخالصی‌های محلول آن حذف شوند.

۲-۴- تولید اکسید عناصر نادر خاکی:

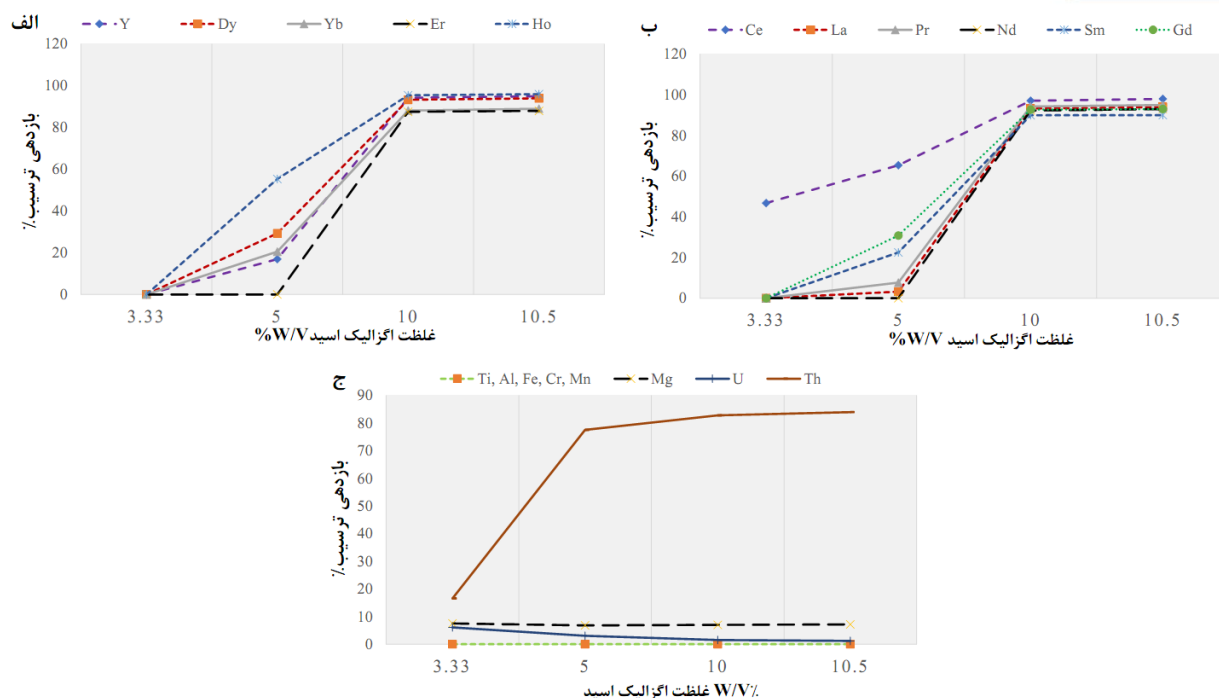
به منظور تشکیل اکسید عناصر نادر خاکی از اگزالات آن‌ها رسوب جدا شده در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس و به مدت یک ساعت کلسینه شد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- تاثیر پارامترهای مؤثر بر ترسیب اگزالاتی عناصر نادر خاکی:

۳-۱-۱- تاثیر غلظت اگزالیک اسید:

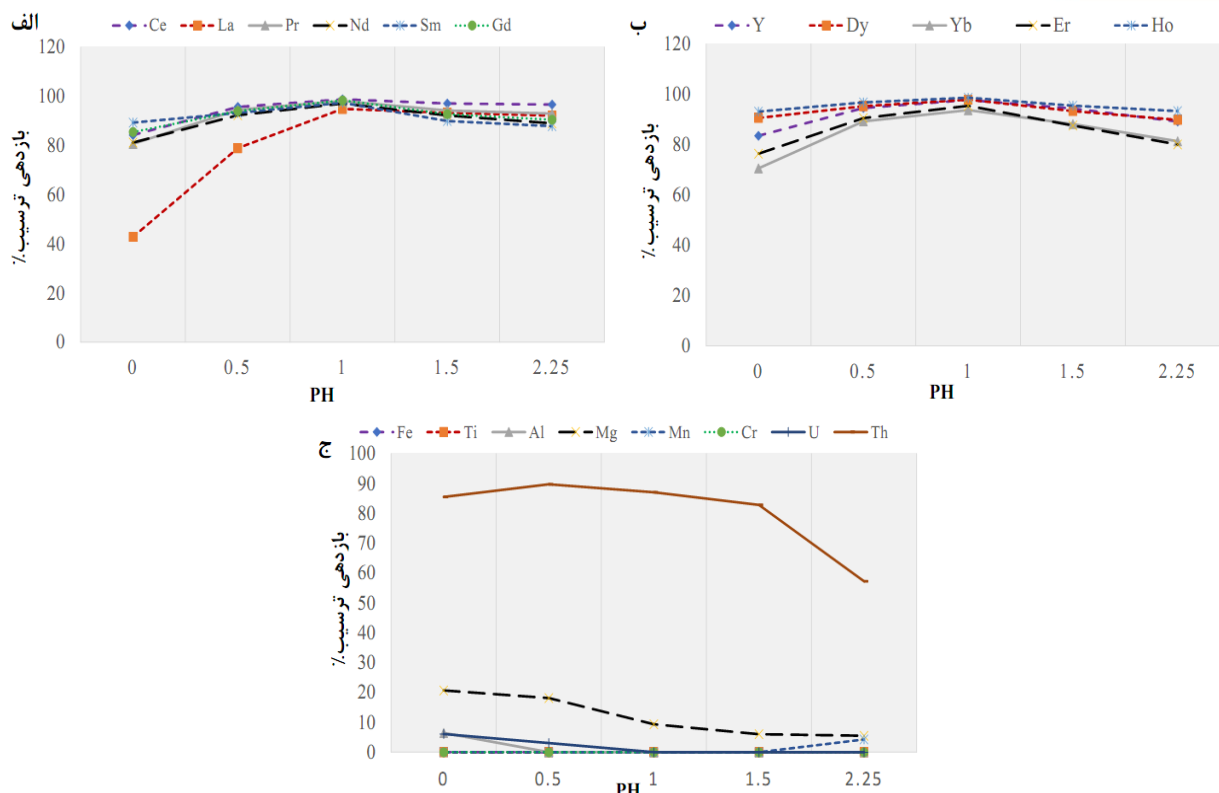
به منظور بررسی پارامترهای مورد مطالعه شامل غلظت اسید اگزالیک و pH، واکنش ترسیب در شرایط مختلف انجام شد و تغییرات غلظت گونه‌های مورد مطالعه در سه دسته عناصر نادر خاکی سبک، عناصر نادر خاکی سنگین و عناصر مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا ابتدا اثر غلظت اسید اگزالیک در pH ثابت ۱/۵ بررسی گردید (شکل ۱). لازم به ذکر است همان‌طوری که پیشتر اشاره شد غلظت‌های مختلف اگزالیک اسید بر اساس نسبت استوکیومتری مناسب برای واکنش با کل یون‌های موجود (شامل عناصر نادر و ناخالصی‌ها) در محلول انتخاب شده است.



شکل ۱: الف: بازدهی ترسیب عناصر نادر خاکی سبک بر حسب غلظت اگزالیک اسید ($\text{pH} = ۱.۵$). ب: بازدهی ترسیب عناصر نادر خاکی سنگین بر حسب غلظت اگزالیک اسید ($\text{pH} = ۱.۵$). ج: بازدهی ترسیب ناخالصی‌ها بر حسب غلظت اگزالیک اسید ($\text{pH} = ۱.۵$).

همانطور که مشاهده می‌شود که غلظت‌های کمتر از ۰/۶۷ برابر اکی‌والان کل عناصر (۳/۳۳٪ وزنی- حجمی) تاثیر چندانی در رسوبدهی عناصر نادر خاکی ندارند، درحالی که غلظت ۲ برابر اکی‌والان کل، یعنی غلظت ۱۰٪ وزنی- حجمی، بازدهی ترسیب مناسبی برای عناصر نادر خاکی سبک و سنگین مشاهده می‌شود. بنابراین غلظت بهینه برای اگزالیک اسید، غلظت ۲ برابر اکی‌والان کل (۱۰٪ وزنی- حجمی) انتخاب شد. لازم به ذکر است از آنجا که بازده ترسیب اگزالاتی ناخالصی‌هایی همچون آهن، آلومینیوم، تیتانیوم، کروم و منگنز نسبت به غلظت‌های مختلف اگزالیک اسید در pH ثابت ۵/۱ برابر با صفر است پس در شکل ۱ قسمت ج، هر ۴ عنصر در یک منحنی به نمایش گذاشته شده‌اند.

پس از تعیین غلظت بهینه اگزالیک اسید، آزمایش‌هایی در pH های ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۲۵ جهت تعیین pH بهینه محیط انجام شد؛ این آزمایش‌ها در دمای ثابت اتاق و غلظت ثابت ۱۰٪ وزنی- حجمی با نسبت اگزالیک اسید به خوراک ۱ به ۵ انجام شدند. شکل ۲ تاثیر غلظت اگزالیک اسید بر بازدهی ترسیب عناصر نادر را نشان می‌دهد.

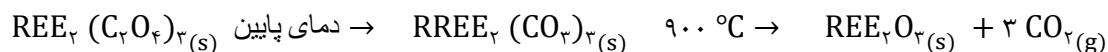


شکل ۲: الف: بازدهی ترسیب عناصر نادر خاکی سبک بر حسب pH محیط (غلظت ۱۰٪ وزنی - حجمی ثابت). ب: بازدهی ترسیب عناصر نادر خاکی سنگین بر حسب pH محیط (غلظت ۱۰٪ وزنی - حجمی ثابت). ج: بازدهی ترسیب ناخالصی‌ها بر حسب pH محیط (غلظت ۱۰٪ وزنی - حجمی ثابت).

بنابر اطلاعات به دست آمده از بهینه سازی pH مشاهده میشود که ترسیب انتخابی بهینه هر دو دسته از عناصر نادر خاکی سبک و سنگین در $pH=1$ صورت میگیرد. البته در این pH مقادیری هم از ناخالصی‌های مختلف به صورت هم رسوبی همراه با اگزالات عناصر نادر خاکی رسوب می‌دهند اما با توجه به این که حداکثر رسوبدهی عناصر نادر خاکی در این نقطه صورت می‌گیرد می‌توان این نقطه را به عنوان بهینه در نظر گرفت. همچنین روش ترسیب اگزالاتی یک تکنیک مؤثر برای جداسازی عناصر نادر خاکی از اورانیوم است، زیرا اسید اگزالیک به راحتی با یون‌های عناصر نادر خاکی تشکیل رسوب می‌دهد، در حالی که اورانیوم در محلول باقی می‌ماند. این تفاوت در حلالیت باعث می‌شود که بتوان اورانیوم را از عناصر نادر خاکی جدا کرد؛ در ادامه نیز می‌توان با استفاده از روش استخراج حلالی و با کمک استخراج‌کننده TOA در چند مرحله استخراج اورانیوم را با خلوص بالا و راندمان مناسب از محلول جدا نمود.

کیک حاصل از ترسیب اگزالاتی عناصر نادر خاکی در غلظت اگزالیک اسید ۱۰ درصد وزنی - حجمی و در $pH=1$ بعنوان نقطه بهینه جداسازی شد که اطلاعات آن در جدول ۲ قبل مشاهده است.

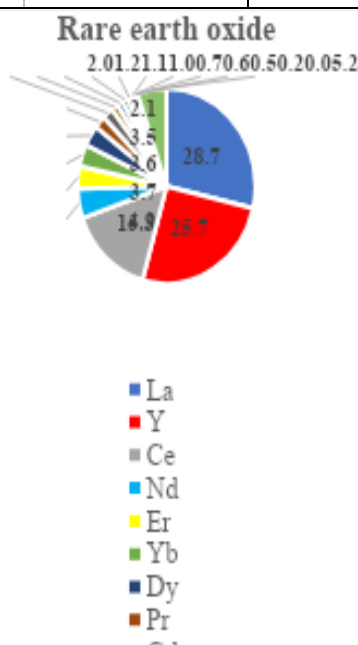
سپس کیک اگزالاتی به دست آمد در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱ ساعت قرار داده شد تا مخلوط اکسید عناصر نادر خاکی مطابق با معادله زیر به دست آمد.



شکل ۳ آنالیز عنصری اکسید عناصر نادر خاکی حاصل را نشان می‌دهد. در این محصول اکسیدی خلوص عناصر نادر خاکی تقریباً ۹۴ درصد می‌باشد و ۱/۲ درصد از اکسید را توریم تشکیل داده‌است همانطور که مشاهده می‌شود عناصر نادر خاکی با خلوص و انتخاب پذیری بالا از محلول مادر جدا شده‌اند.

جدول ۲- غلظت عناصر نادر خاکی و ناخالصی‌های همراه در کیک اگزالاتی.

غلظت	عنصر	غلظت	عنصر	غلظت	عنصر
ppm	ناخالصی‌ها	ppm	عناصر نادر سنگین	ppm	عناصر نادر سبک
۳۹۱	Fe	۹۴۵	Tb	۷۸۹۶۵	Ce
۴۹۷	Ti	۷۴۶۲	Dy	۸۱۶۱۸	La
۱۹۸	Al	۲۰۳۳	Ho	۴۰۸۴	Pr
۵	Mg	۷۴۴۵	Er	۱۰۷۸۹	Nd
۱	Mn	۱۳۵۸	Tm	۲۱۸۵	Sm
۱۱۰	Cr	۱۰۴۲۰	Yb	۱۸۸	Eu
۱۰۱	U	۱۵۵۰	Lu	۴۷۹۰	Gd
۲۴۸۷	Th	۶۱۰۳۴	Y	۴۴۰	Sc



شکل ۳- غلظت عناصر نادر خاکی و ناخالصی‌های همراه در اکسید به دست آمده از کیک اگزالاتی.

۴ - نتیجه‌گیری:



در این مطالعه جداسازی عناصر نادر خاکی موجود در محلول لیچ سولفوریکی کانسنگ آنومالی ساغند ۵ مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای غلظت اگزالیک اسید و pH به این منظور بهینه شد. مطابق با اطلاعات به دست آمده غلظت ۱۰ درصد حجمی - وزنی اگزالیک اسید، معادل با دو برابر مقدار استوکیومتری مورد نیاز برای ترسیب کل یون‌ها موجود، در $pH=1$ می‌تواند به صورت انتخابی و با راندمان بالا عناصر نادر خاکی را از محلول مادر که حاوی مقادیر بالایی از عناصر مزاحم مانند آهن می‌باشد جدا کند. محصول اکسیدی به دست آمده ناشی از تکلیس رسوب اگزالیکی، دارای مقادیر بالایی از عناصر نادر خاکی می‌باشد. اگرچه این رسوب همچنان حاوی مقادیری از ناخالصی‌های همراه است اما می‌تواند به عنوان یک کنسنتره با عیار ۹۴ درصد در صنعت خالص سازی و تولید عناصر نادر خاکی مورد استفاده قرار بگیرد.

۵ - مراجع:

۱. Gupta, C.K. and N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths*. International materials reviews, ۱۹۹۲. ۳۷(۱): p. ۱۹۷-۲۴۸.
۲. Zhang, J., B. Zhao, and B. Schreiner, *Separation hydrometallurgy of rare earth elements*. Vol. ۴۴۹. ۲۰۱۶: Springer.
۳. Aali, A.A., et al., *A Review of Mineralization of Rare Earth Elements in Iran*. Int. J. Sci. Eng. Appl, ۲۰۲۲. ۱۱: p. ۹۲-۹۹.
۴. معصومه خلیج, م. et al., جداسازی ناهنجاری های ژئوشیمیایی عناصر خاکی نادر با استفاده از مدل فرکتالی عیار- مساحت آنومالی ۵ ساغند (ایران مرکزی). علوم و فنون هسته ای, ۱۳۹۴. ۱۱۳-۱۲۶. (۷۱): p. ۱۴
۵. Zhang, W. and R. Honaker, *Process development for the recovery of rare earth elements and critical metals from an acid mine leachate*. Minerals Engineering, ۲۰۲۰. ۱۵۳: p. ۱۰۶۳۸۲.
۶. Silva, R.G., et al., Selective precipitation of high-quality rare earth oxalates or carbonates from a purified sulfuric liquor containing soluble impurities. Mining, metallurgy & exploration, ۲۰۱۹. ۳۶: p. ۹۶۷-۹۷۷.
۷. Klemettinen, A., et al., Recovery of Rare Earth Elements from the Leaching Solutions of Spent NdFeB Permanent Magnets by Selective Precipitation of Rare Earth Oxalates. Minerals, ۲۰۲۳. ۱۳(۷): p. ۸۴۶.
۸. میلانی, ع., فرحمند, and م. میانجی, بازیابی عناصر خاکی نادر از محلول فروشویی کنسانتره‌ی آپاتیت ایران مرکزی با استفاده از ترکیب دو روش رسوب‌گیری و استخراج با حلال. مجله علوم و فنون هسته‌ای, ۲۰۱۳. ۵۶-۶۶. (۲): p. ۳۴
۹. Shalbafi, M., R. Roumina, and R. Mahmudi, *The study of hot deformation behavior of an Mg-10Li-1Zn alloy by Arrhenius constitutive equations*. Metallurgical Engineering, ۲۰۱۶. ۱۹(۱): p. ۴-۱۲.
۱۰. پارسی, et al., بازیابی ایتیریم و یوروپیم از پودر مورد استفاده در لامپ های فلورسنت. نشریه مهندسی منابع معدنی, ۲۰۲۱. ۱۳۹-۱۵۳. (۲): p. ۶



بررسی تأثیر میزان بارگذاری پسماند با پرتوزایی سطح بالا در ماتریس شیشه بوروسیلیکات بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی (کد مقاله: ۱۵۰۴)

طباطبایی مرادی، هانیه^۱ - سپهریان، حمید^۲ - صمدفام، محمد^۱ - یداللهی، علی^۲

^۱ - دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی، گروه مهندسی هسته‌ای

^۲ - سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

تثبیت پسماندهای با پرتوزایی سطح بالا (HLW) در ماتریس شیشه بوروسیلیکات به علت انعطاف‌پذیری بالای این ماتریس در میزان بارگذاری پسماند و توانایی وارد نمودن بسیاری از انواع مختلف عناصر پرتوزا و حجم کوچک فرم پسماند حاصل بیش از سایر فرآیندهای تثبیت در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش تأثیر میزان بارگذاری پسماند با پرتوزایی سطح بالا (۳۰-۱۵ درصد وزنی) در ماتریس شیشه بوروسیلیکات بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی مورد مطالعه قرار گرفته است. براساس بررسی‌های انجام گرفته با افزایش دما و میزان بارگذاری پسماند، دانسیته و فاکتور کاهش حجم پسماند افزایش پیدا می‌کند. بررسی‌ها نشان داد فرم پسماند حاوی ۳۰ درصد وزنی پسماند شبیه‌سازی غیرپرتوزا و ۷۰ درصد وزنی فریت شیشه بوروسیلیکات تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بیشترین دانسیته و فاکتور کاهش حجم به ترتیب برابر با ۲/۷۸۹ گرم بر سانتی متر مکعب و ۸۸/۰۴۷٪ را فراهم می‌کند.

کلمات کلیدی: تثبیت؛ پسماند با پرتوزایی سطح بالا؛ شیشه بوروسیلیکات؛ دانسیته؛ فاکتور کاهش حجم.

Investigating the effect of high-level radioactive waste loading in borosilicate glass matrix on the density and volume reduction ratio of the final wasteform

Tabatabaee Moradi, Haniyeh^۱, Sepehrian, Hamid^۲, Samadfam, Mohammad^۱,
Yadollahi, Ali^{۲*}

^۱ - Sharif University of Technology, Department of Energy Engineering, Faculty of Nuclear Engineering

^۲ - Atomic Energy Organization, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract:

The immobilization of high-level radioactive waste (HLW) in a borosilicate glass matrix has attracted more attention than other immobilization processes worldwide due to the high flexibility of this matrix in the amount of waste loading and the ability to introduce many different types of radioactive elements and the small volume of the resulting wasteform. In this study, the effect of high-level radioactive waste loading (۳۰-۱۵ wt%) in borosilicate glass matrix on the density and volume reduction factor of the final wasteform has been studied. According to the obtained results, with increasing temperature and waste loading, the density and volume reduction factor of the glass wasteform increase. Investigations showed that the wasteform containing ۳۰ wt% of non-radioactive surrogate waste and ۷۰ wt% of borosilicate

glass prepared at a temperature of 1200°C provides the maximum density and volume reduction factor of 2.789 g/cm^3 and 88.04% , respectively.

Key words: Immobilization; HLW; Borosilicate Glass; Density; Volume Reduction Factor.



۱- مقدمه:

با تداوم استفاده از انرژی هسته‌ای به عنوان یک منبع انرژی مفید، مدیریت پسماندهای ناشی از آن به ویژه پسماندهای پرتوزایی سطح بالا (HLW) همواره یک معضل اساسی و مورد توجه خواهد بود چرا که نباید نسل‌های آینده را از منافع ارزشمند این انرژی محروم کرد. از اینرو باید برنامه‌ریزی مناسب جهت مدیریت این پسماندهای پرتوزا به منظور کاهش حجم نهایی پسماند تثبیت شده انجام پذیرد. تثبیت پسماندهای پرتوزا در ماتریس شیشه به دلیل انعطاف‌پذیری بالا، محبوس کردن تعداد زیادی از عناصر، پایداری بالای فرم پسماند در برابر خوردگی و تابش‌های یونیزان و حجم کم فرم پسماند نهایی یکی از گزینه‌های مهم بی‌تحرك‌سازی پسماندهای هسته‌ای قبل از دفع می‌باشد. این فناوری در حال حاضر به بلوغ خود رسیده است و برای تثبیت پسماندهای پرتوزا در کشورهای فرانسه، آلمان، بلژیک، روسیه، انگلستان، ژاپن و ایالات متحده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱].

شیشه‌های بوروسیلیکاتی به عنوان اولین ماده انتخابی در سرتاسر جهان به منظور تثبیت پسماندهای هسته‌ای شناخته شده‌اند و در حال حاضر تنها مرجع واجد شرایط فرم پسماند با پرتوزایی بالا محسوب می‌شوند [۲، ۳]. فرآیند شیشه‌ای کردن میزان پسماند برای حمل و نقل و انبارش و دفع نهایی را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. متوسط فاکتورهای کاهش K_w برای پسماند پرتوزای آبی شیشه شده، در حد 10^4 - 10^5 است که برای تدارک انبارش ایمن درازمدت پسماند با پرتوزایی سطح بالا در تأسیسات روزمینی و علاوه بر آن برای حمل و نقل و دفع نهایی، کافی است. هرچند که شیشه‌ای کردن یک فناوری پیچیده است، با این حال به علت مقادیر فاکتور کاهش حجم بالا و قابلیت‌های نگهداری بسیار عالی فرم پسماند، قابل رقابت است [۴].

تأسیسات تجاری تثبیت در شیشه برای تثبیت پسماندهای حاصل از بازآوری در سیلفیلد^{۱۳۹} در انگلستان و مارکول^{۱۴۰} و لاهاز^{۱۴۱} در فرانسه فعالیت می‌کنند. این تأسیسات بر پایه فرآیند AVM^{۱۴۲} بوده که در آغاز در فرانسه توسعه داده شده است. روش دیگری که در آن شیشه با استفاده از ذوب‌کن سرامیک^{۱۴۳} ایجاد می‌شود در آغاز در آلمان توسعه داده شد. ذوب‌کن‌های سرامیک تا اوایل دهه ۱۹۹۰ در بلژیک استفاده شدند. در ایالات متحده تثبیت در شیشه برای تثبیت پسماندهای دفاعی HLW در تأسیسات رودخانه ساوانا^{۱۴۴} و سایر تأسیسات پسماند دفاعی (نظیر هانفورد^{۱۴۵}) در حال فعالیت هستند. فرآیند شیشه‌ای کردن علاوه بر پسماندهای هسته‌ای با پرتوزایی بالا برای پسماندهای با پرتوزایی سطح پایین و متوسط نیز استفاده می‌شود [۱].

هدف از انجام این پژوهش، بررسی تاثیر میزان بارگذاری پسماند با پرتوزایی سطح بالا در ماتریس شیشه بوروسیلیکات بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی است. برای این منظور فرم‌های پسماند با بارگذاری ۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی پسماند شبیه‌سازی شده در دمای مختلف ۱۱۵۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تهیه و دانسیته و فاکتور کاهش حجم نهایی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش کار:

در این پژوهش تهیه فرم‌های پسماند شیشه‌ای با استفاده از پسماند شبیه‌سازی غیرپرتوزا مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب پسماند شبیه‌سازی شده غیرپرتوزای مور استفاده در جدول (۱) ارائه شده است. ترکیب فریت شیشه بوروسیلیکات مورد استفاده در آزمایش‌ها در جدول (۲) ذکر شده است. در تهیه هر فرم پسماند شیشه‌ای، با توجه به ترکیب درصد مربوطه، ابتدا مخلوط

^{۱۳۹} Sellafield

^{۱۴۰} Marcoule

^{۱۴۱} La Hague

^{۱۴۲} Atelier de vitrification de Marcoule

^{۱۴۳} Ceramic melter

^{۱۴۴} Savannah River

^{۱۴۵} Hanford



همگنی از فریت شیشه بوروسیلیکات و پسماند شبیه‌سازی شده آماده و درون بوتله آلومینا ریخته شد و سپس به کوره ذوب منتقل گردید. دمای کوره با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه افزایش یافت تا به دمای نهایی رسیده و برای زمان ۲ ساعت در آن دما باقی ماند. سپس مذاب از کوره ذوب خارج شده و در کوره آنیل پیش‌گرم‌شده در دمای 550°C قرار داده شد تا شیشه حاصل شده، فرآیند عملیات حرارتی را به آرامی طی کند.

جدول ۱. ترکیب درصد اکسیدی پسماند HLLW شبیه‌سازی شده غیرپرتوزا

مقدار (درصد) د وزنی	اجزای پسماند HLW	مقدار (درصد) وزنی	اجزای پسماند HLW	مقدار (درصد) وزنی	اجزای پسماند HLW	مقدار (درصد) وزنی	اجزای پسماند HLW
۰٫۱۵	Ag ₂ O	۱٫۷۵	MnO ₂	۲۰	Na ₂ O	۱٫۱	SeO ₂
۱۴	Fe ₂ O ₃	۸٫۵	MoO ₃	۳	BaO	۵٫۳۵	Cs ₂ O
۲	NiO	۰٫۲۰	CdO	۶	Ce ₂ O ₃	۱٫۷	SrO
۲٫۵	Cr ₂ O ₃	۰٫۲۰	SnO ₂	۲٫۵	Pr ₂ O ₃	۱	Y ₂ O ₃
۴٫۷۵	La ₂ O ₃	۱٫۳	P ₂ O ₅	۱۲	Nd ₂ O ₃	۱۲	ZrO ₂

جدول ۲. ترکیب درصد فریت شیشه بوروسیلیکات

مقدار (درصد وزنی)	اجزای شیشه بوروسیلیکات
۶٫۲	Al ₂ O ₃
۱۷٫۹	B ₂ O ₃
۵٫۲	CaO
۲٫۵	Li ₂ O
۷	Na ₂ O
۵۸	SiO ₂
۳٫۲	ZnO

در ابتدا دانسیته‌ی همه نمونه‌ها با تجهیز اندازه‌گیری چگالی تعیین شد. مبنای اندازه‌گیری چگالی بر اساس تعیین وزن و حجم نمونه استوار است. برای تعیین وزن نمونه‌ها از یک ترازوی تجزیه‌ای و برای تعیین حجم از روش غوطه‌وری نمونه‌ها در یک مایع استفاده شد. در روش غوطه‌وری، نمونه در یک مایع (معمولاً آب) غوطه‌وری شده و باتوجه به قانون ارشمیدس یا نیروی شناوری، حجم نمونه تعیین می‌شود. این دستگاه چگالی‌سنج به دو سبد مجهز شده است. یک سبد برای اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها در حالت خشک (سبد خشک) و دیگری برای اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری در سیال (سبد مرطوب) که معمولاً آب است. در دستگاه‌های امروزی، داده‌های حاصل از اندازه‌گیری توسط این دستگاه (شامل وزن نمونه در حالت خشک و وزن نمونه در حالت غوطه‌وری) به یک کامپیوتر منتقل شده و میزان چگالی نمونه‌ها بر اساس رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$\rho = \frac{(\rho_a \times W_w - \rho_l \times W_d)}{(W_w - W_d)} \quad (1)$$



که در این رابطه، ρ_a چگالی هوا، ρ_a چگالی سیال مورد استفاده، W_d وزن نمونه در هوا (اندازه‌گیری شده در سبب خشک) و W_w وزن نمونه در حالت غوطه‌وری (اندازه‌گیری شده در سبب تر) می‌باشد.
با اندازه‌گیری دانسیته‌ی نمونه‌ها حجم فرم پسماند بعد از تثبیت به دست خواهد آمد. حجم اولیه پسماند با فرض غلظت 100 g/L پسماند مایع HLW تخمین زده می‌شود. با دانستن حجم پسماند قبل و بعد از تثبیت می‌توان فاکتور کاهش حجم (VRF) را بر اساس رابطه‌ی (۲) محاسبه نمود [۱].

$$VRF = \frac{(V_i - V_f)}{V_i} \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه، V_i حجم اولیه پسماند و V_f حجم فرم پسماند نهایی است.

۳- نتایج:

۳-۱- بررسی اثر دمای فرآیند تثبیت بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی

در جدول ۳ اثر دمای فرآیند تثبیت در شیشه بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی در بارگذاری ثابت (۲۲/۵ درصد وزنی پسماند) ارائه شده است.

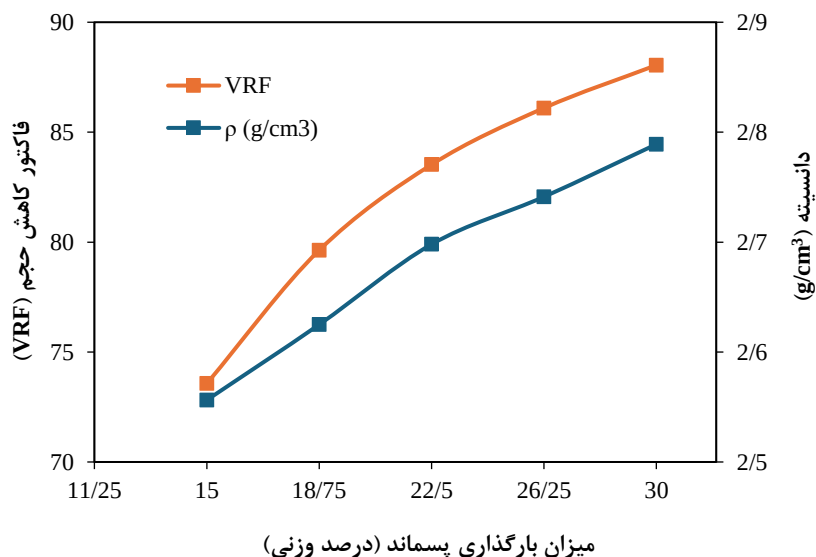
جدول ۳. اثر دمای فرآیند تثبیت در شیشه بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی					
شماره آزمایش	دما (C)	پسماند (%)	فریت (%)	دانسیته (g/cm^3)	VRF
۱	۱۱۵۰	۲۲/۵	۷۷/۵	۲/۶۷۷	۸۳/۴۰۱
۲	۱۱۷۵	۲۲/۵	۷۷/۵	۲/۶۸۴	۸۳/۴۴۵
۳	۱۲۰۰	۲۲/۵	۷۷/۵	۲/۶۹۸	۸۳/۵۲۶
۴	۱۲۵۰	۲۲/۵	۷۷/۵	۲/۷۰۹	۸۳/۵۹۸

نتایج ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که دانسیته‌های اندازه‌گیری شده برای فرم‌های پسماند شیشه‌ای در محدوده‌ی مجاز ۳-۲/۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب است [۵]. دانسیته فرم پسماند شیشه‌ای در این محدوده نشان‌دهنده‌ی این است که مخلوط شیشه‌ی خشک در مرحله‌ی آماده‌سازی نمونه یکنواخت بوده و توزیع اجزای تشکیل دهنده‌ی شیشه در مذاب به‌صورت همگن می‌باشد.

همان‌طور که از مقادیر دانسیته فرم‌های پسماند شیشه‌ای مشخص است تغییرات دانسیته با دمای ذوب ارتباط مستقیمی دارد و با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. طبق نتایج مشاهده می‌شود که در یک بارگذاری ثابت پسماند، فاکتور کاهش حجم با افزایش دما اندکی افزایش می‌یابد که این امر مرتبط با افزایش دانسیته فرم پسماند نهایی با افزایش دما است. باتوجه‌به این که غلظت پسماند مایع قبل از تثبیت ۱۰۰ گرم بر لیتر است، اعداد به‌دست‌آمده برای کاهش حجم اعداد قابل قبولی هستند. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان داد که افزایش دمای ذوب شرایط بهتری برای تشکیل فرم پسماند شیشه‌ای ایجاد می‌کند ولی بررسی منابع حاکی از این بود که با افزایش دما، فراریت سزیم افزایش می‌یابد. بنابراین باید شرایط بهینه برای تثبیت پسماند به نحوی انتخاب گردد که بیشترین میزان بارگذاری پسماند در پایین‌ترین دمای ذوب فراهم شود. بنابراین به منظور کاهش فراریت عناصر طی فرآیند تثبیت، دمای 1200°C برای انجام ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.



۳-۲- بررسی اثر میزان بارگذاری پسماند بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی
شکل ۱ تاثیر میزان بارگذاری پسماند بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی در دمای ذوب ثابت (1200°C) را نشان می‌دهد.



شکل (۱) اثر میزان بارگذاری پسماند بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی در دمای ذوب 1200°C

همان‌طور که در شکل ۱ می‌توان مشاهده کرد در یک دمای ثابت، افزایش بارگذاری پسماند سبب افزایش دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده بیشترین فاکتور کاهش حجم $88/05$ در بارگذاری 30 درصد وزنی پسماند و دمای ذوب 1200°C حاصل شد.

۴- بحث و نتیجه‌گیری:

تثبیت پسماندهای هسته‌ای با پرتوزایی سطح بالا (HLW) به روش شیشه درآمیزی فرایند کاملاً شناخته‌شده‌ای است که به صورت گسترده در طی ۴۰ سال اخیر در کشورهای مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. شیشه‌های بوروسیلیکاتی به‌عنوان اولین ماده انتخابی در سرتاسر جهان به‌منظور تثبیت پسماندهای هسته‌ای شناخته شده‌اند و در حال حاضر تنها مرجع واجد شرایط فرم پسماند با پرتوزایی بالا محسوب می‌شوند. در این پروژه تثبیت ترکیب شبیه‌سازی شده غیرپرتوزای پسماند HLW در ماتریس شیشه‌ی بوروسیلیکات انجام گرفت و تاثیر میزان بارگذاری پسماند و دمای ذوب بر دانسیته و فاکتور کاهش حجم فرم پسماند نهایی مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی‌های انجام شده نشان داد که دانسیته‌ی همه‌ی فرم‌های پسماند تهیه شده در محدوده‌ی $(2/5-3)$ گرم بر سانتی مترمکعب بوده و با استفاده از آن فاکتور کاهش حجم فرم‌های پسماند در محدوده‌ی $(73-88)$ درصد به دست آمد. بررسی‌های انجام‌شده نشان داد که با افزایش دمای ذوب و میزان بارگذاری پسماند، دانسیته و فاکتور کاهش حجم پسماند افزایش پیدا کرده و بیشترین دانسیته $(2/889)$ گرم بر سانتی مترمکعب و فاکتور کاهش حجم $(88/047)$ در فرم پسماند حاوی 30 درصد وزنی پسماند و 70 درصد وزنی فریت شیشه بوروسیلیکات تهیه شده در دمای 1200°C بدست آمد.

[۱] Ojovan M, Lee W, Kalmykov S. (۲۰۱۹). An introduction to nuclear waste immobilization: Elsevier.

[۲] Plodinec M. (۲۰۰۰). Borosilicate glasses for nuclear waste immobilization. Glass Technology, ۴۱, ۱۸۶-۱۹۲.

[۳] Ojovan M. (۲۰۱۱). Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies. woodhead publishing, ۱۳۶-۱۵۶.

[۴] IAEA. (۱۹۹۲). Design and operation of high-level vitrification and storage facilities. TRS- ۳۳۹, IAEA, Vienna.

[۵] Donald I, Metcalfe B, Taylor R. (۱۹۹۷). The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. Journal of materials science, ۳۲(۲۲), ۵۸۵۱-۵۸۸۷.



بررسی تاثیر شدت ضربه و دبی فاز پراکنده روی هلد آپ در یک ستون استخراج ضربه ای عمودی از نوع سینی دار با روش غشای مایع امولسیوني در شرایط بدون انتقال جرم (کد مقاله : ۱۵۰۹)

حیدری، معصومه^۱ - سید جابر، صفدری^۱ - صمدفام، محمد^۲ -

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی، گروه مهندسی هسته ای

سازمان انرژی اتمی ، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای

چکیده:

تاثیر تغییرات شدت ضربه و دبی فاز پراکنده روی موجودی فاز پراکنده در یک ستون استخراج ضربه‌ای عمودی از نوع سینی دار در شرایط بدون انتقال جرم با استفاده از روش غشای مایع امولسیوني بررسی شد. روش‌های متداول استخراج شامل سه مرحله استخراج، شستشو و تهی‌سازی بود که روش غشای مایع امولسیوني این سه مرحله را به یک مرحله تقلیل داده است. طی این سه مرحله، در مرحله اول جزء مطلوب وارد فاز حلال شده و طی دو مرحله بعدی وارد فاز آبی خواهد شد. هدف این پروژه امکان‌سنجی استخراج اورانیوم با روش غشای مایع امولسیوني در ستون‌های استخراج ضربه‌ای عمودی سینی‌دار می‌باشد. فاز پراکنده، امولسیوني متشکل از ۹۶٪ تری‌بوتیل فسفات و نفت بی‌بو و ۴٪ اسپن ۸۰ و اسیدنیتریک ۱ مولار بوده و فاز پیوسته، آب می‌باشد. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد با افزایش شدت ضربه و دبی فاز پراکنده، میزان موجودی فاز پراکنده روند افزایشی دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که تاثیر افزایش دبی فاز پراکنده بر روی موجودی فاز پراکنده بیشتر از تاثیر افزایش شدت ضربه روی موجودی فاز پراکنده می‌باشد.

کلمات کلیدی: ستون استخراج ضربه‌ای-غشای مایع امولسیوني-موجودی فاز پراکنده

Investigation the effect of pulse and dispersed phase velocity on dispersed phase holdup in a vertical pulse sieve-plate extraction column using emulsion liquid membrane without mass transfer

Heidari, Masoome^{۱*}, samadfam, Mohammad^۱, safdari, Jaber^۲

^۱- Sharif University of Technology, nuclear Energy Engineering

^۲- Nuclear Fuel Cycle Research School , Nuclear Science and Technology Research Institute

Abstract:

This study examines the effects of pulse velocity and dispersed phase flow rate on the hold up of the dispersed phase in a vertical pulse-sieve plate column using the emulsion liquid membrane method. This method simplifies conventional extraction processes by combining extraction, scrubbing, and stripping into a single stage. The aim is to evaluate the feasibility of uranium extraction with this method. The dispersed phase consists of ۹۶٪ tributyl phosphate, odorless kerosene, ۴٪ Span ۸۰, and ۱ molar nitric acid. Results show that increasing both pulse velocity and flow rate enhances the hold up of the dispersed phase, with flow rate having a greater effect.

Key words: extraction column-emulsion liquid membrane-dispersed phase hold up



۱- مقدمه:

یکی از پارامترهای هیدرودینامیکی در ستون‌های استخراج ضربه‌ای^{۱۴۶}، موجودی فاز پراکنده^{۱۴۷} می‌باشد که به صورت نسبت حجم فاز پراکنده به حجم کل تعریف می‌شود.

$$\varphi = \frac{Vd}{Vd + Vc} \quad (۱)$$

Vd = حجم فاز پراکنده

Vc = حجم فاز پیوسته

این پارامتر در طراحی ستون‌های استخراج ضربه‌ای ضروری بوده و در تعیین قطر و سطح مقطع ستون‌ها کاربرد دارد. موجودی فاز پراکنده با تغییر در پارامترهای هیدرودینامیکی از قبیل شدت ضربه، دبی فازهای پیوسته و پراکنده و تغییر در مشخصات فیزیکی مواد تغییر می‌کند [۱]

۲-۱- روش‌های اندازه‌گیری موجودی فاز پراکنده

۲-۱-۱ روش توقف عملیات^{۱۴۸}: در این روش پس از ثابت شدن موقعیت فصل مشترک در شرایط پایا، همزمان تمام ورودی‌ها و خروجی‌ها را قطع نموده و شدت ضربان را در کمترین میزان قرار می‌دهیم تا مواد بین سینی‌ها نماند. فرصت می‌دهیم تا فاز پراکنده تا حد امکان از بین سینی‌ها عبور کند و به ته نشینی بالایی برسد و تغییرات ارتفاع فاز آلی را اندازه‌گیری می‌کنیم. [۲]

۲-۱-۲ روش تخلیه یا نمونه‌گیری موضعی: در این روش موجودی فاز پراکنده با تخلیه توسط شیرهای نمونه‌گیر اندازه‌گیری می‌شود که موجودی فاز پراکنده‌ی موضعی را نشان می‌دهد. پس از هر نمونه‌گیری، ستون باید به حالت پایا برسد.

۲-۱-۳ روش اختلاف فشار: در این روش با استفاده از رابطه ۲ موجودی فاز پراکنده، محاسبه می‌شود.

$$\varphi = \frac{\Delta l - \Delta l'}{H} \quad (۲)$$

Δl : افت فشار ژئواستاتیکی زمانی که هر دو فاز جریان دارند.

$\Delta l'$: افت فشار ژئواستاتیکی زمانی که فقط فاز پیوسته جریان دارد.

۲-۱-۴ روش اولتراسونیک: این روش بر اساس اندازه‌گیری سرعت صوت درون مخلوط دو فاز می‌باشد که بر مبنای یک رابطه‌ی خطی بین سرعت صوت در فاز پراکنده و پیوسته، موجودی فاز پراکنده را اندازه‌گیری می‌کند. [۳]

خوشگو و همکاران [۴] در یک ستون ضربه‌ای عمودی از نوع پرشده تاثیر پارامترهای عملیاتی روی موجودی فاز پراکنده را با روش غشای مایع امولسیون^{۱۴۹} بررسی نموده و نتیجه گرفتند که با افزایش هر یک از پارامترهای عملیاتی موجودی فاز پراکنده افزایش می‌یابد. محمدی و همکاران [۱] موجودی فاز پراکنده در یک ستون افقی عمودی برای سه سیستم مختلف تولوئن/آب، بوتیل استات/آب و n-بوتانول/آب بررسی نمودند. برای هر سه سیستم با افزایش دبی فاز پراکنده، موجودی فاز پراکنده افزایش یافته و با افزایش شدت ضربه با توجه به رژیم جریان، موجودی فاز پراکنده ابتدا کاهش و سپس با تغییر رژیم به پراکندگی روند افزایشی به خود می‌گیرد. نیتین^{۱۵۰} و همکاران [۵] در یک ستون استخراج ضربه ای عمودی برای سیستم آب/کروزن موجودی فاز پراکنده را اندازه‌گیری نمودند که افزایش شدت ضربه و دبی فاز پراکنده، باعث افزایش هلد آپ می‌شود.

^{۱۴۶} Pulse column

^{۱۴۷} Hold up

^{۱۴۸} Shut down

^{۱۴۹} Emulsion liquid membrane

^{۱۵۰} Nitin



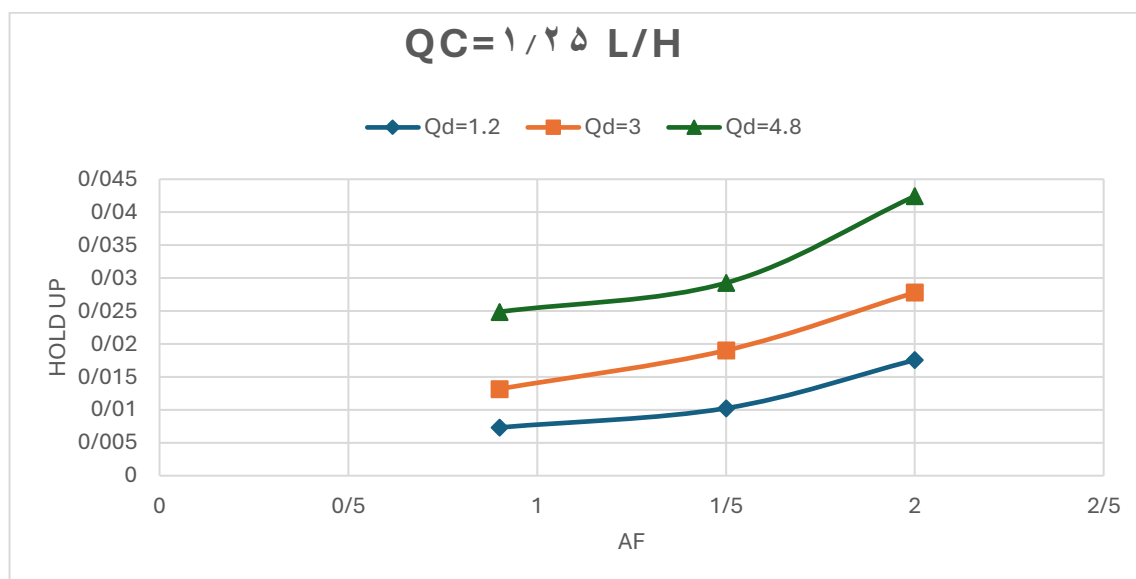
۲- روش کار:

با استفاده از یک ستون استخراج ضربه ای عمودی از نوع سینی دار با طول و قطر به ترتیب ۱۴۴cm و ۶.۲cm و سیستم شیمیایی آب / امولسیون موجودی فاز پراکنده در شرایط عملیاتی مختلف اندازه گیری شد. امولسیون متشکل از فاز آلی (۹۶٪ TBP - Kerosene و ۴ درصد اسپن ۸۰) و فاز آبی اسید نیتریک ۱ مولار می‌باشد. اندازه‌گیری موجودی فاز پراکنده به روش توقف عملیات به علت دقت بالای این روش انجام گرفت. پس از تنظیم شدت ضربه و دبی‌های مورد نظر، ستون را در حالت پایا تنظیم می‌کنیم و ارتفاع فاز آلی در ته نشین‌کننده بالایی را می‌خوانیم. پس از گذشت زمان اقامت، تمامی ورودی و خروجی‌ها را متوقف نموده و پالس را در کمترین مقدار خود تنظیم می‌نماییم و اجازه می‌دهیم تا تمامی مواد آلی از لایه‌لای سینی‌ها خارج شده و به ته نشینی بالایی برسند. حال تغییرات ارتفاع را ثبت می‌کنیم. موجودی فاز پراکنده طبق رابطه ۳ قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

$$(۳) \quad \text{مقدار اندازه‌گیری شده} = \frac{\text{حجم یک سانتی‌متر از ته‌نشینی بالایی}}{\text{حجم قسمت فعال ستون}} \times \text{موجودی فاز پراکنده}$$

۳- نتایج

با رسم منحنی تغییرات موجودی فاز پراکنده بر حسب شدت ضربه در دبی فاز پیوسته و پراکنده ثابت شکل ۱ بدست می‌آید.



شکل ۱- تاثیر شدت ضربه و دبی فاز پراکنده بر موجودی فاز پراکنده

به علت انجام آزمایشات در زیر نقاط طغیان، با پایین بودن دبی‌ها اطمینان بیشتری از عدم وقوع طغیان حاصل می‌گردد. دبی‌های گزارش شده، با استفاده از کالیبراسیون پمپ‌ها اندازه‌گیری شده است. در دبی فاز پیوسته ثابت، با تغییر در شدت ضربه و دبی فاز پراکنده و افزایش آن‌ها، مقدار موجودی امولسیون به عنوان فاز آلی در ستون و در نتیجه هلدآپ افزایش می‌یابد.

۴- بحث و نتیجه گیری:

با توجه نتایج مشاهده شده در شکل ۱ موجودی فاز پراکنده با افزایش شدت ضربه و افزایش دبی فاز پراکنده افزایش می‌یابد. تاثیر افزایش دبی فاز پراکنده بیشتر از افزایش شدت ضربه روی موجودی فاز پراکنده می‌باشد. با افزایش دبی فاز پراکنده، میزان ورودی فاز پراکنده به ستون توسط پمپ و تعداد قطرات فاز پراکنده موجود در بین هر دو سینی و یا کل ستون افزایش یافته و در مجموع می‌توان گفت موجودی فاز پراکنده افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش شدت ضربه قطرات ریزتر شده و همین سبب افزایش زمان اقامت آن‌ها و تجمع فاز پراکنده در ستون خواهد شد. در نتیجه‌ی افزایش تجمع، هلدآپ افزایش می‌یابد.

۵- مراجع

[۱] E Mohammadi, [J Towfighi](#), [J Safdari](#), MH Mallah "International Journal of Industrial Chemistry", ۲۰۱۹

[۲] سیدجابر صفدری ۱*، علیرضا کشتکار، محمد قنادی مراغه، حسین بهمنیار، داریوش باستانی "مقایسه روشهای تجربی

اندازه گیری هلدآپ در ستون های استخراج کننده ضربه ای"

[۳] Wolfgang Pietzsch , Eckhart Blass , A new method for the prediction of liquid pulsed sieve-tray extractors, Chem.Eng Technol. ۱۰ (۱۹۸۷)

[۴] Fateme Khoshghu-Fatme-sary , Abbas Rashidi , jaber Safdari Maliheh Raji

" Experimental investigation of emulsion phase holdup in uranium extraction with emulsion liquid membrane technique by a pulsed packed extraction column" (۲۰۲۰)

[۵] Nitin Somkuwar , Nitin Kolhe & Virendra Rathod " Hydrodynamics of a Pulsed Sieve Plate Extraction Column" (۲۰۱۴)



بررسی پایداری شیمیایی پسماند با پرتوزایی سطح بالای تثبیت شده در ماتریس شیشه

بوروسیلیکات با استفاده از آزمون فروشویی PCT (کد مقاله: ۱۵۱۲)

طباطبایی مرادی، هانیه^۱ - سپهریان، حمید^۲ - صمدفام، محمد^۱ - یداللهی، علی^۲

^۱ - دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی، گروه مهندسی هسته‌ای

^۲ - سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

انحلال پذیری بالای پسماندهای با پرتوزایی سطح بالا (HLW) در شیشه بوروسیلیکات، دمای قابل کنترل ایجاد این نوع شیشه و قابلیت فروشویی پایین آن در محیط‌های پسماندگاه، شیشه بوروسیلیکات را به عنوان یک میزبان مناسب برای تثبیت پسماندهای HLW معرفی کرده است. مقاومت شیمیایی بالای شیشه این امکان را به آن می‌دهد که در محیط‌های خورنده برای هزاران و حتی میلیون‌ها سال پایدار بماند. در این مقاله پایداری شیمیایی فرم پسماند شیشه‌ای حاوی پسماند با پرتوزایی سطح بالا توسط آزمون فروشویی استاندارد MCC^۳ (PCT) برای عناصر سزیم، سیلیسیم و بور مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که ترکیب شیشه‌ای حاوی ۲۶/۲۵ درصد وزنی پسماند و ۷۳/۷۵ درصد وزنی فریت شیشه بوروسیلیکات تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بهترین شرایط برای تثبیت پسماند را فراهم آورده و فروشویی نرمالیزه شده عناصر سزیم، سیلیسیم و بور به ترتیب در حدود $۲/۲۳ \times 10^{-3}$ ، $۳/۴۳ \times 10^{-3}$ ، $۹/۷۸ \times 10^{-3}$ گرم بر مترمربع بر روز بدست آمد.

کلمات کلیدی: تثبیت؛ پسماند با پرتوزایی سطح بالا؛ شیشه بوروسیلیکات؛ پایداری شیمیایی، آزمون فروشویی.

Exploring the chemical durability of high-level radioactive waste immobilized in a borosilicate glass matrix thorough using PCT method

Tabatabaee Moradi, Haniyeh^۱, Sepehrian, Hamid^۲, Samadfam, Mohammad^۱,
Yadollahi, Ali^{۲*}

^۱ - Sharif University of Technology, Department of Energy Engineering, Faculty of Nuclear Engineering

^۲ - Atomic Energy Organization, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract:

The high solubility of high-level radioactive waste in borosilicate glass, the controllable temperature of formation of this type of glass, and its low leachability in repository environments have introduced borosilicate glass as a suitable matrix for the immobilization of high-level radioactive waste (HLW). The high chemical resistance of the glass allows it to remain stable in corrosive environments for thousands and even millions of years. In this paper, the chemical stability of glass wastefrom containing high-level radioactive waste was evaluated by the standard MCC^۳ leaching test (PCT) for cesium, silicon, and boron elements. The investigations showed that the glass composition containing ۲۶.۲۵ wt% of waste and ۷۳.۷۵ wt% of borosilicate glass ferrite prepared at a temperature of ۱۲۰۰°C provided the best conditions for HLW immobilization, and the normalized leaching rate of cesium, silicon, and boron elements was obtained at about $۲/۲۳ \times 10^{-3}$ ، $۳/۴۳ \times 10^{-3}$ ، and $۹/۷۸ \times 10^{-3}$ g/m^۲.day, respectively.

Key words: Immobilization; High-level radioactive waste; Borosilicate glass; Chemical stability; Leaching test.



۱- مقدمه:

تثبیت پسماندهای با پرتوایی سطح بالا (HLW) در شیشه بیش از سایر فرآیندهای تثبیت در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. انحلال پذیری بالای پسماندهای با پرتوایی سطح بالا در شیشه بوروسیلیکات، دمای قابل کنترل ایجاد این نوع شیشه و قابلیت فروشویی پایین آن در محیطهای پسماندگاه، شیشه بوروسیلیکات را به عنوان یک میزبان مناسب برای تثبیت پسماندهای با پرتوایی سطح بالا معرفی کرده است. مقاومت شیمیایی بالای شیشه این امکان را به آن می‌دهد که در محیطهای خورنده برای هزاران و حتی میلیون‌ها سال پایدار بماند [۱، ۲].

پسماند پرتوای شیشه‌ای شده از جنبه شیمیایی ماده مقاومی است که به طور قابل اعتمادی عناصر پرتوزا را در خود حفظ می‌کند. اعتبار تثبیت هسته‌ای پرتوزا با سرعتی که این هسته‌ها طی نگهداری درازمدت قادر به رهاسازی از فرم پسماند هستند، مشخص می‌شود. نظر به اینکه محتمل‌ترین راه برای ورود مجدد هسته‌های پرتوزا به بیوسفر از طریق آب است، مهم‌ترین عواملی که توانایی شیشه را برای حفظ اجزای فعال مشخص می‌کنند، سرعت‌های فروشویی است. مجموعه‌ای از آزمایش‌های استاندارد جهت تعیین پایداری (در برابر آب، از سوی پسماند تثبیت شده با شیشه، و دیگر فرم‌های پسماند در مرکز مشخصه‌یابی مواد^{۱۵۱}) (MCC) آزمایشگاه ملی شمال غربی پاسیفیک^{۱۵۲} (PNNL) در آمریکا توسعه داده شده است [۳]. هر یک از این آزمون‌های فروشویی در شرایط کاری خاص انجام گرفته و داده‌های حاصل از آن‌ها کاربردهای مختلفی دارد. در این مقاله پایداری شیمیایی فرم پسماند شیشه‌ای حاوی ترکیب شبیه‌سازی شده غیرپرتوای پسماند HLW از طریق آزمون فروشویی استاندارد^{۱۵۳} (PCT) MCC^۳ برای عناصر سزیم، سلسیسیم و بور مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت. این روش آزمون برای بررسی پایداری فرم‌های پسماند مقاوم در برابر فروشویی سریع و با استفاده از فرم پسماند خرد شده انجام می‌گیرد [۴].

۲- روش کار:

در مرحله انجام آزمایش‌ها جهت کاهش هزینه‌ها به‌ویژه هزینه احداث سلول داغ و گلاوباکس از پسماند غیر پرتوای شبیه‌سازی شده استفاده خواهد شد، لذا در ترکیب پسماند HLW به جای عناصر پرتوزا، عناصر غیر پرتوزا با رفتار شیمیایی مشابه جایگزین شدند. به منظور ساخت فرم‌های پسماند شیشه‌ای با توجه به ترکیب درصد مورد نظر، ابتدا مخلوط همگنی از فریت شیشه بوروسیلیکات (جدول ۱) و پسماند شبیه‌سازی شده (جدول ۲) آماده و درون بوته آلومینا ریخته شد. شیشه بوروسیلیکات RV/TV کشور فرانسه به عنوان ترکیب فریت پایه مناسب برای تثبیت پسماند انتخاب شد [۵]. سپس بوته به کوره ذوب منتقل گردید و دمای کوره با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه افزایش یافت تا به دمای ۱۲۰۰ °C رسیده و برای زمان ۲ ساعت در این دما باقی ماند. سپس مذاب از کوره ذوب خارج شده و در کوره آنیل پیش گرم‌شده در دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد تا شیشه حاصل شده، فرآیند عملیات حرارتی را به آرامی طی کند. در این مرحله دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای اطمینان از ذوب ترکیب فریت شیشه و پسماند HLW جهت ساخت فرم پسماند شیشه‌ای براساس مطالعات انجام شده و بررسی‌های آزمایشگاهی اولیه انتخاب شد.

^{۱۵۱} Materials Characterization Centre

^{۱۵۲} Pacific Northwest National Laboratory

^{۱۵۳} Product Consistency Test (PCT)



جدول ۱. ترکیب درصد فریت شیشه بوروسیلیکات

مقدار (درصد وزنی)	اجزای شیشه بوروسیلیکات
۶/۲	Al ₂ O ₃
۱۷/۹	B ₂ O ₃
۵/۲	CaO
۲/۵	Li ₂ O
۷	Na ₂ O
۵۸	SiO ₂
۳/۲	ZnO

جدول ۲. ترکیب درصد اکسیدی پسماند HLLW شبیه‌سازی شده غیرپرتوزا

مقدار (درصد وزنی)	اجزای پسماند HLW	مقدار (درصد وزنی)	اجزای پسماند HLW	مقدار (درصد وزنی)	اجزای پسماند HLW	مقدار (درصد وزنی)	اجزای پسماند HLW
۰/۱۵	Ag ₂ O	۱/۷۵	MnO ₂	۲۰	Na ₂ O	۱/۱	SeO ₂
۱۴	Fe ₂ O ₃	۸/۵	MoO ₃	۳	BaO	۵/۳۵	Cs ₂ O
۲	NiO	۰/۲۰	CdO	۶	Ce ₂ O ₃	۱/۷	SrO
۲/۵	Cr ₂ O ₃	۰/۲۰	SnO ₂	۲/۵	Pr ₂ O ₃	۱	Y ₂ O ₃
۴/۷۵	La ₂ O ₃	۱/۳	P ₂ O ₅	۱۲	Nd ₂ O ₃	۱۲	ZrO ₂

جهت بررسی اثر میزان بارگذاری پسماند بر پایداری شیمیایی فرم‌های پسماند تولیدی، آزمون فروشویی PCT مطابق با استاندارد ASTM C ۱۲۸۵-۱۴ مورد استفاده قرار گرفت [۶]. جهت انجام آزمون PCT، از هر نمونه فرم پسماند شیشه‌ای آماده‌شده، مقدار ۱/۵ گرم پودر با مش ۱۰۰ تا ۲۰۰ تهیه شد و در ظروف تفلونی ۱۰۰ میلی‌لیتری، به هر نمونه ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس ظروف تفلونی در آون از پیش گرم شده در دمای ۹۰ °C، به مدت ۷ روز قرار داده شدند. بعد از ۷ روز نمونه‌ها از آون خارج شده و محلول فروشویی با کاغذ صافی صاف شده و میزان سزیم محلول، بعد از افزودن سدیم با استفاده از دستگاه AAS تعیین شد. برای آنالیز عناصر Si و B از دستگاه ICP استفاده شده است. در نهایت میزان فروشویی نرمالیزه شده عناصر بر حسب (g/m².day) طبق رابطه (۱) محاسبه شد.

$$NLR = \frac{c}{(f)(SA/V)(t)} \quad (1)$$

که در این رابطه C غلظت عنصر موردنظر در محلول فروشویی بر حسب (g/L)، f نسبت وزنی عنصر موجود در ماتریس اولیه، (SA/V) نسبت سطح نمونه به حجم محلول فروشویی بر حسب (m²/L) و t مدت زمان فروشویی بر حسب روز است [۶].

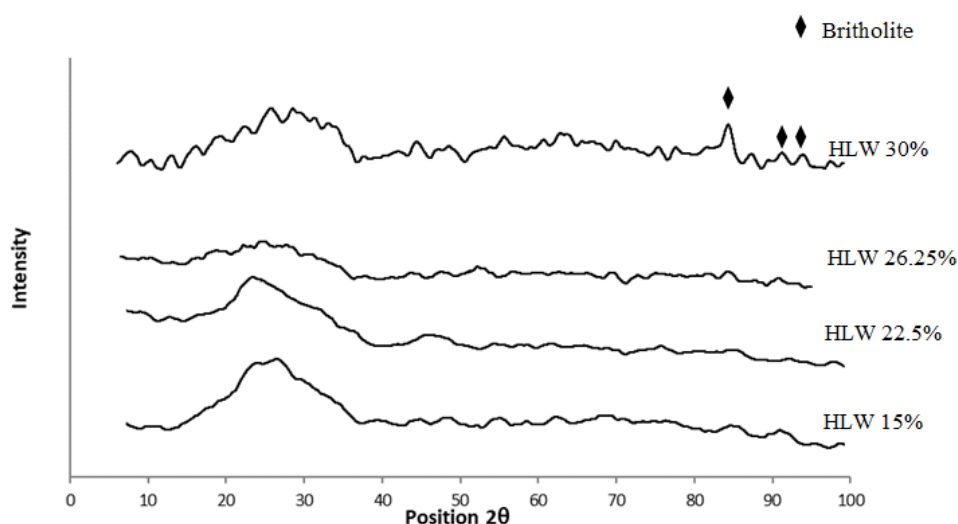


مشخصه‌یابی فرم‌های پسماند تهیه‌شده بوسیله آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت. از تکنیک XRD به‌منظور تشخیص فاز کریستالی در نمونه‌های فرم پسماند شیشه‌ای شده استفاده می‌شود. برای این منظور ابتدا فرم پسماند شیشه‌ای شده را در بال میل^{۱۵۴} پودر کرده و سپس در محدوده با مش ذرات بین ۸۰ تا ۱۴۰ میکرون الک می‌شوند. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های پودری از 2θ ی ۱۰ تا ۱۰۰ با سرعت روبش $\frac{2\theta}{s}$ ۰/۱۵ توسط دستگاه مدل STOE ساخت شرکت STAD-MP کشور آلمان ثبت شده است.

۳- نتایج:

۳-۱- بررسی اثر میزان بارگذاری پسماند بر ساختار کریستالی فرم پسماند نهایی

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های فرم پسماند تهیه شده در بارگذاری مختلف پسماند و دمای ذوب ثابت 1200°C ارائه شده است.



شکل (۱) بررسی اثر میزان بارگذاری پسماند بر ساختار کریستالی فرم پسماند در دمای ذوب 1200°C

از بررسی این الگوها می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان بارگذاری پسماند در ماتریس شیشه، پیک‌های فاز کریستالی در الگوی پراش اشعه ایکس ظاهر می‌شوند. شناسایی این فازهای کریستالی توسط مقایسه داده‌های به‌دست‌آمده از نمونه‌های فرم پسماند از نظر محل پیک و شدت نسبی با مجموعه بسیار بزرگی از داده‌های استاندارد تهیه‌شده توسط مرکز بین‌المللی داده‌های پراش^{۱۵۵} (ICDD) انجام گرفت. مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس موجود در کتابخانه دستگاه پراش اشعه ایکس نشان داد که فرم‌های پسماند تهیه شده با کد (۱۲۹۴-۰۴۶-۰۰۰) مربوط به بریتولیت^{۱۵۶} مطابقت دارد [۷].

همان‌طور که از الگوی XRD نمونه‌ها مشاهده می‌شود، در دمای 1200°C و بارگذاری ۳۰٪ وزنی پسماند شیشه حالت آمورف خود را ازدست‌داده و در نمونه‌ها فاز کریستالی بریتولیت مشاهده شده که از نظر شیمیایی و ساختاری همگن نیستند [۸].

^{۱۵۴} Ball mill

^{۱۵۵} International Center for Diffraction Data (ICDD)

^{۱۵۶} Britholite



۲-۳- بررسی اثر میزان بارگذاری پسماند بر پایداری شیمیایی فرم پسماند نهایی

در جدول ۳ اثر میزان بارگذاری پسماند بر میزان فروشویی نرمالیزه شده عناصر سزیم، سیلیسیم و بور در دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$) ۱۲۰۰ ارائه شده است.

جدول ۳. اثر میزان بارگذاری پسماند بر میزان فروشویی نرمالیزه شده عناصر سزیم، سیلیسیم و بور در دمای ذوب $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰۰

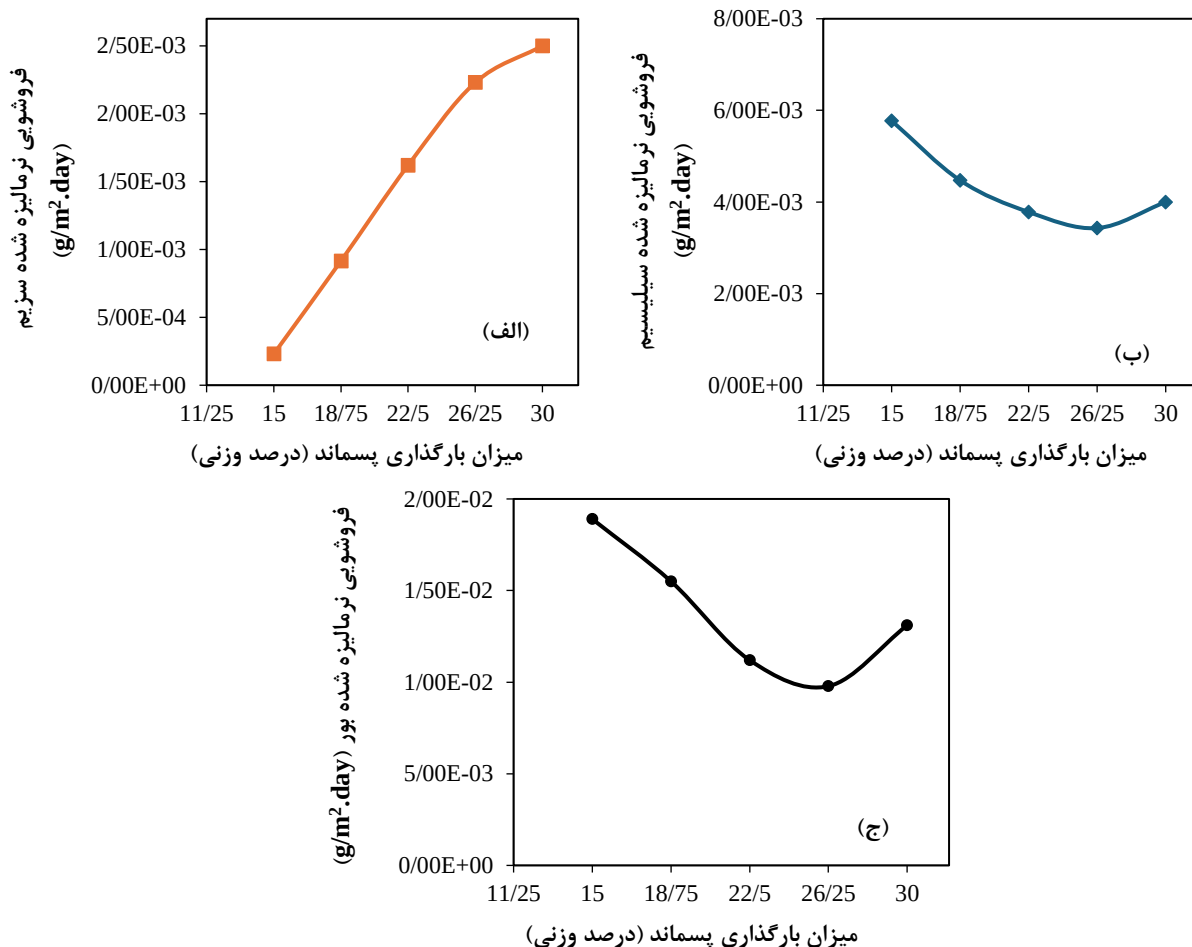
شماره آزمایش	فريت (%)	پسماند (%)	NLRCs ($\text{g}/\text{m}^2.\text{day}$)	NLRSi ($\text{g}/\text{m}^2.\text{day}$)	NLRB ($\text{g}/\text{m}^2.\text{day}$)
۱	۸۵	۱۵	$2/3 \times 10^{-4}$	$5/77 \times 10^{-3}$	$1/89 \times 10^{-2}$
۲	۸۱/۲۵	۱۸/۷۵	$9/15 \times 10^{-4}$	$4/74 \times 10^{-3}$	$1/55 \times 10^{-2}$
۳	۷۷/۵	۲۲/۵	$1/62 \times 10^{-3}$	$3/78 \times 10^{-3}$	$1/12 \times 10^{-2}$
۴	۷۳/۷۵	۲۶/۲۵	$2/23 \times 10^{-3}$	$3/43 \times 10^{-3}$	$9/78 \times 10^{-3}$
۵	۷۰	۳۰	$2/23 \times 10^{-3}$	$4/0 \times 10^{-3}$	$1/31 \times 10^{-2}$

بررسی نتایج ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که به طور کلی با افزایش میزان بارگذاری پسماند در ماتریس شیشه بوروسیلیکات، فروشویی عناصر مختلف رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

در خصوص فروشویی عنصر سزیم همانطور که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش بارگذاری پسماند فروشویی سزیم افزایش یافته است. با توجه به این نمودار در یک دمای ذوب ثابت با افزایش بارگذاری پسماند میزان سزیم نیز افزایش یافته در نتیجه فروشویی آن نیز افزایش پیدا می‌کند. براساس نتایج بدست آمده حداقل میزان فروشویی نرمالیزه شده سزیم $2/3 \times 10^{-4}$ در بارگذاری ۱۵ درصد وزنی پسماند حاصل شد.

در شکل ۲-ب اثر میزان بارگذاری پسماند بر میزان فروشویی نرمالیزه شده سیلیسیم نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نرخ فروشویی نرمالیزه شده سیلیسیم تا بارگذاری ۲۶/۲۵ درصد با افزایش بارگذاری پسماند کاهش یافته و بعد از بارگذاری ۲۶/۲۵ درصد پسماند، افزایش می‌یابد. علت این تغییر رفتار را می‌توان به تغییر ساختار آمورف فرم پسماند شیشه‌ای در بارگذاری بالای پسماند و تشکیل ساختار کریستالی بریتولیت مرتبط دانست. در واقع با افزایش بارگذاری پسماند از ۲۶/۲۵ تا ۳۰ درصد، در فرم پسماند نهایی ساختار کریستالی بریتولیت حاوی سیلیسیم تشکیل شده که مقاومت کمتری نسبت به فروشویی داشته و به همین سبب منجر به افزایش نرخ فروشویی سیلیسیم می‌شود [۸]. براساس نتایج بدست آمده حداقل میزان فروشویی نرمالیزه شده سیلیسیم $3/43 \times 10^{-3}$ در بارگذاری ۲۶/۲۵ درصد پسماند حاصل شد.

باتوجه به شکل ۲-ج می‌توان مشاهده کرد که فروشویی نرمالیزه شده بور در دمای ذوب ثابت با افزایش بارگذاری پسماند از ۱۵ تا ۲۶/۲۵ درصد کاهش یافته و از ۲۶/۲۵ تا ۳۰ درصد پسماند، فروشویی بور به دلیل تشکیل ساختار کریستالی بریتولیت افزایش یافته است. در واقع تشکیل ساختار کریستالی بریتولیت در فرم پسماند نهایی منجر به کاهش مقاومت آن نسبت به فروشویی شده و همین امر منجر به افزایش نرخ فروشویی بور در بارگذاری پسماند بالاتر از ۲۶/۲۵ درصد می‌شود. براساس نتایج بدست آمده حداقل میزان فروشویی نرمالیزه شده بور $9/78 \times 10^{-3}$ در بارگذاری ۲۶/۲۵ درصد پسماند حاصل شد.



شکل (۲) اثر میزان بارگذاری پسماند بر میزان فروشویی نرمالیزه شده (الف) سزیم، (ب) سیلیسیم و (ج) بور در دمای ذوب 1200°C

۴- بحث و نتیجه گیری:

تثبیت پسماندهای با پرتوهای سطح بالا (HLW) در ماتریس شیشه بوروسیلیکات به علت توانایی این ماتریس در وارد نمودن بسیاری از انواع مختلف عناصر پرتوزا و همچنین مقاومت شیمیایی بالای آن در نگهداری از این عناصر پرتوزا برای هزاران و حتی میلیون‌ها سال، در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله پایداری شیمیایی فرم پسماند شیشه‌ای حاوی پسماند با پرتوهای سطح بالا توسط آزمون فروشویی استاندارد MCC^3 (PCT) برای عناصر سزیم، سیلیسیم و بور مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌های انجام شده نشان داد که ماتریس شیشه‌ای حاوی ۳۰٪ پسماند تهیه شده در دمای 1200°C دارای فاز کریستالی بریتولیت می‌باشد. این امر احتمالاً به دلیل کم بودن میزان حلالیت برخی عناصر نظیر سزیم، لانتانیم، کلسیم و... در ماتریس شیشه و در نتیجه تجمع آن‌ها و ایجاد فاز کریستالی می‌باشد.

بررسی‌های انجام شده نشان داد که افزایش میزان بارگذاری پسماند باعث ایجاد فاز کریستالی بریتولیت شده که منجر به ناهمگنی فرم پسماند نهایی از نظر شیمیایی و ساختاری می‌گردد. همین امر باعث افزایش میزان فروشویی عناصر سزیم، سیلیسیم و بور از فرم پسماند نهایی می‌گردد.

شرایط مناسب برای دستیابی به حداقل میزان فروشویی عناصر سزیم، سیلیسیم و بور از ماتریس شیشه، با بارگذاری ۲۶/۲۵٪ پسماند، ۷۳/۷۵٪ فریت در دمای ذوب 1200°C بدست آمد. این شرایط منجر به تشکیل فرم پسماندی شیشه‌ای با ساختار

آمورف گردید که از نظر شیمیایی و ساختاری همگن بوده و میزان فروشویی بهنجار شده‌ی عناصر سزیم، سیلیسیم و بور از آن به ترتیب در حدود $۲/۲۳ \times ۱۰^{-۳}$ ، $۳/۴۳ \times ۱۰^{-۳}$ ، $۹/۷۸ \times ۱۰^{-۳}$ گرم بر مترمربع بر روز اندازه‌گیری شد.

۵- مراجع:

- [۱] Ojovan M, Lee W, Kalmykov S. (۲۰۱۹). An introduction to nuclear waste immobilization: Elsevier.
- [۲] Marples J. (۱۹۸۸). The preparation, properties, and disposal of vitrified high-level waste from nuclear fuel reprocessing. *Glass Technology*, ۲۹, ۲۳۰-۲۴۷.
- [۳] Strachan D. (۲۰۰۱). Glass dissolution: Testing and modeling for long-term behavior. *Journal of Nuclear Materials*, ۲۹۸, ۶۹-۷۷.
- [۴] Jantzen, C. M., & Bibler, N. E. (۲۰۰۹). The product consistency test (PCT): how and why it was developed. *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII*, ۱۵۵-۱۶۷.
- [۵] Caurant, D., Loiseau, P., Majerus, O., Aubin-Chevaldonnet, V., Bardez, I., & Quintas, A. (۲۰۰۷). *Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*. Hauppauge: Nova Science.
- [۶] Spectrometry, P.-A.E. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT) ۱. ۲۰۰۲.
- [۷] Macdonald R, et al. (۲۰۱۳). Apatite-supergroup minerals in UK Palaeogene granites: composition and relationship to host-rock composition. *Eur. J. Mineral*, (۲۵), ۴۶۱-۴۷۱.
- [۸] Stefanovsky S, et al. (۲۰۱۷). Preparation and characterization of borosilicate glass waste form for immobilization of HLW from WWER spent nuclear fuel reprocessing. *MRS Advances*, ۲(۱۱), ۵۸۳-۵۸۹.

محاسبه ضریب پخش اکسیژن در دی‌اکسید اورانیوم با در نظر گرفتن نقیصه شاتکی (کد مقاله : ۱۵۲۴)

شیخی، سمیرا- خاکشورنیا، صمد

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده:

در این پژوهش هدف محاسبه ضریب پخش اکسیژن در حضور نقیصه‌های شاتکی و چگونگی تغییرات ضریب پخش با دما می‌باشد. ما ضریب پخش اکسیژن را با محاسبه‌ی جابجایی میانگین مربعی و با محاسبات دینامیک مولکولی به دست آوردیم. ضریب پخش اکسیژن در ساختار دی‌اکسید اورانیوم خالص را در دمای ۸۰۰ کلوین محاسبه کرده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه نمودیم. در ادامه ضریب پخش اکسیژن را در دماهای مختلف در دو ساختار دارای نقیصه محاسبه کردیم، نتایج نشان دادند که با افزایش دما ضریب پخش افزایش می‌یابد. همچنین ضریب پخش اکسیژن در ساختار دارای دو نقیصه شاتکی بزرگتر از ساختارهای دیگر بود زیرا فضای خالی ایجاد شده بوسیله‌ی نقیصه شاتکی، حرکت اکسیژن در بلور را سهولت می‌بخشد.

کلمات کلیدی: دی‌اکسید اورانیوم، نقیصه شاتکی، ضریب پخش، دینامیک مولکولی

Calculation of the oxygen diffusion coefficient in uranium dioxide considering the Schottky defect

Sheykhi, Samira*, Khakshournia, Samad

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran, Northern Kargar St., Tehran

Abstract:

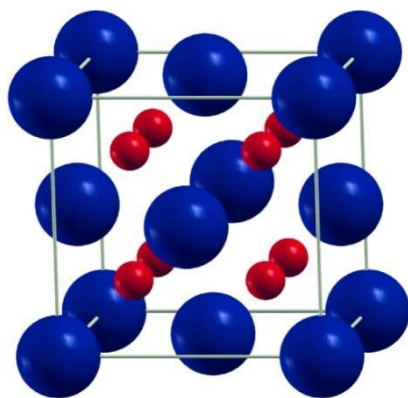
In this study, the aim is to calculate the oxygen diffusion coefficient in the presence of Schottky defects and how the diffusion coefficient changes with temperature. We obtained the oxygen diffusion coefficient by calculating the mean square displacement and by molecular dynamics calculations. We calculated the oxygen diffusion coefficient in the pure uranium dioxide structure at a temperature of 800 K and compared it with the experimental results. We then calculated the oxygen diffusion coefficient at different temperatures in the two defective structures. The results showed that the diffusion coefficient increases with increasing temperature. Also, the oxygen diffusion coefficient in the structure with two Schottky defects was larger than the other structures because the empty space created by the Schottky defect facilitates the movement of oxygen in the crystal.

Key words: Uranium dioxide, Schottky defect, Diffusion coefficient, Molecular dynamics



محاسبه ضریب پخش اکسیژن در کریستال دی اکسید اورانیوم یکی از مسایل مهم در مطالعات سوخت هسته ای و فیزیک حالت جامد می باشد. دی اکسید اورانیوم متداولترین سوخت راکتورهای هسته ای است و خواص ترمودینامیکی آن تاثیر مستقیمی بر عملکرد و ایمنی راکتورهای هسته ای می گذارد. یکی از ویژگی های کلیدی این ماده، نحوه انتقال و پخش اکسیژن در ساختار کریستالی آن است که می تواند به تغییرات ساختاری و خواص مکانیکی دی اکسید اورانیوم منجر شود. ضریب پخش اکسیژن به میزان قابلیت حرکت اتم های اکسیژن در بلور دی اکسید اورانیوم اشاره دارد و درک صحیح از آن می تواند به بهبود فرایندهای طراحی و نگهداری راکتورهای هسته ای کمک کند. این موضوع به ویژه در دما و فشار بالا اهمیت پیدا می کند جایی که پخش اکسیژن می تواند به اثرات ناخواسته مانند تغییرات فازی و یا شکستن ماده منجر شود. همچنین در سوخت دی اکسید اورانیوم در راکتور و تحت تاثیر انواع تابش ها نقیصه های مختلفی به وجود می آید و این نقیصه ها تاثیر به سزایی در ضریب پخش ایفا می کنند. بنابراین بررسی تاثیر این نقیصه ها بر ضریب پخش اکسیژن از اهمیت به سزایی برخوردار است. یکی از این نقیصه ها، نقیصه شاتکی می باشد که کوچکترین گروه تهی جای بدون بار در دی اکسید اورانیوم است.

دی اکسید اورانیوم به دلیل وجود اوربیتال نیمه پر f ، یک ماده ای همبسته قوی است و به دلیل وجود حالات نیمه پایدار، یافتن حالت پایه ی صحیح الکترونی کاری دشوار می باشد. طبق بررسیهای آزمایشگاهی بلور دی اکسید اورانیوم یک عایق مات است که در دمای زیر ۳۰ کلوین خاصیت پادفرومغناطیسی غیرمخطط دارد و در دماهای بالاتر یک پارامغناطیس است. ساختار کپه ای این بلور خالص متعلق به گروه فضایی ۲۲۵ و فلئوریت با ثابت شبکه $a=b=c=4.75$ آنگستروم می باشد [۱، ۲]. اتمهای اورانیوم در مکان های یک ساختار FCC نشسته اند در حالی که اتمهای اکسیژن در مکانهایی با تقارن Pa_3 جای گرفته اند [۳] (شکل ۱). برای ایجاد خوشه های شاتکی یک اتم اورانیوم و دو اتم همسایهی اکسیژن از شبکه حذف می شود.



شکل ۱: ساختار فلئوریت UO_2 . کره های آبی و قرمز رنگ به ترتیب نماینده ی اتم های اورانیوم و اکسیژن هستند



در این مقاله ابتدا به مبانی نظری محاسبه ضریب پخش پرداخته می‌شود سپس به محاسبه ضریب پخش اکسیژن در سه ساختار دی‌اکسید اورانیوم شامل ساختار خالص، ساختار دی‌اکسید اورانیوم با یک نقیصه شاتکی (SD^{157}) و ساختار دی‌اکسید اورانیوم با دونقیصه شاتکی ($SD-2$) پرداخته و در نهایت ضریب پخش سه ساختار در دماهای مختلف با یکدیگر مقایسه خواهد شد.

۲- مبانی نظری:

ضریب پخش یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیندهای ترمودینامیکی است که به توصیف حرکت و پخش مولکول‌ها در یک محیط مشخص می‌پردازد. این پارامتر در سیستم‌های مختلف از جمله مایعات، گازها، و حتی سیستم‌های زیستی اهمیت دارد. روش‌های مختلفی برای محاسبه ضریب پخش وجود دارد که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارند. انتخاب روش مناسب برای محاسبه ضریب پخش به نوع ماده، شرایط محیطی و هدف مطالعه بستگی دارد. روش‌های مختلفی برای محاسبه ضریب پخش وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: روش‌های تجربی مانند آزمایش نفوذ یا آزمایش ردیابی که در آن میزان حرکت ذرات در محیط اندازه‌گیری می‌شود و سپس با استفاده از معادلات مربوطه، ضریب پخش محاسبه می‌شود. روش‌های نظری که در این روش‌ها، با استفاده از مدل‌های ریاضی و فیزیکی، ضریب پخش بر اساس خواص ماده و شرایط محیطی محاسبه می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به نظریه جنبشی گازها و مدل‌های دینامیک مولکولی اشاره کرد. روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری که در این روش‌ها، با استفاده از شبیه‌سازی‌های کامپیوتری مانند دینامیک مولکولی یا مونت کارلو، رفتار ذرات در محیط مدل‌سازی می‌شود و سپس ضریب پخش محاسبه می‌شود. ما در این پژوهش از روش دینامیک مولکولی برای محاسبه ضریب پخش بهره جستیم.

ضریب پخش (D) به عنوان شار خالص ذرات (J) تقسیم بر گرادیان غلظت (∇C) تعریف می‌شود:

$$J = -D \nabla C \quad (1)$$

این رابطه که به قانون اول فیک^{۱۵۸} معروف است، نشان می‌دهد که ذرات از مناطق با غلظت بالا به مناطق با غلظت پایین حرکت می‌کنند. واحد آن معمولاً متر مربع بر ثانیه (m^2/s) است.

در دینامیک مولکولی، سیستم مورد مطالعه به عنوان مجموعه‌ای از ذرات در نظر گرفته می‌شود که با یکدیگر برهمکنش دارند. این برهمکنش‌ها توسط پتانسیل‌های بین اتمی توصیف می‌شوند. با حل معادلات حرکت نیوتن برای هر ذره، می‌توان مسیر حرکت آن را در طول زمان محاسبه کرد. روش‌های مختلفی برای محاسبه ضریب پخش با استفاده از دینامیک مولکولی وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به روش گرین-کوبو اشاره کرد. در این روش، ضریب پخش با استفاده از انتگرال تابع خودهمبستگی سرعت محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{1}{3} \int \langle v(t) \cdot v(0) \rangle dt$$

^{۱۵۷} Shottky Defect (SD)

^{۱۵۸} Fick



در این رابطه، $v(t)$ سرعت اتم در زمان t است.

یکی از روش‌های رایج دیگر برای محاسبه ضریب پخش، استفاده از تابع میانگین مربع جابجایی^{۱۵۹} است. میانگین مربع جابجایی (MSD) نشان می‌دهد که ذرات به طور متوسط چقدر از موقعیت اولیه خود دور شده‌اند. این کمیت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$MSD(t) = \overline{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}$$

در این رابطه، $r(t)$ موقعیت ذره در زمان t ، $r(0)$ موقعیت اولیه ذره و $\langle \dots \rangle$ نشان دهنده میانگین گیری روی تمام ذرات و زمان‌های اولیه است. رابطه بین MSD و ضریب پخش (D) به صورت زیر است:

$$D = \left(\frac{1}{2n} \right) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{t}$$

در این رابطه، n بعد سیستم (به عنوان مثال، $n=3$ برای سیستم‌های سه بعدی) است. این رابطه نشان می‌دهد که ضریب پخش با شیب خط نمودار MSD در برابر زمان متناسب است.

۳- روش انجام کار و نتایج:

در این پژوهش ما ضریب پخش اکسیژن را در سه ساختار دی‌اکسید اورانیوم خالص، دی‌اکسید اورانیوم با یک نقیصه شاتکی و ساختار دی‌اکسید اورانیوم با دو نقیصه شاتکی محاسبه کردیم. هدف از انجام این محاسبه، بررسی تغییرات ضریب پخش با تغییر نقیصه شاتکی و بستگی دمایی بود. بر این اساس برای هر ساختار ضریب پخش را دماهای متفاوت محاسبه نمودیم. در این محاسبه از پکیج محاسباتی لمپس^{۱۶۰} [۴] و از پتانسیل بین اتمی کوپر^{۱۶۱} [۵] برای توصیف

برهم‌کنش بین اتم‌ها استفاده کردیم. ابتدا یک سوپرسل $6 \times 6 \times 6$ (۲۵۹۲ اتم شامل ۸۶۴ اتم اورانیوم و ۱۷۲۸ اتم اکسیژن) را ساختیم و پارمترهای شبکه را به طور کامل بهینه کردیم. سپس یک اتم اورانیوم و دو اتم اکسیژن را به طور تصادفی حذف کردیم و ساختار با یک نقیصه شاتکی ایجاد شد. به همین صورت با حذف دو اتم اورانیوم و چهار اتم اکسیژن به صورت تصادفی، ساختار با دو نقیصه شاتکی ساخته شد. ما ضریب پخش را با استفاده از MSD حساب کردیم. بدین منظور ابتدا هر یک از سه سیستم را تحت دما و فشار ثابت (آنسامبل NPT) با کاربرد باروستات نوز-هوور^{۱۶۲} برای ۵۰ پیکوثانیه به دمای مورد نظر رساندیم. برای اطمینان از به تعادل رسیدن سیستم در دمای مورد نظر پارامترهایی مانند حجم سلول و فشار را بررسی کردیم. هنگامی که دامنه افت و خیز حجم و فشار حول مقداری ثابت بسیار کم شد اطمینان حاصل کردیم که سیستم به تعادل رسیده است. در ادامه محاسبات تحت حجم و دمای ثابت (آنسامبل NVT) برای ۵ نانو ثانیه ادامه یافت. گام زمانی در هر مورد برابر

^{۱۵۹} Mean Square Displacement (MSD)

^{۱۶۰} LAMMPS

^{۱۶۱} Cooper

^{۱۶۲} Nose-Hoover

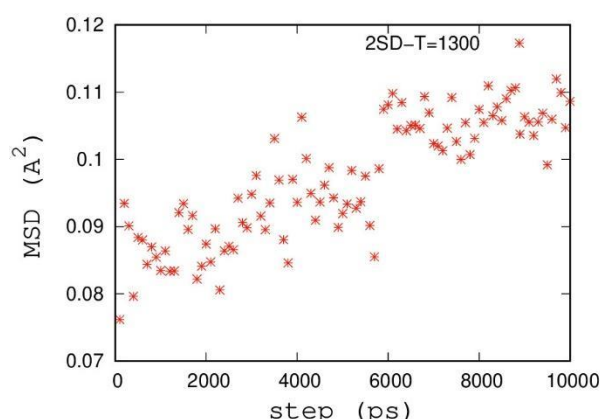


یک فمتوثانیه بود. در هر گام تابع میانگین مربع جابجایی محاسبه شده و در انتها با فیت کردن یک خط به مقادیر تابع میانگین مربع جابجایی و محاسبه‌ی شیب خط مورد نظر برحسب زمان ضریب پخش به دست می‌آید. ابتدا ضریب پخش اکسیژن را با در مای ۸۰۰ کلوین در کریستال خالص دی‌اکسید اورانیوم حساب کردیم و با نتیجه‌ی حاصل از آزمایشگاه مقایسه کردیم. همانطور که در جدول ۱ دیده می‌شود تطابق خوبی را با آزمایشگاه نشان می‌دهد. ضریب پخش برای دو ساختار دارای نقیصه در دمای ۸۰۰ کلوین محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۱ آمده است. همانطور که در جدول ۱ دیده می‌شود و انتظار داشتیم با وجود نقیصه شاتکی ضریب پخش زیاد شد که به دلیل این است که فضای خالی ایجاد شده بوسیله‌ی نقیصه شاتکی، فضای بیشتری را برای حرکت اکسیژن در بلور فراهم می‌کند.

جدول (۱) ضریب پخش اکسیژن در دمای ۸۰۰ کلوین. ضریب پخش اکسیژن بر حسب m^2/s می‌باشد.

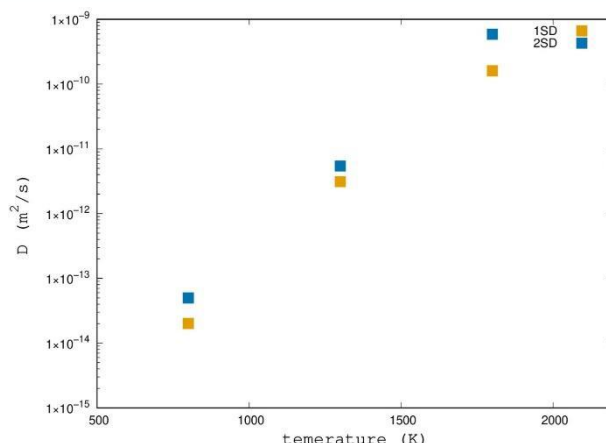
سیستم	pure-exp[۶]	pure	۱ SD	۲ SD
D ($T=800\text{K}$)	5×10^{-17}	$8/8 \times 10^{-17}$	2×10^{-14}	$5/3 \times 10^{-14}$

در ادامه میانگین مربعی جابجایی در دو ساختار با نقیصه شاتکی در دماهای ۸۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۸۰۰ کلوین محاسبه و برای مثال میانگین مربعی جابجایی ساختار ۲-SD در دمای ۱۳۰۰ کلوین برای ۱۰۰۰۰ گام اول رسم شد. نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده است. در این شکل محور عمودی بر حسب مربع آنگستروم و محور افقی بر حسب پیکوثانیه می‌باشد.



شکل (۲) میانگین مربع جابجایی ساختار دو نقیصه شاتکی در دمای ۱۳۰۰ کلوین بر حسب پیکوثانیه.

همانطور که در شکل (۲) دیده می‌شود میانگین مربعی جابجایی با افزایش زمان افزایش می‌یابد و شیب این خط بر حسب زمان (رابطه ۴) ضریب پخش را می‌دهد. در ادامه ضریب پخش اکسیژن برای دماهای ۸۰۰ و ۱۳۰۰ و ۱۸۰۰ کلوین محاسبه و نتایج آن در شکل ۳ برحسب دما رسم شده است. همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود با افزایش دما ضریب پخش افزایش می‌یابد در تمام دماها ضریب پخش اکسیژن در ساختار با دو نقیصه شاتکی بزرگتر از ضریب پخش ساختار با یک نقیصه شاتکی (و همچنین ساختار خالص) می‌باشد.



شکل (۳) مربع توپر نارنجی رنگ ضریب پخش اکسیژن در ساختار دی اکسید اورانیوم با یک نقیصه شاتکی و مربع توپر آبی رنگ ضریب پخش اکسیژن در ساختار دی اکسید اورانیوم با دو نقیصه شاتکی. محور y نماینده ضریب پخش اکسیژن بر حسب m^2/s می باشد.

۴- بحث و نتیجه گیری:

یکی از ویژگی های کلیدی این ماده، نحوه انتقال و پخش اکسیژن در ساختار کریستالی آن است که می تواند به تغییرات ساختاری و خواص مکانیکی دی اکسید اورانیوم منجر شود. ضریب پخش اکسیژن به میزان قابلیت حرکت اتم های اکسیژن در بلور دی اکسید اورانیوم اشاره دارد و درک صحیح از آن می تواند به بهبود فرایندهای طراحی و نگهداری راکتورهای هسته ای کمک کند. همچنین در سوخت دی اکسید اورانیوم در راکتور و تحت تاثیر انواع تابش ها نقیصه های مختلفی به وجود می آید و این نقیصه ها تاثیر به سزایی در ضریب پخش ایفا می کنند. بنابراین بررسی تاثیر این نقیصه ها بر ضریب پخش اکسیژن از اهمیت به سزایی برخوردار است. یکی از این نقیصه ها، نقیصه شاتکی می باشد که کوچکترین گروه تهی جای بدون بار در دی اکسید اورانیوم است. در این پژوهش هدف محاسبه ضریب پخش اکسیژن در حضور نقیصه های شاتکی و چگونگی تغییرات ضریب پخش با دما می باشد. ما ضریب پخش اکسیژن را با محاسبه ی جابجایی میانگین مربعی و با محاسبات دینامیک مولکولی به دست آوردیم. ضریب پخش اکسیژن در ساختار دی اکسید اورانیوم خالص را در دمای ۸۰۰ کلوین محاسبه کرده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه نمودیم. در ادامه ضریب پخش اکسیژن را در دماهای مختلف در دو ساختار دارای نقیصه محاسبه کردیم، نتایج نشان دادند که با افزایش دما ضریب پخش افزایش می یابد. همچنین ضریب پخش اکسیژن در ساختار دارای دو نقیصه شاتکی بزرگتر از ساختارهای دیگر بود زیرا فضای خالی ایجاد شده بوسیله ی نقیصه شاتکی، حرکت اکسیژن در بلور را سهولت می بخشد.

۵- مراجع:

- ۱- G. Amoretti, A. Blaise, R. Caciun, J. M. Fournier, M. T. Hutchings, R. Osborn, A. D. Taylor, *Phys. Rev. B* ۴۰ (۱۹۸۹) ۱۸۵۶-۱۸۷۰.
- ۲- J. Faber, G. H. Lander, B. R. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* ۳۵ (۱۹۷۵) ۱۷۷۰-۱۷۷۳.
- ۳- M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, *Phys. Rev. B* ۷۰ (۱) (۲۰۰۴) ۰۱۴۱۱۳.
- ۴- S. Plimpton, P. Crozier, A. Thompson, LAMMPS-Large-Scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator, vol. ۱۸, Sandia. Natl. Lab. (۲۰۰۷)
- ۵- M. Cooper, M. Rushton, R. Grimes, J. *Phys. Condens. Matter.* ۲۶ (۱۰) (۲۰۱۴), ۱۰۵۴۰۱.
- ۶- B. Dorado, P. Garcia, et al. *Physical Review B* ۸۳ (۲۰۱۱) ۰۳۵۱۲۶.



تأثیر پارامترهای لیزر بر فوتوایونیزاسیون ایزوتوپ ایتربیوم جهت کاربردهای پزشکی (کد

مقاله : ۱۵۳۰)

الهیاریزاده، قاسم^۱ - قاسمی، سید ابوالفضل^۲ - فقیه، سمیرا^۱

^۱. دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه چرخه سوخت

^۲. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای، صندوق پستی ۵۱۱۱۳-۱۴۳۹۹

چکیده:

در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف لیزر بر کارایی جداسازی ایزوتوپی لیزری ایزوتوپ‌های ایتربیوم مورد مطالعه قرار گرفته است. مبنای مطالعه جداسازی ایزوتوپی لیزری استفاده از طرح فوتوایونیزاسیون انتخابی سه مرحله‌ای بوده است. در این طرح از سه طولموج مختلف لیزری و رویکرد معادلات نرخ جهت بررسی اثر پارامترهای فیزیکی لیزرها از جمله پهنای طیفی و شدت آنها استفاده شده است. نتایج حاکی از اهمیت پهنای طیفی پالس لیزرها جهت برانگیختگی و یونیزه‌شدن جمعیت‌های اتمی ایزوتوپ‌های خاص است به طوری که لیزری با پهنای طیفی باریک‌تر، طول موج بسیار خاصی را ساطع میکند و اجازه می‌دهد تا در مرتبه اول با ایزوتوپ مرجع برهمکنش داشته باشد و سپس با افزایش چگالی اتمی ایزوتوپ مرجع در ترازهای انرژی بالاتر، منجر به غنی‌سازی ایزوتوپ مرجع جهت کاربرد پزشکی شود.

کلمات کلیدی: فوتوایونیزاسیون، طرح سه مرحله‌ای، ایتربیوم، یونیزاسیون، غنی‌سازی.

The effect of laser parameters on the photoionization of ytterbium isotopes for medical applications

Alahyarizadeh Ghasem^۱, Ghasemi Seyed Abolfazl^۲, Faghieh Samira^{۱*}

^۱. Faculty of Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

^۲. Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, PO Box ۱۴۳۹۹-۵۱۱۱۳, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, the effect of different laser parameters on the efficiency of laser isotope separation of ytterbium isotopes has been studied. The basis of the study of laser isotope separation was the use of a three-stage selective photoionization scheme. In this project, three different laser wavelengths and a rate equation approach were used to investigate the effect of physical parameters of lasers, including their half-width and intensity. The results indicate the importance of the laser pulse half-width for the excitation and ionization of atomic populations of specific isotopes, such that a laser with a narrower half-width emits a very specific wavelength, allowing it to interact with the reference isotope in the first instance and then, by increasing the atomic density of the reference isotope at higher energy levels, lead to enrichment of the reference isotope for medical use.

Key words: photoionization, three-step scheme, ytterbium, ionization, enrichment.



استفاده از لیزرهای قابل تنظیم با توان بالا و باند باریک برای مواردی خاص به‌ویژه غنی‌سازی ایزوتوپی [۱] و محقق شدن دستیابی به انتخاب عنصری/ایزوتوپی با حساسیت بسیار خوب [۲]، باعث آغاز استفاده از این نوع لیزرها جهت غنی‌سازی لیزری انتخابی ایزوتوپ‌های عناصر لاتانید و اکتینید در آزمایشگاه ملی لاورنس لیورمور^{۱۶۳} (LLNL) در سال ۱۹۷۳ شد [۳]. روش جداسازی لیزری ایزوتوپی بخار اتمی^{۱۶۴} (AVLIS) بر اختلاف ترازهای انرژی ایزوتوپ‌های مختلف متکی است و ایزوتوپ‌های خاصی از عنصر را به‌صورت انتخابی برانگیخته و یونیزه می‌کند. این روش در انرژی هسته‌ای، پزشکی، صنایع و تحقیقات علمی حیاتی است و امکان تولید مواد ایزوتوپی خالص برای کاربردهایی مانند سوخت رآکتور و تشخیص و درمان پزشکی و غیره را فراهم می‌کند. کمبود لوتوسیوم در پزشکی هسته‌ای، غنی‌سازی این عنصر منحصر به فرد را ضروری می‌کند. با توجه به کاربرد ایزوتوپ پایدار ایتربیوم (^{176}Yb) در پزشکی هسته‌ای [۴]، این ایزوتوپ با فراوانی تقریباً ۱۲.۷٪ از ایتربیوم طبیعی به عنوان ایزوتوپ پیش ساز کلیدی و حیاتی در تولید ایزوتوپ رادیواکتیو ^{177}Lu در پزشکی هسته‌ای استفاده می‌شود و علاوه بر افزایش بازده تولید، میزان محصولات جانبی رادیواکتیو ناخواسته را نیز کاهش می‌دهد.

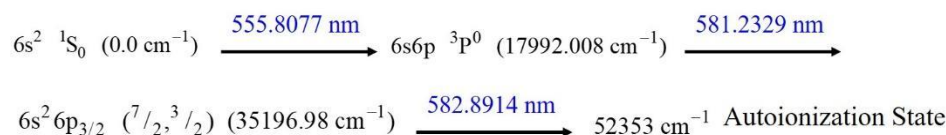
در روش جداسازی ایزوتوپی لیزری با استفاده از فرایند فوتو یونیزاسیون، از لیزر با طول موج‌های مشخص برای برانگیختگی و یونیزه کردن انتخابی ایزوتوپ‌های یک عنصر استفاده می‌شود. در این روش، ابتدا یک اتم انرژی فوتونهای فرودی که دارای انرژی کافی برای غلبه بر انرژی اتصال الکترون‌های اتم است جذب می‌کند و سپس با انتقال انرژی به الکترون، برانگیختگیهای متوالی و خارج شدن آن از اتم، یک یون با بار مثبت ایجاد می‌شود. جداسازی یون‌های انتخابی تشکیل شده از ناحیه برهمکنش اتم - تابش با هدف شناسایی یا جداسازی آنها می‌تواند به راحتی با استفاده از میدان‌های الکتریکی یا مغناطیسی خارجی انجام شود [۵]. مطالعات بسیاری در حوزه فوتو یونیزاسیون انتخابی لیزری صورت گرفته است، از جمله اینکه تکاچف و همکاران با توسعه نظری فوتو یونیزاسیون چندمرحله‌ای یون‌های ایتربیوم بر اساس معادلات نرخ برای جمعیت‌های تراز و معادلات انتقال برای شدت خط لیزر که می‌توان از آن برای تعیین شدت تابش لیزر بهینه برای مختلف یونیزاسیون و انتخاب پذیری استفاده کرد مورد مطالعه قرار دادند [۶]. ژیدکوف و همکاران با تمرکز بر عناصر کمیاب از جمله برخی از ایزوتوپ ایتربیوم، به بررسی جداسازی ایزوتوپی لیزر با جابه‌جایی ایزوتوپی بیش از ۱/۵ گیگاهرتز با استفاده از معادلات نرخ پرداخته‌اند [۷]. ساهو و همکاران اثر میدان مغناطیسی خارجی بر انتخاب پذیری ایزوتوپی در فوتو یونیزاسیون انتخابی ایزوتوپی سه مرحله‌ای مبتنی بر قطبش دو رنگ ایزوتوپ ساماریوم را مورد بررسی قرار دادند [۸]. آنها با استفاده از دو لیزر قطبیده خطی در یک جهت و تغییر شدت میدان مغناطیسی عمود بر محور قطبش لیزر به مقایسه داده‌های تجربی بررسی شده و محاسبات عددی پرداختند. در این مطالعه معادلات نرخ توصیف‌کننده دینامیک جمعیت اتمی با در نظر گرفتن حضور میدان مغناطیسی به صورت عددی حل و همچنین بازده فوتو یونیزاسیون با جفت کردن معادلات نرخ با معادلات مناسب برای میدان مغناطیسی محاسبه شد [۸]. در این مقاله به بررسی و مطالعه اثرات پارامترهای لیزر از جمله: ۱- شدت لیزر، ۲- پهنای طیفی لیزر بر بازدهی یونیزاسیون ایزوتوپ مرجع ^{176}Yb و میزان غنی‌سازی آن پرداخته شده است. برای این منظور از سه نوع مختلف لیزر با طول موج‌های انتخابی (

^{۱۶۳} Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)

^{۱۶۴} Atomic Vapor Laser Isotope Separation (AVLIS)

$\lambda_1 = 555,8095 \text{ nm}$ ، $\lambda_2 = 581,2348 \text{ nm}$ و $\lambda_3 = 582,8933 \text{ nm}$ ، رویکرد معادلات نرخ برای تجزیه و تحلیل

برهمکنش ناهمدوس بین لیزر و اتم و طرح فوتواینیازسیون انتخابی لیزری زیر برای ایزوتوپ مرجع ^{176}Yb استفاده می‌شود:



۲ - محاسبات تئوری فرایند فوتواینیازسیون

بازدهی روش فوتواینیازسیون لیزری که از روش‌های قدرتمند در حوزه جداسازی ایزوتوپی است به طور قابل توجهی تحت تأثیر طیف وسیعی از پارامترهایی کلیدی و کنترل‌کننده برهمکنش لیزر - ماده قرار دارد. این عوامل مؤثر عبارتند از: طول موج لیزر، شدت لیزر، پهنای طیفی لیزر و تأخیر زمانی میان پالسهای لیزرهای مختلف. هر کدام از این عوامل می‌تواند نقش بسیار مهمی در تعیین دقت، انتخاب پذیری و موفقیت کلی فرایند فوتواینیازسیون لیزری داشته باشد. برای بررسی دقیق اثرات پارامترهای فیزیکی لیزر، از رویکرد معادلات نرخ برای فرایند فوتواینیازسیون سه مرحله‌ای استفاده شده است. این معادلات محاسبه تراکم جمعیت در ترازهای مختلف انرژی ایزوتوپ انتخابی را امکان‌پذیر می‌سازد و درک جامعی از پاسخ اتم به میدان‌های لیزری ارائه می‌دهد. این معادلات بر اساس مراجع [۹، ۱۰] به صورت زیر بیان میشوند و مبنایی برای مطالعه کارایی و دینامیک فرایند فوتواینیازسیون لیزری انتخابی هستند:

$$\frac{dn_1}{dt} = w_1(t) \left(\frac{g_0}{g_1} n_2 - n_1 \right) + A_{21} n_2 \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = w_1(t) \left(n_1 - \frac{g_0}{g_1} n_2 \right) - w_2(t) \left(n_2 - \frac{g_1}{g_2} n_3 \right) - \frac{n_2}{\tau_2} + A_{32} n_3 \quad (2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = w_2(t) \left(n_2 - \frac{g_1}{g_2} n_3 \right) - w_3(t) n_3 - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (3)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = w_3(t) n_3 \quad (4)$$

در معادلات (۱) الی (۴)، n_i نشان‌دهنده جمعیت وابسته به زمان اتم‌ها در ترازهای انرژی است، g_i نشان‌دهنده تبهگنی

ترازهای اتمی است که بوسیله رابطه $g_i = 2J_i + 1$ محاسبه می‌شوند، و τ_i نیز طول عمر تابشی ترازهای انرژی است.



احتمال گذار اتمی بین ترازهای انرژی با ضریب اینشتین (A) بیان می‌شود [۱۱]. بنابراین با در نظر گرفتن سطح مقطع جذب همگن (σ_i) برای مرحله i با چگالی انرژی پالس لیزر یونیزه‌کننده ($I_i(\omega, t)$)، انرژی لیزر فرودی ($h\nu$) و طول زمانی پالس لیزر (T)، نرخ انتقال فوتوایونیزاسیون (W_i) را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱، ۹، ۱۰]:

$$W_i = \frac{\sigma_i I_i}{T \cdot h\nu_i}, \quad i=1,2,3 \quad (5)$$

در معادله (۵)، h ثابت پلانک و ν فرکانس فوتون فرودی است [۹]. در این معادله، چگالی انرژی پالس لیزر یونیزه‌کننده یا شدت هر پالس لیزر، مشخصه گاوسی لیزر را برای هر مرحله نشان می‌دهد که به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۰، ۱۲]:

$$\begin{aligned} I_1(\omega, t) &= \frac{2(\ln(2))^{1/2}}{\pi^{1/2}} I_0 \exp \left[-\frac{2\sqrt{\ln 2} (t-t_0)^2}{\tau_p^2} \right] \exp \left[-\frac{2\sqrt{\ln 2} (\omega-\omega_L)^2}{\Delta\omega_L^2} \right] \\ I_2(\omega, t) &= \frac{2(\ln(2))^{1/2}}{\pi^{1/2}} I_0 \exp \left[-\frac{2\sqrt{\ln 2} (t-(t_0+D_{12}))^2}{\tau_p^2} \right] \exp \left[-\frac{2\sqrt{\ln 2} (\omega-\omega_L)^2}{\Delta\omega_L^2} \right] \\ I_3(\omega, t) &= \frac{2(\ln(2))^{1/2}}{\pi^{1/2}} I_0 \exp \left[-\frac{2\sqrt{\ln 2} (t-(t_0+D_{12}+D_{23}))^2}{\tau_p^2} \right] \exp \left[-\frac{2\sqrt{\ln 2} (\omega-\omega_L)^2}{\Delta\omega_L^2} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

در معادله (۶)، $\Delta\omega_L$ مشخصه پهنای طیفی پالس لیزر است [۲۸]، I_0 حداکثر شدت اولیه لیزر، ω_L فرکانس لیزر در حداکثر شدت است، و t_0 زمان مرتبط با شدت پیک اولین پالس لیزر برای هر سه لیزر استفاده شده می‌باشند. تاخیر زمانی بین لیزر اول و دوم D_{12} و بین لیزر دوم و سوم D_{23} در نظر گرفته شده است. بازدهی یونیزاسیون و درصد غنی‌سازی نیز با استفاده از روابط زیر محاسبه میشوند [4]:

$$\eta_{xYb} = \left(\frac{n_{xYb}^{\max}}{n_{0xYb}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Degree of enrichment (\% of Yb)} = \left\{ \frac{\eta_{xYb} \times n_{0xYb}}{\sum_x \eta_{xYb} \times n_{0xYb}} \right\} \quad (8)$$

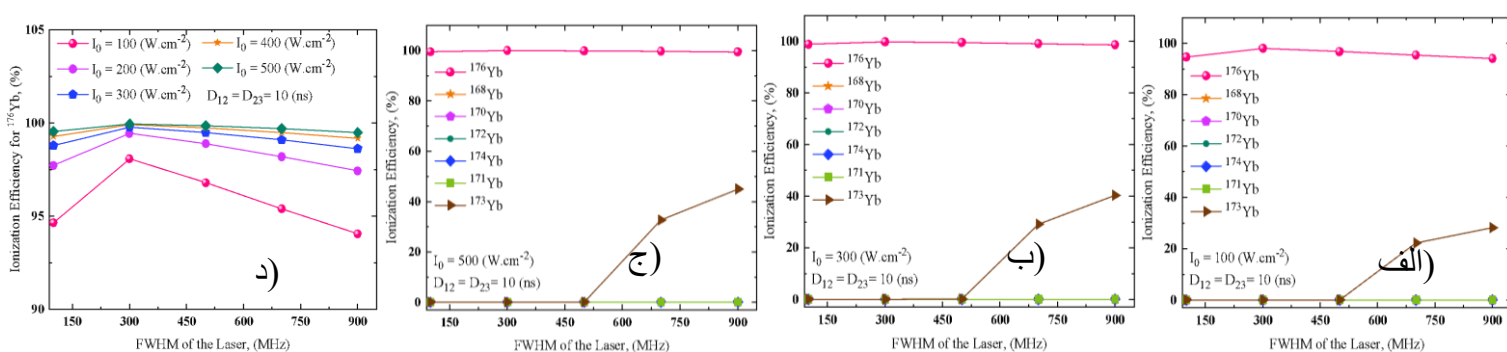
که در آن n_{0xYb} و $n_{xYb}^{\max}$ به ترتیب نشان‌دهنده حداکثر جمعیت اتمی ایزوتوپ Yb و مقدار اولیه آن هستند. محاسبات شبیه‌سازی فرایند فوتوایونیزاسیون انتخابی لیزری مستلزم حل عددی معادلات نرخ است و برای این منظور از کتابخانه‌های پایتون NumPy، SciPy، SymPy استفاده شده است.



۳- نتایج و بحث

در این مطالعه، رویکرد فوتونیوئیزاسیون انتخابی لیزری سه مرحله‌ای همراه با معادلات نرخ برای بررسی چگونگی اثرات پهنای طیفی لیزرها و شدت آن بر بازدهی یونیوئیزاسیون و درصد غنی‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. یافته‌ها حاکی از اهمیت این پارامترها در فوتونیوئیزاسیون لیزری انتخابی، برای تعیین چگونگی برانگیختگی و یونیزه‌شدن جمعیت‌های اتمی ایزوتوپ‌های خاص است، که در نهایت منجر به تأثیرگذاری بر بازدهی یونیوئیزاسیون و درصد غنی‌سازی ایزوتوپ‌های خاص می‌شود. شکل‌های (۱) و (۲) نتایج شبیه‌سازی بازده یونیوئیزاسیون و درصد غنی‌سازی تحت تأثیر تغییرات پهنای طیفی هر سه لیزر با مقادیر $\Delta\nu = (100-1000)$ MHz، با در نظر گرفتن مقادیر شدت اولیه $I_0 = (100-500)$ W.cm⁻² را نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، با تنظیم شدت اولیه لیزرها روی $I_0 = 100$ W.cm⁻²، افزایش پهنای طیفی لیزر منجر به کاهش بازدهی یونیوئیزاسیون ایزوتوپ مرجع ¹⁷⁶Yb می‌شود، در حالی که به طور همزمان بازدهی یونیوئیزاسیون ایزوتوپ ¹⁷³Yb را افزایش می‌دهد. در حالی که افزایش شدت لیزرها به مقادیر $I_0 = 300$ W.cm⁻² (شکل ۱-ب) و $I_0 = 500$ W.cm⁻² (شکل ۱-ج)، باعث افزایش مقدار بازدهی یونیوئیزاسیون ایزوتوپ مرجع ¹⁷⁶Yb و ایزوتوپ ¹⁷³Yb می‌شود. به طوری که بازدهی ایزوتوپ مرجع به ۱۰۰ درصد می‌رسد و بازدهی ایزوتوپ ¹⁷³Yb با افزایش حدوداً ۱۰ درصدی به بیش از ۴۰ درصد می‌رسد. شکل (۱-د) تغییرات بازدهی یونیوئیزاسیون ایزوتوپ مرجع ¹⁷⁶Yb را به ازای شدت‌های $I_0 = (100-500)$ W.cm⁻² نشان می‌دهد. اگر چه نتایج شبیه‌سازی حاکی از کاهش بازدهی یونیوئیزاسیون ایزوتوپ مرجع به ازای مقادیر پهنای طیفی فراتر از $\Delta\nu \geq 300$ MHz را نشان می‌دهد، اما با افزایش شدت اولیه لیزرها، با تمرکز بیشتر لیزر بر یونیوئیزاسیون ایزوتوپ مرجع، با افزایش ۷ درصدی به ازای حداکثر مقدار شدت اولیه لیزرها ($I_0 = 500$ W.cm⁻²)، بازدهی به حدوداً ۱۰۰ درصد می‌رسد.



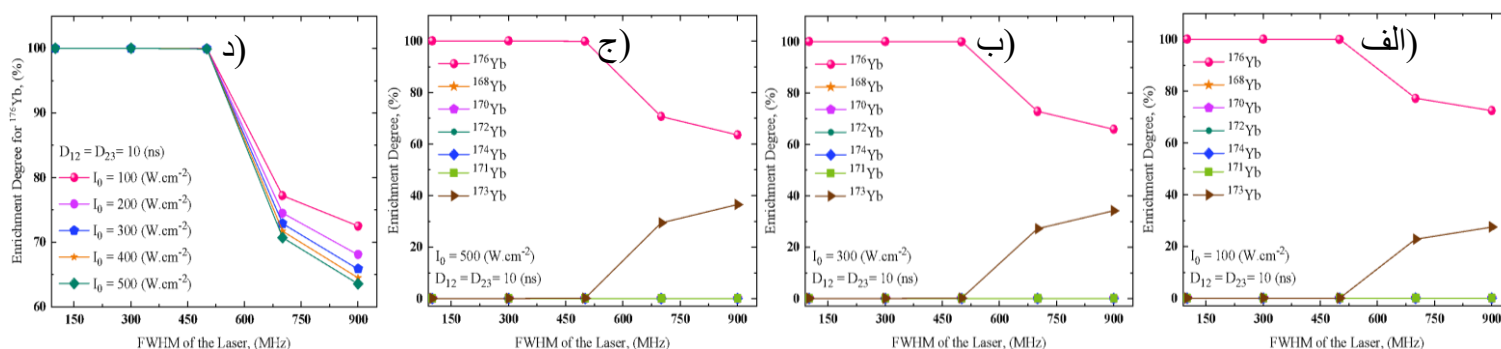
شکل (۱) بازدهی یونیوئیزاسیون همه ایزوتوپ‌ها به عنوان تابعی از پهنای طیفی لیزر با شدت اولیه لیزر

(الف) $I_0 = 100$ W.cm⁻² (ب) $I_0 = 300$ W.cm⁻² (ج) $I_0 = 500$ W.cm⁻² (د) به ازای شدت‌های

$I_0 = (100-500)$ W.cm⁻² و مقدار تاخیر زمانی $D_{12} = D_{23} = 10$ ns.



نتایج شبیه‌سازی تأثیر پهنای طیفی لیزر با مقادیر $\Delta\nu = (100-1000) \text{ MHz}$ بر درصد غنی‌سازی همه ایزوتوپ‌ها، با در نظر گرفتن طیف وسیعی از مقادیر برای شدت اولیه لیزر $I_0 = (100-500) \text{ W.cm}^{-2}$ در شکل (۲) نمایش شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که افزایش پهنای طیفی لیزر منجر به کاهش درصد غنی‌سازی ایزوتوپ مرجع ^{176}Yb میشود، شکل (۲-الف). زیرا در این حالت با کاهش تمرکز بر یونیزاسیون ایزوتوپ مرجع، سایر ایزوتوپ‌ها به ویژه ایزوتوپ ^{173}Yb یونیزه می‌شوند. اما با افزایش شدت لیزرها به مقادیر $I_0 = 300 \text{ W.cm}^{-2}$ شکل (۲-ب) و $I_0 = 500 \text{ W.cm}^{-2}$ شکل (۲-ج)، درصد غنی‌سازی ایزوتوپ مرجع ^{176}Yb به مقدار ۶۰ درصد کاهش پیدا می‌کند. این در حالی است که درصد غنی‌سازی ایزوتوپ ^{173}Yb افزایش حدوداً ۱۰ درصدی پیدا کرده و به مقدار ۴۰ درصد می‌رسد، شکل (۲-ج). درصد غنی‌سازی برای ایزوتوپ مرجع ^{176}Yb به ازای تغییرات شدت اولیه لیزرها ($I_0 = (100-500) \text{ W.cm}^{-2}$)، در شکل (۲-د) نشان می‌دهد که افزایش شدت به ازای حداکثر مقدار پهنای طیفی لیزر ($\Delta\nu = 900 \text{ MHz}$)، باعث کاهش قابل توجهی در مقدار درصد غنی‌سازی ایزوتوپ مرجع می‌شود و به حداقل مقدار خود یعنی حدوداً ۶۵ درصد می‌رسد.



شکل (۲) درصد غنی‌سازی همه ایزوتوپ‌ها به عنوان تابعی از پهنای طیفی لیزر با شدت اولیه لیزر

(الف) $I_0 = 100 \text{ W.cm}^{-2}$ (ب) $I_0 = 300 \text{ W.cm}^{-2}$ (ج) $I_0 = 500 \text{ W.cm}^{-2}$ (د) به ازای شدت‌های

$$I_0 = (100-500) \text{ W.cm}^{-2} \text{ و مقدار تاخیر زمانی } D_{12} = D_{23} = 10 \text{ ns}.$$

در جدول ۱، نتایج نهایی شبیه‌سازی فرایند فوتو یونیزاسیون انتخابی لیزری شامل مقادیر بازدهی یونیزاسیون لیزری و درصد غنی‌سازی در شدت $I_0 = 100 \text{ W.cm}^{-2}$ و دو مقدار پهنای طیفی لیزر $\Delta\nu = (100, 400) \text{ MHz}$ برای ایزوتوپ مرجع نمایش داده شده است



جدول ۱: نتایج بازدهی یونیزاسیون و درصد غنی‌سازی Yb^{176}

$I_0 = 100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$		
$\Delta\nu = 400 \text{ MHz}$	$\Delta\nu = 100 \text{ MHz}$	
۴۷٪/۹۷	۶۴٪/۹۴	بازدهی یونیزاسیون
۱۰۰٪	۱۰۰٪	درصد غنی‌سازی

۴ - نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از معادلات نرخ به شبیه‌سازی فرایند فوتیونیزاسیون انتخابی سه مرحله‌ای و تاثیر پارامترهای فیزیکی لیزر بر بازدهی یونیزاسیون و غنی‌سازی ایزوتوپ ^{176}Yb جهت تولید رادیوایزوتوپ لوتوسیوم برای کاربردهای پزشکی پرداخته شده است. برای این منظور از لیزرهایی با پهنای طیفی با محدوده مقادیر $\Delta\nu = (100-1000) \text{ MHz}$ و شدت $I_0 = (100-500) \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ با تاخیر زمانی $D_{12} = D_{23} = 10 \text{ ns}$ استفاده شده است. یافته‌های شبیه‌سازی اهمیت پهنای طیفی پالس‌های لیزر و شدت آن بر بازدهی یونیزاسیون و غنی‌سازی ایزوتوپ‌های ایتربیوم را برجسته می‌کند. به طوری که جهت یونیزه و غنی‌شدن فقط ایزوتوپ مرجع به لیزرهایی با پهنای طیفی حدود $\Delta\nu = (100-450) \text{ MHz}$ و شدت $I_0 = 100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ نیاز است. زیرا در این مقادیر پارامترهای لیزر، انرژی هر سه لیزر فقط بر ایزوتوپ مرجع متمرکز بوده و باعث یونیزه و غنی‌شدن آن می‌شود.

۵ - مراجع

- [۱] Liu, Yung S. "Laser isotope separation using two-photon selective excitation; its quantum efficiency and separation factor." *Applied Optics* ۱۳, no. ۱۱ (۱۹۷۴): ۲۵۰۵-۲۵۱۱. <https://doi.org/10.1364/AO.13.002505>



- [۲] Suryanarayana, M. V., and M. Sankari. "Simulation of isotopic selectivities and isotope ratio enhancement factors for gadolinium and lanthanum using narrow band laser excitation." *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* ۳۹ (۱۹۹۷): ۳۵-۴۰. <https://doi.org/10.1007/s004660050107>
- [۳] Chris, H. A. Y. N. A. M. "Status of gadolinium enrichment technology at LLNL." In *SPIE*, vol. ۱۸۵۹, p. ۲۴. ۱۹۹۳.
- [۴] M. V. Suryanarayana and M. Sankari, "Isotope selective three-step photoionization of ^{171}Yb ," *J. Opt. Soc. Am. B* ۳۸, ۳۳۳۱-۳۳۳۹ (۲۰۲۱). <https://doi.org/10.1364/JOSAB.435061>
- [۵] Letokhov, V. S., V. I. Mishin, and A. A. Puretzky. "Selective photoionization of atoms by laser radiation and its applications." *Progress in quantum electronics* ۵ (۱۹۷۷): ۱۳۹-۲۰۳. [https://doi.org/10.1016/0079-6727\(79\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0079-6727(79)90041-1)
- [۶] Tkachev, Aleksei N., and Sergei I. Yakovlenko. "Multistage photoionisation of ytterbium." *Quantum Electronics* ۲۶, no. ۹ (۱۹۹۶): ۸۳۹. DOI <https://doi.org/10.1070/QE1996v026n09ABEH000796>
- [۷] Zhidkov, A. G., and B. B. Krynetskii. "Selective photoionization of rare-earth element isotopes." *Journal of Russian Laser Research* ۱۵, no. ۱ (۱۹۹۴): ۳۴-۴۱. <https://doi.org/10.1007/BF02581043>
- [۸] Sahoo, A. C., P. K. Mandal, M. L. Shah, R. C. Das, and Vas Dev. "Effect of magnetic field on isotope-selective photoionization of atomic samarium using polarized lasers." *Journal of Physics Communications* ۱, no. ۵ (۲۰۱۷): ۰۵۵۰۱۰. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/aa909f>
- [۹] Sahoo, A. C., P. K. Mandal, M. L. Shah, R. C. Das, and Vas Dev. "Effect of magnetic field on isotope-selective photoionization of atomic samarium using polarized lasers." *Journal of Physics Communications* ۱, no. ۵ (۲۰۱۷): ۰۵۵۰۱۰. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/aa909f>
- [۱۰] Mandal, P. K., A. C. Sahoo, R. C. Das, M. L. Shah, A. K. Pulhani, K. G. Manohar, and Vas Dev. "Understanding photoexcitation dynamics in a three-step photoionization of atomic uranium and measurement of photoexcitation and photoionization cross sections." *Applied Physics B* ۱۲۰ (۲۰۱۵): ۷۵۱-۷۵۸. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6192-z>
- [۱۱] Letokhov, V. S. (۱۹۸۶). Laser-induced processes in spectroscopy, isotope separation, and photochemistry. *Soviet Physics Uspekhi*, ۲۹(۱), ۷۰-۸۱. <https://doi.org/10.1070/pu1986v029n01abeh003080>
- [۱۲] Sankari, M., and M. V. Suryanarayana. "Theoretical investigations on the laser isotope separation of ^{170}Yb for medical applications." *Applied Radiation and Isotopes* ۲۰۹ (۲۰۲۴): ۱۱۱۳۲۸. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2024.111328>



بهینه‌سازی جداسازی ایزوتوپی لیتیم با روش استخراج حلالی توسط ۱۵-کراون-۵ (کد مقاله

(۱۵۳۱):

رحمتی، اکرم* - ذوالفنون، احسان^۱ - چرخ، امیر*^۱ - عماری اله یاری، ساره^۱

۱- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، صندوق پستی:

۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

چکیده:

لیتیم دارای دو ایزوتوپ پایدار لیتیم-۶ و لیتیم-۷ می‌باشد. هر یک از ایزوتوپ‌های ۶ و ۷ لیتیم، از عناصر مهم در صنایع هسته‌ای می‌باشند. روش‌های مختلفی از جمله جداسازی الکترومغناطیسی، تبادل شیمیایی، لیزر، الکترولیز، تقطیر، تبادل یونی و استخراج حلالی برای جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیم بررسی شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی می‌باشند. استخراج با حلال، یکی از روش‌های امیدوارکننده برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم با انتخاب‌پذیری و بازیابی بالا، سرعت واکنش سریع، ظرفیت بالا و تجهیزات ساده می‌باشد. توسعه یک سیستم استخراج حلالی ایمن و مناسب برای جداسازی ایزوتوپ لیتیم به‌منظور جایگزینی سیستم آمالگام از ارزش قابل توجهی در صنعت هسته‌ای برخوردار است. در این کار تحقیقاتی، پس از انجام مطالعات کامل در زمینه روش استخراج حلالی و حلال‌های مناسب برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم، حلال و استخراج کننده مناسب انتخاب و آزمایشات تجربی لازم برای بهینه‌سازی شرایط استخراج در سیستم ناپیوسته انجام گرفته و شرایط بهینه جداسازی ایزوتوپی لیتیم گزارش شده است.

کلمات کلیدی: جداسازی ایزوتوپی، لیتیم، استخراج حلالی، کراون اتر، مایع یونی

Optimization of lithium isotope separation by solvent extraction using ۱۵-crown-۵

Rahmati, Akram^۱, Zolfonoun, Ehsan^۱, Charkhi, Amir^{۱*}, Ammari Allahyari, Sareh^۱

^۱- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research

Institute, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract:

Lithium has two stable isotopes, lithium-۶ and lithium-۷. Each of these isotopes plays a critical role in the nuclear industry. Various methods have been explored for the separation of lithium isotopes, including electromagnetic separation, chemical exchange, laser techniques, electrolysis, distillation, ion exchange, and solvent extraction, each with its own advantages and disadvantages. Solvent extraction is considered one of the promising methods for the isotopic separation of lithium due to its high selectivity and recovery, rapid reaction rates, high capacity, and straightforward equipment. The development of a safe and suitable solvent extraction system for the separation of lithium isotopes is of significant value in the nuclear industry, as it could replace the amalgam system. In this research work, after conducting a comprehensive study on solvent extraction methods and suitable solvents for lithium isotopic separation, an appropriate solvent and extractor were selected. The necessary experimental tests were carried out to optimize the extraction conditions in a batch system, and the optimal conditions for lithium isotopic separation have been reported.

Key words: Isotopic separation, lithium, solvent extraction, crown ether, ionic liquid



۱- مقدمه:

اکثر عناصر در طبیعت دارای بیش از یک ایزوتوپ هستند. یکی از چالش‌های علمی قرن اخیر، جداسازی ایزوتوپ مورد نیاز از یک عنصر برای استفاده در مصارف گوناگون می‌باشد. لیتیوم یکی از عناصر کاربردی و مهم در صنایع هسته‌ای بوده و دارای دو ایزوتوپ پایدار ${}^6\text{Li}$ (۷/۵۳٪) و ${}^7\text{Li}$ (۹۲/۴۷٪) می‌باشد. مقاطع جذب نوترون لیتیوم ۶ و لیتیوم ۷ به ترتیب برابر با ۹۴۰ و ۰/۳۷ بارن است. هر کدام از ایزوتوپ‌های لیتیوم نقش مهمی را در صنعت هسته‌ای بر عهده دارند. از ${}^6\text{Li}$ برای تولید ایزوتوپ استراتژیک تریتیوم (خوراک راکتورهای گداخت) و نیز به فرم ${}^6\text{LiH}$ به عنوان حفاظ راکتورهای شکافت استفاده می‌شود. لیتیوم ۷ غنی شده به فرم ${}^7\text{LiOH}$ برای تنظیم pH سیال خنک‌کننده در راکتورهای آب سبک و نیز به عنوان ترکیب ضد خوردگی در راکتورهای شکافت به کار می‌رود. یکی دیگر از کاربردهای لیتیوم ۷ استفاده از آن در راکتورهای نمک مذاب (نسل چهارم) است [۱].

به طور کلی برای جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیوم می‌توان از روش‌های جداسازی الکترومغناطیسی، تبادل شیمیایی، لیزر، الکترولیز، تقطیر، تبادل یونی و استخراج حلالی استفاده نمود، ولی روش آمالگام جیوه، تنها روشی است که در تولید صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است؛ با این حال، حجم عظیم جیوه خطرناک مصرف شده در فرآیند جداسازی آمالگام، می‌تواند مشکلات زیست محیطی زیادی را به همراه داشته باشد. استخراج با حلال، امیدوارکننده‌ترین روش برای دستیابی به روش صنعتی با انتخاب‌پذیری و بازیابی بالا، سرعت واکنش سریع، ظرفیت بالا، تجهیزات ساده آسان می‌باشد. بنابراین، جستجوی یک روش استخراج حلالی ایمن برای جداسازی ایزوتوپ لیتیوم به منظور جایگزینی سیستم آمالگام از ارزش قابل توجهی در زمینه صنعت هسته‌ای برخوردار است [۲-۷].

مطالعات متعددی اثر جداسازی خوب کراون اترها و مشتقات آن‌ها برای جداسازی ایزوتوپ لیتیوم را تأیید کرده‌اند. به عنوان مثال، بنزو-۱۵-کرون-۵ به عنوان ماده استخراج‌کننده در سیستم آبی نمک کلرید لیتیوم، ۴ آمینوبنزن ۱۵ کراون ۵ اتر ۱۶۵ و مایعات یونی حاوی ۲و۲ بی‌نفیتیل دیل ۱۷ کراون ۱۶۶۵ برای جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیوم استفاده شده‌اند.

جداسازی ایزوتوپی لیتیوم با حلال تحت تأثیر عوامل زیادی از جمله عامل کمپلکس‌کننده، نوع حلال، نمک لیتیوم، دما و غیره می‌باشد. در حال حاضر، گو و همکارانش ۱۶۷ یک سیستم استخراج جدید برای جداسازی انتخابی ایزوتوپ‌های لیتیوم با استفاده از ۲، ۲'-بینافتیل دیل-۱۷-کراون ۱۶۸ ۵ و مایع یونی به ترتیب به عنوان استخراج‌کننده و حلال استخراج بررسی کرده‌اند، که با موفقیت ایزوتوپ‌های لیتیوم را با ضریب جداسازی بالای $1/0.46 \pm 0.02$ جداسازی کردند. اما این سیستم دارای معایبی مانند هزینه گران قیمت واکنشگر سنتزی ۱۶۹ و فرآیند سنتز بسیار پیچیده بوده است. B15C5 نیز به عنوان یک نامزد برجسته برای جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیوم انتخاب شده است. تحقیقات بسیاری بر روی جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیوم با استفاده از B15C5 که به سختی در آب حل می‌شود و فرآیند سنتز کم‌هزینه و ساده‌ای دارد، متمرکز شده‌اند. نیشیزاوا ۱۷۰ و همکارانش

^{۱۶۵} polysulfone-graft-4-aminobenzo-15-crown-5- ether

^{۱۶۶} ۲, ۲'-binaphthyl-diyl-۱۷-crown-۵

^{۱۶۷} Gu et al

^{۱۶۸} 2, 2'-binaphthyl-diyl-17crown-5

^{۱۶۹} synthetic reagent

^{۱۷۰} K. Nishizawa



جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیوم را با استفاده از B15C5 به عنوان استخراج کننده گزارش کرده‌اند که دارای حداکثر ضریب جداسازی تک مرحله‌ای $1/0.44 \pm 0/0.3$ اما با ضریب توزیع کوچک بوده است. علاوه بر این، گروه فوجی ۱۷۱، B15C5 را به رزین‌های سیلیس متخلخل آغشته یا به صورت شیمیایی متصل کردند، که منجر به ضریب جداسازی $1/0.33$ در محلول مخلوط متانول-اسید هیدروکلریک شده است. جی چن و همکارانش ۱۷۲ مجموعه‌ای از مشتقات B15C5 حاوی جانشین‌های مختلف الکترون دهنده ۱۷۳ را سنتز کردند و بالاترین مقدار فاکتور جداسازی ($1/0.49 \pm 0/0.2$) را در محلول آبی CF_3COOLi در دمای ۲۸۸/۱۵ کلوین به دست آوردند. علاوه بر این، در مطالعه کمپلکس‌های کراون اتر- Li^+ توسط نظریه تابعی چگالی، بنزو ۱۵ کراون ۵ توانایی کوئوردینانس شدن قوی‌تری با یون‌های لیتیوم نسبت به بنزو-۱۲-کراون-۴ و بنزو-۱۸-کراون-۶ دارد [۸-۱۰].

۲- روش کار:

بنزو ۱۵ کراون ۵، یکی از ترکیبات ماکرو سیکلیک تجاری قابل دسترس است، که برای جداسازی یون لیتیوم می‌توان از آن استفاده نمود. این ترکیب گزینش پذیری بالایی برای یون لیتیوم مابین دیگر فلزات قلیایی را دارا می‌باشد. بنزو ۱۵ کراون ۵ قابل حل در انواع بسیاری از حلال‌های آلی بوده و در آب نامحلول است. این خواص، آن را برای استخراج مایع مایع مطلوب نموده است. مایعات یونی ۱۷۴ (IL) حلال‌های قدرتمندی هستند که دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند فشار بخار ناچیز، غیرقابل اشتعال بودن، قطبیت بالا، پایداری حرارتی بالا و گروه‌های عاملی قابل تنظیم هستند.

برای انجام عملیات استخراج حلالی، بعد از تهیه فاز آلی و آبی مورد نظر، حجم‌های مورد نظر از فازهای آبی و آلی، در لوله‌های سانتریفیوژ مخلوط شده و به آرامی به مدت مشخص تکان داده می‌شوند. جداسازی فازها در یک سانتریفیوژ با سرعت بالا در مدت زمان معین انجام می‌گیرد. پس از جداسازی فازها، فاز آبی بالایی جدا شده و و پس از رقیق کردن چندگانه مناسب، نمونه‌های مطلوب برای انجام آنالیز تهیه می‌گردد و غلظت یون‌های لیتیوم با استفاده از ICPAES اندازه گرفته می‌شود. در فرآیند استخراج، باید به عدم تشکیل فاز سوم در مرز دو فاز دقت شود و تغییر حجم فازها انقدر کم باشد که بتوان آن را نادیده گرفت. راندمان استخراج ($E\%$)، ضریب توزیع (D) و فاکتور جداسازی تک مرحله‌ای ایزوتوپ لیتیوم α از معادلات زیر به دست می‌آیند. نسبت Li ایزوتوپی در محلول را می‌توان با طیف‌سنجی جرمی پلازما جفت شده القایی اندازه‌گیری نمود.

$$E(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

$$D = \frac{C_{orgLi^+}}{C_{aqLi^+}} = \frac{[Li^+]_{org}}{[Li^+]_{aq}} = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

$$\alpha_v^f = \frac{([^fLi] / [^vLi])_{organic}}{([^fLi] / [^vLi])_{aqueous}}$$

^{۱۷۱} Fujii's group

^{۱۷۲} J. Chen et al.

^{۱۷۳} electron donating

^{۱۷۴} Ionic Liquids

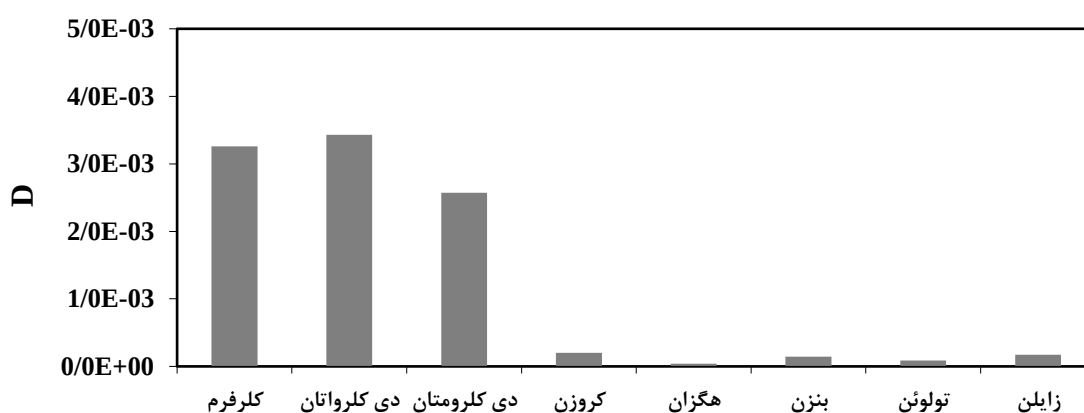


۳- نتایج:

جهت یافتن شرایط بهینه جداسازی ایزوتوپی لیتیم، نیاز به انجام آزمایشات تجربی و بررسی عوامل موثر بر استخراج می‌باشد. بدین منظور اثر عوامل مختلف بررسی شده و نتایج آن در ادامه ارائه شده است.

۳-۱- اثر نوع حلال

به منظور بررسی اثر نوع حلال آلی، استخراج و جداسازی ایزوتوپی لیتیم با اتر تاجی ۱۵-کراون-۵، در حلال‌های آلی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات فاز آلی شامل غلظت ۰/۱ مولار ۱۵-کراون-۵ در کلرفرم و فاز آبی شامل نمک لیتیم یدید با غلظت ۱/۰ مولار بودند. پس از مرحله استخراج، بازیابی لیتیم با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار انجام پذیرفته است.



شکل (۱) تغییرات ضریب توزیع لیتیم برحسب نوع حلال (فاز آبی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت غلظت ۱ مولار لیتیم کلرید، فاز آلی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت ۰/۱ مولار ۱۵-کراون-۵ در حلال‌های مختلف، زمان تماس ۹۰ دقیقه).

در شکل ۱ تغییرات ضریب توزیع لیتیم برحسب نوع حلال نشان داده شده است. از روی نتایج مشخص می‌شود استخراج لیتیم در حلال‌هایی مانند کلرفرم، دی کلرواتان و دی کلرومتان که دارای قطبیت و ثابت دی الکتریک بالا هستند زیاد می‌باشد. از سوی دیگر استخراج لیتیم در حلال‌های با قطبیت و ثابت دی الکتریک کمتر مانند کروژن، هگزان، بنزن، تولوئن و زایلن بسیار ناچیز می‌باشد. از این رو بررسی جداسازی ایزوتوپی لیتیم در سه حلال کلرفرم، دی کلرواتان و دی کلرومتان انجام پذیرفت. فاکتور جداسازی در حلال‌های کلرفرم، دی کلرواتان و دی کلرومتان تقریباً مشابه می‌باشد. از میان این سه حلال دی کلرومتان دارای ضریب توزیع کمتر و نیز فراریت بالاتر می‌باشد. دو حلال کلرفرم و دی کلرواتان جهت جداسازی ایزوتوپی لیتیم با روش استخراج حلالی مناسب می‌باشند. در این بین کلرفرم به دلیل سمیت کمتر در تست‌های بعد مورد استفاده قرار گرفت.

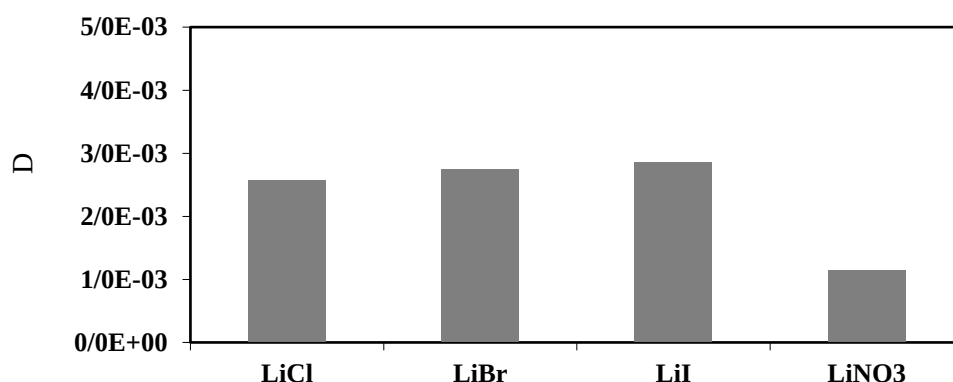
۳-۲- اثر نوع حلال بازیابی کننده

به منظور انتخاب یک حلال مناسب برای بازیابی لیتیم پس از استخراج از فاز آلی، بازیابی لیتیم بوسیله ۱۰ میلی لیتر از غلظت‌های متفاوتی از اسیدهای معدنی و نیز آب بدون یون انجام شد. نتایج نشان می‌دهد ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و همچنین آب بدون یون قادر است بازیابی لیتیم از فاز آلی را بطور کمی انجام دهد. با افزایش غلظت اسید میزان بازیابی کمی کاهش می‌یابد.



۳-۳- اثر نوع آنیون

یکی از پارامترهای موثر بر روی استخراج لیتیم در فاز آلی، نوع نمک استفاده شده از لیتیم می‌باشد. از آنجایی که لیتیم برای استخراج در فاز آلی نیاز به یک آنیون همراه دارد، نوع این آنیون بر فرآیند استخراج و جداسازی ایزوتوپی تأثیر می‌گذارد. برای این منظور، جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیم با چهار نمک لیتیم کلرید، لیتیم برمید، لیتیم یدید و لیتیم نیترات انجام پذیرفت. همان‌طور که از روی شکل ۲ مشخص است نمک لیتیم نیترات دارای کمترین ضریب توزیع و نیز کمترین فاکتور جداسازی ایزوتوپی می‌باشد.

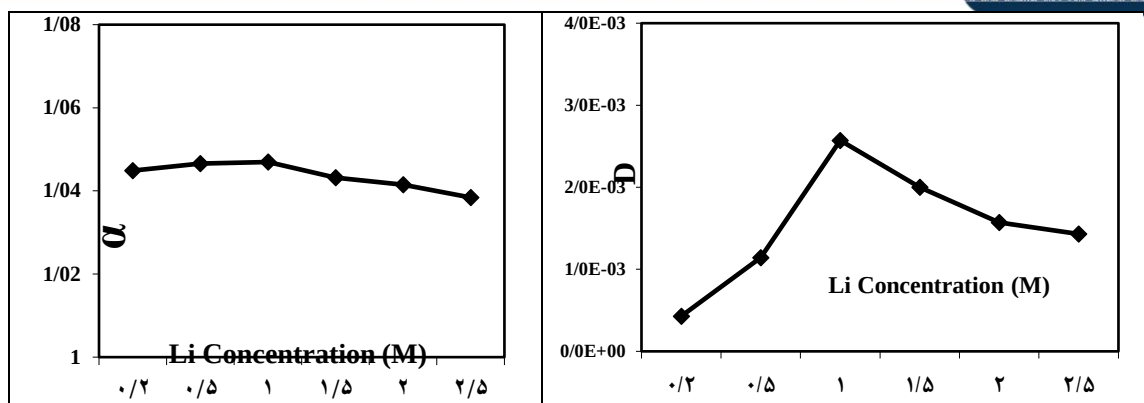


شکل (۲) تغییرات ضریب توزیع لیتیم برحسب نوع نمک (فاز آبی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت غلظت ۱ مولار لیتیم، فاز آلی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت ۰/۱ مولار ۱۵-۵ در کلفروم، زمان تماس ۹۰ دقیقه).

ضریب توزیع و فاکتور جداسازی لیتیم کلرید، لیتیم برمید و لیتیم یدید بالاتر از لیتیم نیترات و نزدیک به یکدیگر می‌باشد. در این بین ضریب توزیع لیتیم یدید کمی از دو نمک دیگر بیشتر می‌باشد. روند بدست آمده می‌تواند بر اساس تئوری اسیدها و بازهای سخت-نرم توضیح داده شود. آنیون‌های نرم‌تر مانند یدید دارای انرژی هیدراتاسیون کمتر بوده و در نتیجه استخراج پذیری آنها در فاز آلی بیشتر است. بالعکس آنیون‌های سخت‌تر مانند نیترات استخراج پذیری کمتری در فاز آلی داشته و در نتیجه ضریب توزیع آن کمتر است. با توجه به نتایج و با در نظر گرفتن قیمت کمتر نمک لیتیم کلرید، این نمک در آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴- اثر غلظت لیتیم در فاز آبی

به منظور بررسی اثر غلظت لیتیم در فاز آبی بر روی ضریب توزیع و فاکتور جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیم، غلظت لیتیم در فاز آبی در بازه ۰/۲ تا ۲/۵ مولار تغییر داده شد. همان‌طور که از روی شکل ۳ مشخص است با افزایش غلظت نمک تا ۱/۰ مولار میزان ضریب توزیع افزایش می‌یابد. افزایش ضریب توزیع تا غلظت ۱/۰ مولار احتمالاً به دلیل افزایش برهم‌کنش لیتیم با اتر تاجی می‌باشد. پس از آن به دلیل ثابت بودن غلظت اتر تاجی، با افزایش غلظت لیتیم به دلیل افزایش غلظت لیتیم استخراج نشده ضریب توزیع کاهش می‌یابد. فاکتور جداسازی لیتیم نیز تا غلظت یک مولار تقریباً مستقل از غلظت لیتیم بوده و پس از آن کمی کاهش می‌یابد.

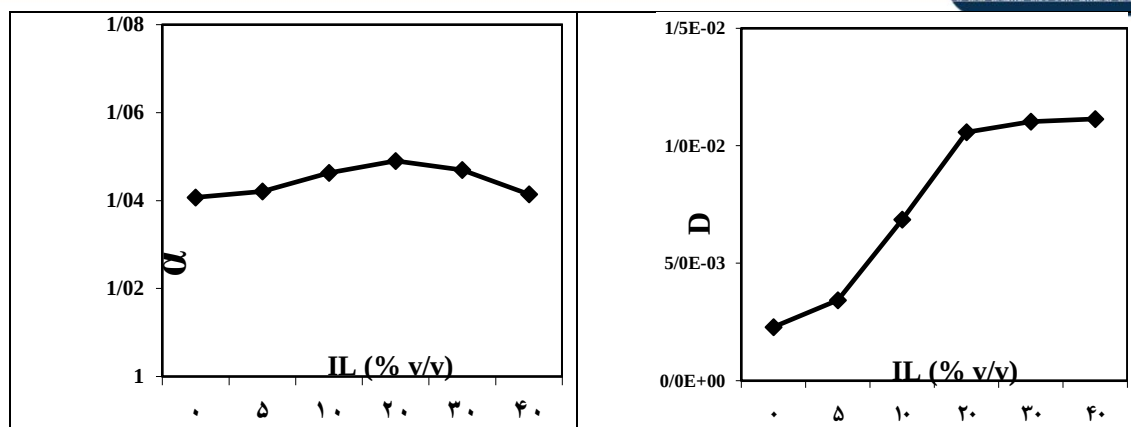


شکل (۳) نمودار تغییرات ضریب توزیع و فاکتور جداسازی ایزوتوپی لیتیم برحسب غلظت لیتیم (فاز آلی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت ۰/۱ مولار ۱۵-کراون-۵ در کلرفرم ، زمان تماس ۹۰ دقیقه).

۳-۵- اثر اضافه کردن مایع یونی

مایعات یونی در سیستم استخراج جدید نقش زیادی در ترویج جداسازی ایزوتوپ‌های لیتیم دارند، زیرا بخشی از یون‌های مایعات یونی به‌عنوان استخراج‌کننده هم افزایی ۱۷۵ در فرآیند استخراج عمل می‌کنند. به‌طور خاص، محیط آبگریز می‌تواند جداسازی ایزوتوپ لیتیم را بهبود بخشد؛ زیرا به‌طور موثر فعالیت هیدراتاسیون کمپلکس لیتیم را کاهش می‌دهد و مایع یونی آنیون‌های کوئوردیناسیون ۱۷۶ سهم زیادی در بهبود کارایی استخراج لیتیم دارد. از این رو، سیستم استخراج حاوی کراون اتر و مایع یونی یک سیستم امیدوارکننده و سازگار با محیط زیست خواهد بود و می‌تواند در جداسازی صنعتی ایزوتوپ‌های لیتیم در آینده مورد استفاده قرار گیرد. افزایش مایعات یونی به فاز آلی می‌تواند موجب افزایش راندمان استخراج لیتیم با استفاده از اترهای تاجی شود. جهت بررسی این اثر، مایع یونی BMIM-PF_6 در مقادیر ۵ تا ۴۰ درصد حجمی به کلرفرم اضافه شده و عملیات استخراج و بازیابی لیتیم انجام پذیرفت. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است افزایش مایع یونی تا میزان ۳۰ درصد موجب افزایش ضریب توزیع لیتیم در فاز آلی می‌شود. برطبق نتایج به‌دست آمده فاکتور جداسازی با افزایش مایع یونی تا میزان ۲۰ درصد به‌طور جزئی افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر میزان مایع یونی کمی کاهش می‌یابد. با افزایش میزان مایع یونی در فاز آلی به سبب افزایش قطبیت و همچنین افزایش آنیون PF_6 ، استخراج‌پذیری لیتیم در فاز آلی افزایش یافته و جداسازی ایزوتوپی بهبود می‌یابد. با افزایش بیشتر مایع یونی، به‌سبب افزایش استخراج و کاهش رقابت دو ایزوتوپ لیتیم، فاکتور جداسازی کاهش می‌یابد. در نتیجه ۲۰ درصد حجمی به عنوان میزان بهینه مایع یونی انتخاب شد.

^{۱۷۵} synergistic extractant
^{۱۷۶} coordination anions



شکل (۳) نمودار تغییرات ضریب توزیع و فاکتور جداسازی ایزوتوپی لیتیم بر حسب غلظت مایع یونی (فاز آبی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت غلظت ۱ مولار لیتیم کلرید، فاز آلی ۱۰ میلی لیتر حاوی غلظت ۰/۱ مولار ۱۵-کراون-۵ در کلروفرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه).

۴- بحث و نتیجه گیری:

در این کار تحقیقاتی به بررسی جداسازی ایزوتوپی لیتیم با روش استخراج مایع-مایع پرداخته شده است و مشخص شد که با انتخاب ۱۵-کراون-۵ در کلروفرم به عنوان فاز آلی استخراج کننده، ایزوتوپ سبک تر لیتیم-۶، در فاز آلی غنی شده است، در حالی که ایزوتوپ سنگین لیتیم-۷، در فاز آبی متمرکز شده است. شرایط بهینه به دست آمده در آزمایشات ناپیوسته به صورت می باشند. در بررسی نوع لیگاند، ۱۵-کراون-۵ انتخاب و در بررسی نوع حلال، کلروفرم و دی کلرواتان به عنوان بهترین گزینه ها پیشنهاد شدند. در مبحث نمک لیتیم برای فاز آبی خوراک، نمک لیتیم کلرید انتخاب گردید. در بهینه سازی غلظت ۱۵-کراون-۵، غلظت ۰/۲ پیشنهاد شد و با اضافه نمودن مایع یونی به فاز آلی، تاثیر بسیار خوبی در میزان استخراج مشاهده گردید. در بررسی استریپ فاز آلی، آب مقطر به عنوان عامل استریپ کننده معرفی گردید. در شرایط بهینه آزمایشات ناپیوسته، بدون استفاده از مایع یونی، ضریب توزیع ۰/۰۴۵ و فاکتور جداسازی ۱/۰۴۴ و در حضور مایع یونی به ترتیب ۰/۰۱۱ و ۱/۰۴۸ به دست آمدند.

۵- مراجع:

۱. A Comprehensive Review of Selected Major Categories of Lithium Isotope Separation Techniques, Arun Murali, Zongliang Zhang, Michael L. Free, and Prashant K. Sarswat, Phys. Status Solidi A ۲۰۲۱, ۲۱۰۰۳۴۰
۲. Engineering study on lithium isotope separation by ion exchange chromatography, Tatsuya Suzuki, Minghui Zhang, Masao Nomura, Takehiko Tsukahara, Masahiro Tanaka, Fusion Engineering and Design ۱۶۸ (۲۰۲۱) ۱۱۲۴۷۸
۳. Lithium isotope separation by liquid-liquid extraction using ionic liquid system containing dibenzo-۱۴-crown-۴, Chenglong Shi, Yongzhong Jia, Jiang Xiao, Xingquan Wang, Ying Yao, Yan Jing, Journal of Molecular Liquids ۲۲۴ (۲۰۱۶) ۶۶۲-۶۶۷



۴. Liquid-liquid extraction separation of lithium isotopes by using room-temperature ionic liquids-chloroform mixed solvent system contained benzo- 18 -crown- 5 , J. Xiao, Y. Jia, C. Shi, X. Wang, Y. Yao, Y. Jing, J. Mol. Liquids ۲۲۳, ۱۰۳۲-۱۰۳۸, ۲۰۱۶
۵. Preparation and characterization of polysulfone-graft- $4'$ -aminobenzo- 18 -crown- 5 -ether for lithium isotope separation, F. Yan, H. Pei, Y. Pei, T. Li, J. Li, B. He, Y. Cheng, Z. Cui, D. Guo, J. Cui, Ind. Eng. Chem. Res ۵۴, ۳۴۷۳-۳۴۷۹, ۲۰۱۵
۶. A green strategy for lithium isotopes separation by using mesoporous silica materials doped with ionic liquids and benzo- 18 -crown- 5 , X.S.W. Zhou, L. Gu, F. Bao, X. Xu, C. Pang, Z. Gu, Z. Li, J. Radioanal. Nucl. Chem. ۳۰۰, ۸۴۳-۸۵۲, ۲۰۱۴
۷. Theoretical prediction of $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ separation in solvent extraction system using Urey model, LiCui, XiaYang, JunfengWang, HongyanHe, YanxiaGuo, FangqinCheng, SuojiangZhang, Chemical Engineering Journal, Volume ۳۵۸, ۴۳۵-۴۴۵, ۲۰۱۹
۸. Extractive Separation of Lithium Isotopes Using Benzo- 18 -Crown- 5 . Effect of Salt Concentration, Kazushige Nishizawa & Tokuyoshi Takano, Separation Science and Technology, Volume ۲۳, ۱۹۸۸ - Issue ۶-۷, ۷۵۱-۷۵۷, ۲۰۰۶
۹. Chromatographic formation of a triadic band of lithium in hydrated LTA zeolite: An investigation on lithium isotope separation effects by ion exchange, AtsushiIshikawa, MieSasakiSusumu NaritaAkari Takeuchi HiroshiOhkiKazuoYoshino, Microporous and Mesoporous Materials, Volume ۲۴۸, ۱۱۵-۱۲۱, ۲۰۱۷
۱۰. Enrichment of ^6Li using dispersive liquid-liquid microextraction as a highly efficient technique, Mehrdad, DavoudiMohammad HassanMallah, Annals of Nuclear Energy ۶۲, ۴۹۹-۵۰۳, ۲۰۱۳



حذف یون‌های سزیم از محلول آبی با استفاده از نانوالیاف آمیخته

پلی‌آکریلونیتریل/پلی‌آنیلین الکترورسی شده (کد مقاله: ۱۵۳۲)

سجادی، سوده سادات^۱ - عماری اله یاری، ساره^۲ - صابری، رضا^{۳*}

۱- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی کاربرد پرتوها، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

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

۳- سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی راکتور و ایمنی هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

چکیده:

حذف سزیم رادیواکتیو از پسمان‌های هسته‌ای یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی مربوط به کاربردهای مختلف صنعتی و پزشکی فناوری هسته‌ای است. لذا توسعه جاذب‌های کارآمد برای حذف یون‌های سزیم از جریان‌های پسمان مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. نانوالیاف‌ها اخیراً به دلیل مزایای فراوانی که دارند، از جمله تخلخل بالا، سطح ویژه بالا در واحد جرم، قطر کوچک و ضخامت قابل تنظیم داربست، و ظرفیت جذب بالا توجه فزاینده‌ای را در حذف یون‌های فلزات سنگین به خود جلب کرده‌اند. در این مطالعه نانوالیاف آمیخته پلی‌آکریلونیتریل/پلی‌آنیلین (PAN/PANI) به روش الکترورسی تهیه و عملکرد آن‌ها به عنوان جاذب موثر یون‌های سزیم مورد ارزیابی قرار گرفت. رفتار جذب یون‌های سزیم بر روی نانوالیاف سنتز شده به عنوان تابعی از دما، زمان تماس، pH و غلظت اولیه جذب مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک جذب را می‌توان با مدل شبه مرتبه دوم توصیف کرد. بر اساس پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب خود به خود و گرماگیر است.

کلمات کلیدی: یون سزیم، نانوفیبرهای آمیخته الکترورسی شده، پلی‌آکریلونیتریل، پلی‌آنیلین

Removal of cesium ions from aqueous solution using electrospun polyacrylonitrile/polyaniline blend nanofibers

Sadjadi, Sodeh^۱, Ammari Allahyari, Sareh^۲, Saberi, Reza^{۳*}

۱- Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

۲- Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

۳- Reactor and Nuclear Safety Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, PO Box, Tehran, ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Iran

Abstract:

The removal of radioactive cesium from nuclear waste is one of the most important environmental issues related to various industrial and medical applications of nuclear technology. Therefore, the development of efficient adsorbents for the removal of cesium ions from waste streams has attracted the attention of many researchers. Nanofibers have recently gained increasing interest in the removal of heavy metal ions due to their numerous advantages,



including high porosity, high specific surface area per unit mass, small diameter, adjustable scaffold thickness, and high adsorption capacity. In this study, polyacrylonitrile/polyaniline (PAN/PANI) composite nanofibers were prepared using an electrospinning method, and their performance as effective adsorbents for cesium ions was evaluated. The adsorption behavior of cesium ions onto the synthesized nanofibers was investigated as a function of temperature, contact time, pH, and initial concentration of the adsorbate. The adsorption kinetics could be modeled using the pseudo-second-order model. Based on the thermodynamic parameters, the adsorption process is spontaneous and exothermic.

Key words: Cesium ion, Electrospun blend nanofibers, Polyacrylonitrile, Polyaniline

۱- مقدمه:

حذف سزیم رادیواکتیو از پسمان‌های هسته‌ای یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی مربوط به کاربردهای مختلف صنعتی و پزشکی فناوری هسته‌ای است [۱]. رهایش سزیم-۱۳۷ می‌تواند منجر به سمیت بیولوژیکی قابل توجه و تجمع طولانی مدت در محیط شود. جذب سزیم رادیواکتیو و قرار گرفتن در معرض تابش داخلی ممکن است منجر به سرطان‌زایی سلولی و خطرات ژنتیکی مانند لوسمی شود [۲]. بنابراین مطالعات مختلفی برای توسعه جاذب‌های کارآمد برای حذف یون‌های سزیم از جریان‌های پسمان در حال انجام است. از آغاز کشف پلیمرهای آلی تلاش زیادی برای سنتز و استفاده از جاذب‌های مختلف مبتنی بر پلیمر برای تصفیه پسمان‌ها اختصاص داده شده است که این مسئله به دلیل استحکام اسکلت عالی و قابل تنظیم آنها، گروه‌های عاملی سطح و خواص تجزیه پذیر آنها است. پلی‌آنیلین (PANI) یکی از پلیمرهای رسانا است که در کاربردهای مرتبط با محیط زیست و حذف آلاینده‌های آب مورد توجه فزاینده‌ای قرار گرفته است. دلیل این مسئله پایداری حرارتی، نامحلول بودن، هزینه کم و خاصیت کی‌لِت‌کنندگی این پلیمر است که به گروه‌های عاملی آمین و ایمین در زنجیره‌های پلیمر مربوط می‌شود. با این حال از نقطه نظر عملی ظرفیت جذب پایین و قابلیت بازیافت و همچنین درجه بالای تجمع ذرات و پایداری مکانیکی ضعیف این پلیمر همچنان نیاز به بهبود دارد. در این رابطه مطالعات بسیاری اخیراً بر روی سنتز و کاربرد کامپوزیت‌های مختلف مبتنی بر پلی آنیلین با استفاده از مواد مختلف متمرکز شده است. نانوالیاف اخیراً به دلیل مزایای فراوانی که دارند، از جمله تخلخل بالا، سطح ویژه بالا در واحد جرم، قطر کوچک و ضخامت قابل تنظیم داربست، و ظرفیت جذب بالا توجه فزاینده‌ای را در حذف یون‌های فلزات سنگین به خود جلب کرده‌اند. الکتروروسی یک رویکرد آسان برای ساخت ساختارهای فیبری از انواع مختلف پلیمرهای سنتزی و طبیعی با ویژگی‌های قابل کنترل نانوالیاف نهایی است. تولید نانوالیاف PANI خالص با الکتروروسی نسبتاً دشوار است. مشکلات تولید نانوالیاف PANI عمدتاً به دلیل حلالیت ضعیف PANI در حلال‌های متداول و وزن مولکولی کم آن است که به معنی قابلیت کشسانی ناکافی محلول آن برای الکتروروسی مستقیم به لیاف است. یکی از مؤثرترین راه‌ها برای تسهیل فرآیند الکتروروسی، اختلاط PANI با پلیمرهای با وزن مولکولی بالا برای افزایش کشسانی محلول است. پلی اکریلونیتریل (PAN) خواص جالبی مانند ترشوندگی و مقاومت شیمیایی بالا از خود نشان می‌دهد و به طور گسترده در نانوفیلتراسیون استفاده می‌شود. در این تحقیق برای تقویت بیشتر خاصیت جذب PANI، نانوالیاف آمیخته PAN/PANI با فرآیند الکتروروسی تهیه شد. سپس نانوالیاف آمیخته الکتروروسی شده برای جذب یون‌های سزیم مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر مانند pH، دما و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش کار:

۲-۱- تهیه نانو الیاف آمیخته PAN/PANI

PANI با پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین با استفاده از پرسولفات آمونیوم به عنوان عامل اکسید کننده در یک محیط اسیدی تهیه شد. واکنش در دمای صفر درجه سانتیگراد انجام شد. به طور خلاصه، ۱ گرم آنیلین در ۷۵ میلی لیتر ۱ M HCl حل شد



و محلول پرسولفات آمونیوم (۲/۵ گرم در ۲۵ میلی لیتر ۱ M HCl) تحت هم زدن مداوم به آن اضافه شد. مخلوط واکنش یک شب در دمای صفر درجه سانتیگراد هم زده شد. رسوب تشکیل شده با فیلتراسیون جمع آوری و با آب دیونیزه شسته شد تا آب بی رنگ شود. در نهایت محصول به مدت ۴۸ ساعت در خلأ خشک شد. برای ساخت نانوالیاف PAN/PANI، محلول الکتروریسی با حل کردن PANI (۵ (w/w)٪) در N - متیل-۲-پیرولیدون (NMP) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تهیه شد. محلول PAN با غلظت ۲۰ (w/w)٪ در NMP به طور جداگانه تهیه شد و به صورت قطره‌ای به محلول PANI اضافه شد و هم زدن به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ادامه یافت. الیاف آمیخته الکتروریسی شده با ترکیبات در محدوده ۱۰-۳۰ درصد وزنی PANI در الیاف نهایی با افزودن مقادیر مختلف محلول PAN ۲۰٪ به محلول PANI ۵٪ تهیه شد در حالی که غلظت کل محلول‌های مخلوط ثابت نگه داشته شد (۱۲/۵٪). سپس محلول با استفاده از ولتاژ مثبت ۱۸ kV الکتروریسی شد. فاصله بین نازل و جمع کننده ۱۵ سانتی متر با سرعت تزریق ثابت یک میلی لیتر در ساعت تنظیم شد.

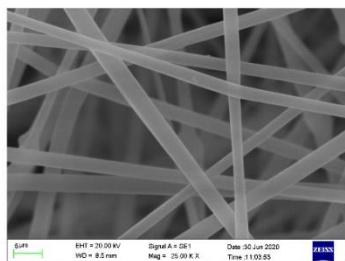
۲-۲- آزمایشات جذب

آزمایش‌های جذب برای بررسی اثر دما (۲۵-۷۵ درجه سانتیگراد)، زمان جذب (تا ۶۰۰ دقیقه)، pH محلول برابر با (۹-۲) و غلظت اولیه یون سزیم (۴۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر) انجام شد. برای آزمایشات جذب ناپیوسته (بج) ۵۰ میلی گرم جاذب با ۲۰ میلی لیتر محلول آبی سزیم کلراید مخلوط شد و در حمام شیکر با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به تعادل رسید (به استثنای مطالعات بررسی اثر دما). پس از انجام واکنش برای مدت زمان معین، جاذب با صاف کردن جدا شده و غلظت یون سزیم باقیمانده در محلول آنالیز و راندمان حذف یون سزیم (R) و ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل (qe) تعیین شد.

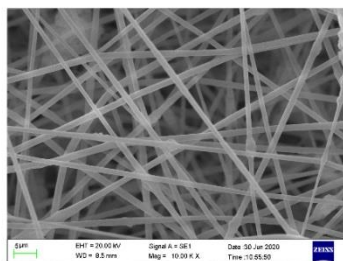
۳- نتایج:

۳-۱- مشخصه‌یابی نانو الیاف آمیخته PAN/PANI

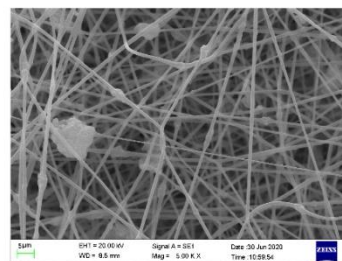
مورفولوژی نانوالیاف (۳۰ wt٪)، (۲۰ wt٪)، (۱۰ wt٪) PAN/PANI با SEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱ الف مشاهده می‌شود، مورفولوژی و قطر متوسط نانوالیاف به شدت به غلظت PANI بستگی دارد. با افزایش غلظت PANI در محلول از ۱۰ wt٪ به ۲۰، میانگین قطر نانوالیاف کاهش می‌یابد. مشابه الیاف (۱۰ wt٪) PAN/PANI، نانو الیاف (۲۰ wt٪) PAN/PANI دارای سطح صاف با ساختار الیافی همگن هستند در حالی که در نانوالیاف (۳۰ wt٪) PAN/PANI تشکیل بید مشاهده شد. این نتایج با مطالعات پیشین در مورد دیگر نانوالیاف آمیخته با PANI مطابقت دارد. این مشاهده می‌تواند به این دلیل باشد که PANI به دلیل تغییرات ساختار زنجیره پلیمری ویسکوزیته محلول الکتروریسی را کاهش و رسانایی آن را افزایش می‌دهد [۳]. الگوی XRD نانوالیاف (۲۰ wt٪) PAN/PANI یک پیک پراش پهن را در حدود ۲θ برابر با ۲۵° نشان می‌دهد که مربوط به صفحات پراش (۰,۰,۱) و (۱,۱,۰) PANI است. نانوالیاف آمیخته همچنین دارای پیک پراش مشخصه PAN واقع در ۲θ برابر با ۱۷° است که می‌تواند به ساختار شش وجهی پراش (۱,۰,۰) PAN نسبت داده شود (شکل ۱ ب) [۳]. پایداری حرارتی نانوالیاف آمیخته (۲۰ wt٪) PAN/PANI با آنالیز TGA مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱ ج). نانوالیاف کاهش وزن تقریباً ۲ درصد، مربوط به تبخیر حلال در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد را نشان دادند. کاهش سریع جرم در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به دلیل اکسیداسیون حرارتی PAN و به دنبال آن کربنیزاسیون آهسته رخ می‌دهد.



(a)

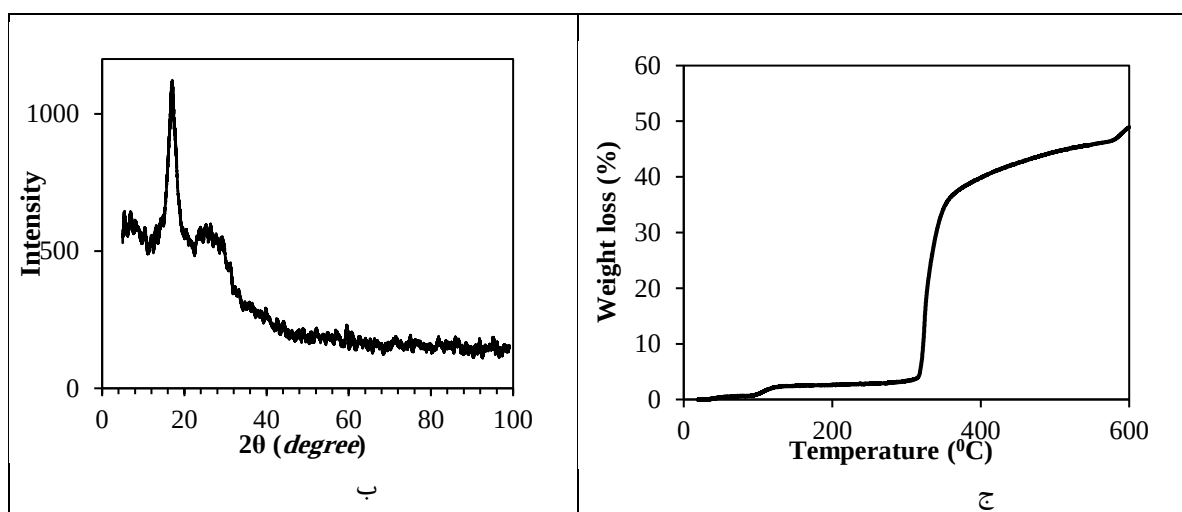


(b)



(c)

الف



ب

ج

شکل (۱). الف) تصاویر SEM نانوالیاف: (a) PAN/PANI (۱۰ wt%) (b) PAN/PANI (۲۰ wt%) (c) PAN/PANI (۳۰ wt%)
ب) الگوی XRD نانوالیاف PAN/PANI (۲۰ wt%) ج) دیاگرام TGA نانوالیاف PAN/PANI (۲۰ wt%)

۳-۲- مطالعات جذب

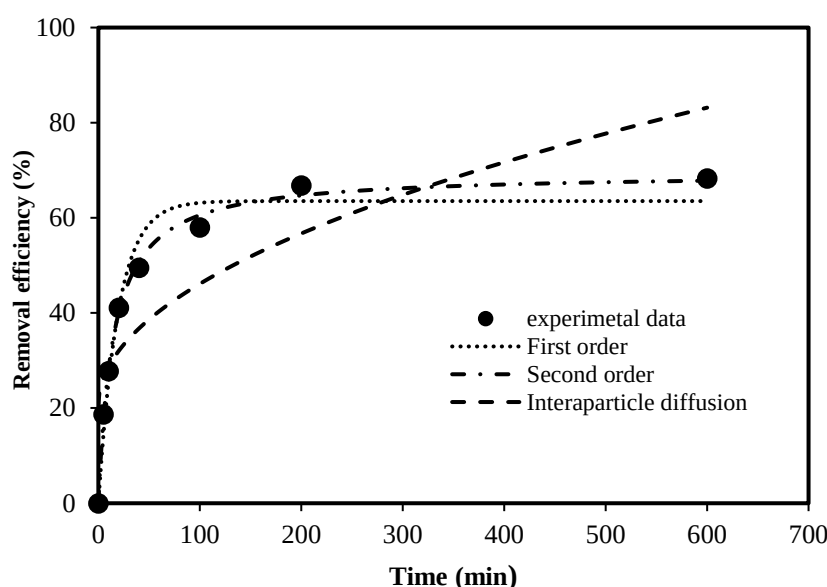
pH نمونه می‌تواند با تغییر شیمی سطح نانوالیاف بر عملکرد جاذب تأثیر بگذارد. تأثیر pH بر حذف یون‌های سزیم در محدوده ۲ تا ۹ بررسی شد (شرایط جذب: ۵۰ میلی گرم جاذب، غلظت یون سزیم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان جذب ۲۰۰ دقیقه در دمای محیط). نتایج نشان داد که ظرفیت جذب یون سزیم با افزایش pH محلول به ۶ به شدت افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. می‌توان اینطور تفسیر کرد که در pH بسیار اسیدی، گروه‌های عاملی (یعنی گروه‌های آمین و ایمین) موجود در سطح نانوالیاف تمایل دارند یون‌های H^+ را از محلول جذب کنند و بار کلی مثبت دارند که دافعه الکترواستاتیکی با یون‌های فلزی ایجاد می‌کند. علاوه بر این، رقابت بین H^+/H_2O^+ و یون‌های سزیم با بار مثبت منجر به راندمان جذب پایین می‌شود. بررسی اثر زمان جذب بر حذف یون سزیم نشان داد که در ۲۰-۵ دقیقه اول جذب سریع است و سپس سرعت جذب با گذشت زمان روند افزایشی ملایمی را دنبال می‌کند. تعادل جذب در طی ۲۰۰ دقیقه به دست آمد. برای شناسایی سرعت جذب و مرحله تعیین سرعت، از سه مدل سینتیکی متداول شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ بین ذره‌ای برای داده‌های سینتیکی استفاده شد. آزمایش‌های سینتیکی با شرایط عملیاتی بهینه با دوز جاذب ۵۰ میلی گرم، غلظت سزیم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۶ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تمام داده‌های سینتیکی برای جذب یون سزیم بر روی نانوالیاف آمیخته PAN/PANI محاسبه شده از منحنی‌های برازش غیرخطی مربوطه در شکل ۲ و جدول ۱ نشان داده شده است. مقادیر مقایسه ضریب همبستگی R^2 ، که معیاری از کیفیت برازش منحنی‌های سینتیکی است، به وضوح نشان می‌دهد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای توصیف جذب یون‌های سزیم روی جاذب نانوالیاف مناسب تر است. علاوه



بر این، در مدل سینتیک شبه مرتبه دوم مقدار q_e محاسبه شده از مدل سینتیکی بسیار نزدیک به مقدار تجربی به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهند که فرآیند جذب سزیم بر روی نانوالیاف PAN/PANI توسط فرآیند جذب شیمیایی کنترل می‌شود و انتقال جرم در مکانیسم جذب نقش ندارد.

جدول ۱: پارامترهای مدل سینتیک برای جذب یون‌های سزیم روی جاذب نانوالیاف PAN/PANI (۲۰ wt%)

پارامتر	مدل شبه مرتبه اول	مدل شبه مرتبه دوم	مدل نفوذ بین ذره‌ای
R^2	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۷۱
ثابت‌ها	k_1 ۰/۰۵۱۳	k_2 ۰/۰۰۲۴	k_p ۱/۰۲۲
	q_e ۲۵/۴۱	q_e ۲۷/۷۹	I ۸/۲۳



شکل (۲) آنالیز رگرسیون جذب یون سزیم بر روی نانوالیاف آمیخته PAN/PANI (۲۰ wt%) با استفاده از مدل‌های سینتیکی مختلف.

تأثیر دمای محلول بر عملکرد جذبی جاذب سنتز شده در محدوده دمایی ۲۵-۷۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای بالا برای جذب سزیم مطلوب‌تر است و فرآیند جذب گرماگیر است. برای به دست آوردن ماهیت ترمودینامیکی جذب سزیم توسط نانوالیاف PAN/PANI، پارامترهای ترمودینامیکی انرژی استاندارد گیبس (ΔG^0)، آنتروپی استاندارد (ΔS^0) و آنتالپی استاندارد (ΔH^0) با استفاده از معادله وانتیهف محاسبه شد (جدول ۲). نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند جذب خود به خود است (مقادیر ΔG^0 منفی بود). همچنین مقدار مثبت ΔH^0 نشان داد که فرآیند جذب گرماگیر است.

جدول ۲: پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب یون سزیم بر روی نانوالیاف آمیخته PAN/PANI (۲۰ wt%)

دما (K)	ΔG^0 (J/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
۲۹۸	- ۱۱۲۰۱/۹۲	۳۱۴۲/۳۶	- ۱۱/۸۲



-۱۱/۸۲	۳۱۴۲/۳۶	- ۱۱۳۲۰/۱۵	۳۰۸
-۱۱/۸۲	۳۱۴۲/۳۶	- ۱۱۴۳۸/۳۸	۳۱۸
-۱۱/۸۲	۳۱۴۲/۳۶	- ۱۱۵۵۶/۶۲	۳۲۸
-۱۱/۸۲	۳۱۴۲/۳۶	- ۱۱۶۷۴/۸۵	۳۳۸
-۱۱/۸۲	۳۱۴۲/۳۶	- ۱۱۷۹۳/۰۸	۳۴۸

۴- بحث و نتیجه گیری:

نانوالیاف آمیخته پلی اکریلونیتریل/ پلی آنیلین با روش الکترورسی ساخته شده و به عنوان جاذبی موثر برای حذف یون سزیم از محلول آبی استفاده شد. سینتیک جذب یون سزیم روی نانوالیاف PAN/PANI مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه پیشنهادی pH برابر ۹، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد است. سینتیک جذب سزیم روی این جاذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. ماهیت حذف یون‌های سزیم گرماگیر و خود به خود بود.

۵- مراجع:

[۱] Kwon S, Kim Y, Roh Y (۲۰۲۱) Effective cesium removal from Cs-containing water using chemically activated opaline mudstone mainly composed of opal-cristobalite/tridymite (opal-CT). Scientific Reports ۱۱:۱۵۳۶۲.

[۲] Saberi R, Sadjadi S, Ammari Allahyari S, Charkhi A (۲۰۲۱) Poly(ϵ -caprolactone) electrospun nanofibers decorated with copper hexacyanoferrate as an ion exchanger for effective cesium ion removal. Separation Science and Technology: ۱-۱۳.

[۳] Qavamnia SS, Nasouri K (۲۰۱۵) Conductive polyacrylonitrile/polyaniline nanofibers prepared by electrospinning process. Polymer Science Series A ۵۷:۳۴۳-۳۴۹.



بررسی تاثیر کلراید منیزیم و آهن بر بازده استخراج لیتیم با حلال تری بوتیل فسفات/بوتیل استات/کروزن (کد مقاله: ۱۵۳۹)

بهادری، محمد مهدی^۱ - اتوکش، آقا محمد^۲ - عماری الهیاری، ساره^{۳*} - ظاهری، پریسا^۴

۱- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده انرژی، گروه هسته‌ای، گرایش مهندسی چرخه سوخت، تهران- ایران

۲- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

چکیده:

لیتیم به عنوان یکی از فلزات استراتژیک با کاربردهای متعدد در صنعت هسته‌ای، به ویژه در تولید تریتیوم و تنظیم pH در راکتورهای آب‌سبک، اهمیت ویژه‌ای دارد. علاوه بر این، لیتیم در تولید باتری‌های یون لیتیم و ذخیره‌سازی انرژی نیز نقش مهمی ایفا می‌کند. بنابراین با توجه به تقاضای روزافزون برای این فلز، لزوم توسعه روش‌های کارآمد استخراج آن را افزایش داده است. این مطالعه به بررسی تاثیر غلظت افزودنی کلراید منیزیم و کلراید آهن (III) بر فرآیند استخراج لیتیم از محلول‌های آبی در فرایند ناپیوسته پرداخته است. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش غلظت کلراید منیزیم و کلراید آهن (III) موجب افزایش قابل توجهی در بازده استخراج لیتیم می‌شود. در این تحقیق، از حلال ۶۰ درصد تری بوتیل فسفات (TBP)، ۲۰ درصد بوتیل استات و ۲۰ درصد کروزن برای استخراج لیتیم استفاده شده است. نتایج به‌دست آمده حاکی از کارایی بالای این ترکیب حلال در افزایش بازده استخراج لیتیم است.

کلمات کلیدی: لیتیم، استخراج حلالی، کلراید منیزیم، کلراید آهن، انتخاب‌پذیری

Effect of magnesium and iron(III) chloride on lithium extraction efficiency using TBP/butyl acetate/kerosene solvent

Bahadori, Mohammad Mahdi^۱, Outokesh, Agha Mohammad^۲, Ammari Allahyari, Sareh^{۳*}, Zaheri, Parisa^۴

۱- Sharif University of Technology, Faculty of Energy, Nuclear Engineering Department, Fuel Cycle Engineering Division, Tehran, Iran

۲- Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶, Tehran, Iran

Abstract:

Lithium, as one of the strategic metals, has numerous applications in the nuclear industry, particularly in tritium production and pH regulation in light-water reactors. Additionally, lithium plays a significant role in the production of lithium-ion batteries and energy storage. This study investigates the effect of two parameters, magnesium chloride and iron(III) chloride, on the lithium extraction process from aqueous solutions in a batch process. The results showed that increasing the concentrations of magnesium and iron(III) chloride significantly enhanced the lithium extraction efficiency. In this study, a solvent mixture consisting of ۶۰% TBP, ۲۰% butyl acetate, and ۲۰% kerosene was used, which demonstrated high efficiency in improving extraction performance.

Key words: Lithium, Solvent Extraction, Magnesium chloride, iron(III) chloride, Selectivity



۱- مقدمه:

لیتیم به عنوان یکی از فلزات استراتژیک، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارد. این فلز به‌ویژه در صنعت هسته‌ای برای تولید تریتیوم^{۱۷۷} و در تنظیم pH راکتورهای آب‌سبک^{۱۷۸} مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. علاوه بر این، لیتیم در تولید باتری‌های یون لیتیم و ذخیره‌سازی انرژی نقش مهمی ایفا می‌کند و این امر با توجه به تقاضای روزافزون برای این فلز، لزوم توسعه روش‌های کارآمد استخراج آن را افزایش داده است [۲]. یکی از روش‌های اصلی استخراج لیتیم از محلول‌های آبی، استفاده از حلال‌های آلی است که می‌تواند بازده استخراج را به طور قابل توجهی بهبود دهد [۳].

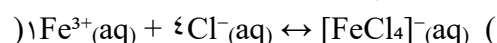
سال ۲۰۱۱، ژو ژیانگ^{۱۷۹} و همکارانش به بررسی استخراج لیتیم با استفاده از سیستم تری بوتیل فسفات^{۱۸۰} (TBP) به همراه استخراج‌کننده کلراید آهن (III) (FeCl_3) در کروزن^{۱۸۱} پرداختند. نتایج نشان داد که کلراید منیزیم (MgCl_2) بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر منابع کلرید دارد. علاوه بر این، سیستم TBP/ FeCl_3 برای جداسازی لیتیم از شورابه‌ها با نسبت بالا Mg/Li مؤثرترین روش شناخته شد [۴].

لی هوی فنگ^{۱۸۲} و همکارانش در سال ۲۰۲۰، استخراج لیتیم با سیستم تری‌بوتیل‌فسفات (TBP) به همراه هم‌استخراج‌کننده^{۱۸۳} کلراید آهن (III) (FeCl_3) در کروزن را بررسی کردند و دریافتند که با افزایش غلظت کلراید منیزیم (MgCl_2)، استخراج لیتیم بهبود پیدا می‌کند و تأثیر یون کلراید (Cl^-) در این فرآیند بیشتر از یون منیزیم (Mg^{2+}) است. همچنین، FeCl_3 به عنوان هم‌استخراج‌کننده، با تشکیل آنیون‌های تک‌ظرفیتی مانند FeCl_4^- ، انتخاب‌پذیری بالایی برای استخراج لیتیم ایجاد می‌کند. این سیستم (TBP/ FeCl_3) برای جداسازی لیتیم از شورابه‌ها^{۱۸۴} با نسبت بالای Mg/Li بسیار مؤثر است [۵].

در سال ۲۰۲۲، لی هوی فنگ^{۱۸۵} و همکارانش مکانیزم استخراج لیتیم با سیستم حلال TBP را بررسی کردند. آن‌ها به چالش‌های تشکیل فاز سوم^{۱۸۶} و راهکارهایی برای حذف آن پرداختند و ترکیب TBP با حلال‌های آلی مانند بوتیل استات^{۱۸۷} (BA) را مؤثر در افزایش حلالیت کمپلکس^{۱۸۸} استخراج‌شده و بهبود بازده استخراج یافتند. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه (۶۰٪ TBP، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و نسبت فاز ۱:۱)، بازده استخراج به بیش از ۹۹/۹٪ رسید و فاز سوم کاملاً حذف شد. این پژوهش زمینه‌ساز بهبود فرآیندهای صنعتی استخراج لیتیم شد [۶].

مکانیزم‌های مربوط به این استخراج در زیر آمده است:

۱- تشکیل کمپلکس بین FeCl_3 و یون‌های کلراید در محلول آبی:



۲- تشکیل کمپلکس لیتیم در فاز آبی:



۳- حل شدن کمپلکس در فاز آلی:

^{۱۷۷} Tritium

^{۱۷۸} Light-water reactors

^{۱۷۹} Zhiyong Zhou

^{۱۸۰} Tributyl phosphate

^{۱۸۱} Kerosene

^{۱۸۲} Hui-fang Li

^{۱۸۳} Co-extractant

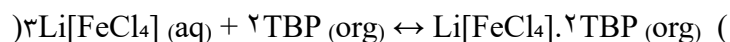
^{۱۸۴} Brines

^{۱۸۵} Hui-fang Li

^{۱۸۶} Third phase

^{۱۸۷} Butyl acetate

^{۱۸۸} Complex



که در روابط بالا زیرنویس $^{189}(\text{aq})$ و $^{190}(\text{org})$ برای فاز آبی و آلی به کار رفته است [۷].
با توجه به این نکات، مطالعه حاضر به بررسی تاثیر غلظت‌های کلراید منیزیم و کلراید آهن (III) بر کارایی استخراج لیتیم با استفاده از حلال ۶۰٪ TBP، ۲۰٪ بوتیل استات و ۲۰٪ کروزن پرداخته است. این تحقیق می‌تواند به بهبود روش‌های استخراج لیتیم و افزایش بهره‌وری این فرآیند کمک کند.

۲- روش کار:

در این مطالعه، آب مقطر به‌عنوان حلال فاز آبی استفاده شد. کلراید لیتیم، کلراید منیزیم و کلراید آهن (III) از شرکت سیگما آلدریج^{۱۹۱} آلمان تأمین و با غلظت‌های مشخص به آب مقطر اضافه شدند. کروزن صنعتی به‌عنوان رقیق‌کننده فاز آلی از بازار داخلی تهیه گردید. در فاز آلی، ترکیبی از TBP و بوتیل استات، به نسبت حجمی ۶۰٪ TBP، ۲۰٪ بوتیل استات و ۲۰٪ کروزن مخلوط شدند. پس از آماده‌سازی دو فاز، آن‌ها به نسبت حجمی ۱:۱ در ظروف پلی‌اتیلنی قرار گرفتند و به مدت یک ساعت در شیکر مخلوط شدند. پس از اتمام فرآیند، دو فاز بلافاصله در قیف جداکننده از یکدیگر تفکیک شدند. سپس فاز آبی به میزان ۱۰ برابر رقیق گردید و غلظت لیتیم در آن با استفاده از آزمون اسپکترومتری نشر اتمی با ICP اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج:

۳-۱- اثر نسبت $[\text{Fe}]/[\text{Li}]$ بر بازده استخراج

تحلیل تأثیر نسبت $[\text{Fe}]/[\text{Li}]$ که در شکل ۱ نشان داده شده است، تأثیر مثبت و قابل توجه این عامل را بر درصد بازده استخراج که از رابطه‌ی (۴) محاسبه می‌گردد، تأیید می‌کند. با افزایش نسبت $[\text{Fe}]/[\text{Li}]$ از ۱ به ۲، بازده استخراج به‌طور معناداری افزایش می‌یابد. خط روند نمودار دارای شیب صعودی واضحی است که نشان‌دهنده بهبود بازده استخراج با افزایش این نسبت است. در نقطه طراحی، یعنی نسبت $[\text{Fe}]/[\text{Li}]$ برابر با ۱/۵، بازده استخراج حدود ۶۰٪ است، اما با افزایش نسبت $[\text{Fe}]/[\text{Li}]$ به مقادیر بالاتر، بازده استخراج به حدود ۷۰٪ می‌رسد. باندهای اطمینان ۹۵٪ موجود در نمودار تأکید می‌کنند که این روند افزایشی پایدار است و تأثیر معنادار عامل $[\text{Fe}]/[\text{Li}]$ بر بازده استخراج را به وضوح نشان می‌دهند. بنابراین، این عامل

^{۱۸۹} Aqueous phase

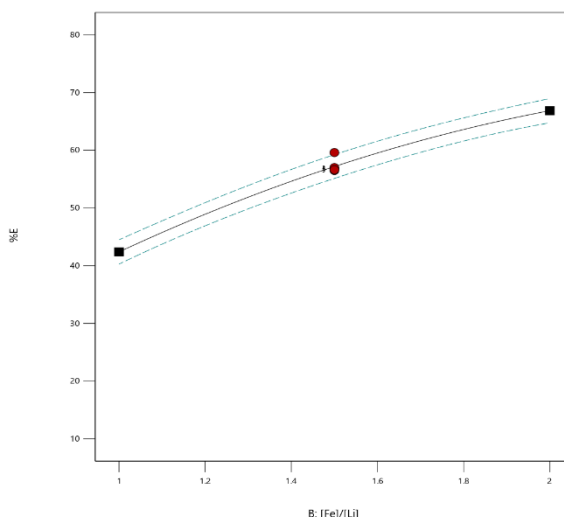
^{۱۹۰} Organic phase

^{۱۹۱} Sigma-Aldrich



به‌عنوان مؤثرترین عامل در بهبود بازده استخراج شناسایی می‌شود و بهینه‌سازی این نسبت می‌تواند تأثیر چشمگیری بر افزایش کارایی فرآیند استخراج داشته باشد. در طراحی بهینه فرآیند، توجه ویژه به این عامل ضروری است.

$$E\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4)$$



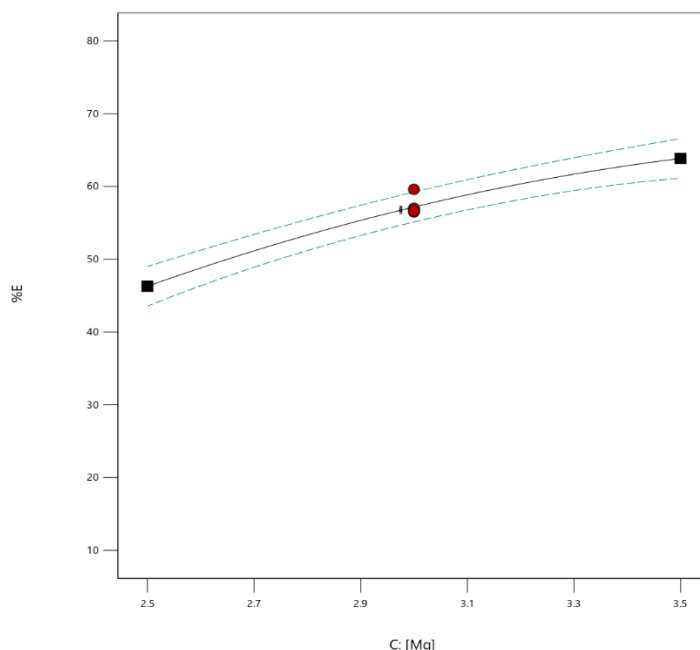
که در رابطه‌ی بالا C_0 و C به ترتیب نشان‌دهنده‌ی غلظت لیتیم در محلول آبی اولیه و پس از استخراج هستند.

شکل (۱) تأثیر نسبت $[Fe]/[Li]$ بر بازده استخراج

(فاز آبی: کلراید لیتیم ۰/۰۴۳ مولار و نسبت $[Fe]/[Li]=1/5$ / فاز آلی: BA، TBP و کروزن به ترتیب ۶۰، ۲۰ و ۲۰ درصد حجمی)

۳-۲- اثر غلظت کلراید منیزیم بر بازده استخراج

بررسی تأثیر غلظت $[Mg]$ بر درصد بازده استخراج که در شکل ۲ نشان داده شده است، حاکی از آن است که افزایش غلظت $[Mg]$ از ۲/۵ به ۳/۵ مولار باعث بهبود تدریجی و ملایم بازده استخراج می‌شود. نمودار مورد نظر دارای خط روند صعودی ملایم است که تأثیر مثبت غلظت $[Mg]$ بر بازده استخراج را نشان می‌دهد. در نقطه طراحی، با غلظت ۳ مولار، بازده استخراج حدود ۶۰٪ ثبت گردید و با افزایش غلظت $[Mg]$ به ۳/۵ مولار، بهبود ملایمی در بازده استخراج مشاهده شد. باندهای اطمینان ۹۵٪ (خطوط آبی) نشان‌دهنده این هستند که روند افزایشی با قطعیت و پایداری همراه است و تغییرات غلظت $[Mg]$ تأثیر مثبتی بر بازده استخراج دارند. در نتیجه، عامل $[Mg]$ تأثیر مثبت بر بازده استخراج دارد، اما این تأثیر در مقایسه با عامل $[Fe]/[Li]$ کمتر و تدریجی‌تر است. بنابراین، بهینه‌سازی غلظت $[Mg]$ می‌تواند به بهبود بازده استخراج کمک کند، اما اولویت اصلی باید به بهینه‌سازی عامل $[Fe]/[Li]$ اختصاص یابد.



شکل (۲) تاثیر غلظت کلراید منیزیم بر بازده استخراج

(فاز آبی: کلراید لیتیم و کلراید منیزیم به ترتیب ۰/۰۴۳ و ۳ مولار / فاز آلی: TBP، BA و کروزن به ترتیب ۶۰، ۲۰ و ۲۰ درصد حجمی)

۳-۳- استخراج در شرایط بهینه

با توجه به مطالب بیان شده، شرایط بهینه با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها تعیین شد. این شرایط شامل غلظت کلراید منیزیم ۳/۵ مولار و نسبت $[Fe]/[Li]$ برابر با ۲ است. تحت این شرایط بهینه، بازده استخراج برابر با ۷۱٪ به دست آمد. علاوه بر این، انتخاب پذیری لیتیم نسبت به منیزیم که با استفاده از رابطه (۵) محاسبه شد، ۶۵۳ به دست آمد. این نتایج نشان دهنده بازده بالای فرآیند استخراج و انتخاب پذیری قابل توجه لیتیم در این روش است.

$$Se = \frac{\frac{C_{Li}^{Li} - C_{Li}^{Mg}}{C_{Li}^{Mg}}}{\frac{C_{Mg}^{Li} - C_{Mg}^{Mg}}{C_{Mg}^{Mg}}} \quad (5)$$

که در رابطه‌ی بالا، C_{Li}^{Li} و C_{Li}^{Mg} نشان دهنده‌ی غلظت لیتیم و C_{Mg}^{Li} و C_{Mg}^{Mg} نشان دهنده‌ی غلظت منیزیم به ترتیب در محلول آبی اولیه و پس از استخراج هستند.

۴- بحث و نتیجه‌گیری:

نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که غلظت $[Mg]$ و نسبت $[Fe]/[Li]$ دو عامل کلیدی مؤثر بر بازده استخراج لیتیم هستند. افزایش غلظت $[Mg]$ از ۲/۵ به ۳/۵ مولار باعث بهبود تدریجی بازده استخراج می‌شود، اما این تأثیر در مقایسه با نسبت $[Fe]/[Li]$ کمتر است. در حالی که غلظت $[Mg]$ اثر ملایم‌تری دارد، نسبت $[Fe]/[Li]$ تأثیر سریع‌تر و معنادارتری در بهبود عملکرد فرآیند نشان می‌دهد. افزایش این نسبت از ۱ به ۲ موجب افزایش بازده استخراج از ۶۰٪ به ۷۰٪ شد. با توجه به آزمایشات، نسبت بهینه $[Fe]/[Li]$ برابر با ۲ و غلظت $[Mg]$ ۳/۵ مولار بهترین بازده استخراج (۷۱٪) و انتخاب پذیری (۶۵۳)



را ارائه داد. بنابراین، بهینه‌سازی این دو عامل می‌تواند به‌طور چشمگیری بازده استخراج را افزایش دهد و در بهینه‌سازی فرآیندهای صنعتی استخراج لیتیم باید به نسبت $[Fe]/[Li]$ و شرایط عملیاتی آن توجه ویژه‌ای شود.

۵- مراجع:

- [۱] Zhang, X., Zhang, W., & Li, H. (۲۰۱۹). "Application of Lithium in Nuclear Fusion and Light-water Reactors." *Journal of Nuclear Science and Technology*, ۵۶(۳), ۳۴۵-۳۶۰.
- [۲] Li, M., Tan, Y., & Zhang, T. (۲۰۲۰). "Lithium-ion Batteries and Their Role in Energy Storage Systems." *Energy Materials*, ۹(۲), ۱۱۵-۱۲۸.
- [۳] Yuan, Y., Li, Z., & Zhao, J. (۲۰۱۸). "Solvent Extraction of Lithium from Aqueous Solutions: A Review of Solvent Systems." *Hydrometallurgy*, ۱۸۷, ۹۵-۱۱۰.
- [۴] Zhiyong Zhou, Wei Qin, Yang Liu, Weiyang Fei (۲۰۱۱). Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Kerosene and $FeCl_3$. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ۵۷(۱), ۸۲-۸۶.
- [۵] Li, H.-F., Li, L.-J., Li, W., & Zhou, Y.-Q. (۲۰۲۰). The key factors and mechanism study on lithium extraction by TBP- $FeCl_3$ extraction system. *Chemical Physics Letters*, ۷۵۴, ۱۳۷۷۴۰.
- [۶] Hui-fang Li, Li-juan Li, Wu Li. Study of lithium extraction mechanism by TBP extraction system. *Chemical Physics Letters*, ۷۹۱ (۲۰۲۲), Article ۱۳۹۳۷۱, Elsevier.
- [۷] Xu, P., & Tan, X. (۲۰۲۳). Mechanistic studies on lithium extraction from aqueous solutions using TBP and $FeCl_3$. *Separation Science and Technology*, ۵۸(۷), ۱۱۶۳-۱۱۷۲.



ساخت میکروکانال و مقایسه عملکرد جداسازی ایزوتوپی لیتیم توسط کراون اترها در آن (کد

مقاله : ۱۵۴۴)

رحمتی، اکرم* - عماری اله یاری، ساره^۱ - ذوالفنون، احسان^۱ - چرخ، امیر^۱
۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

چکیده:

هدف از بررسی تکنولوژی‌های میکرومقیاس در عملیات انتقال جرم رسیدن به کیفیت بالای اختلاط واکنش‌دهنده‌ها در کمترین فضا، زمان و انرژی است. میکروراکتورها قابلیت ساخت با استفاده از مواد مختلفی از جمله پلیمرها، سیلیکون، فلزات، فولاد ضد زنگ، شیشه و سرامیک را دارند. استخراج مایع-مایع به‌طور گسترده در فرآیندهای صنایع مختلف به‌کار گرفته می‌شود و استفاده از میکروکانال‌ها برای انجام استخراج حلالی روشی موثر می‌باشد. در این کار تحقیقاتی یک میکروکانال نوع Y-Y شیشه‌ای با ابعاد ۵۰۰ میکرومتر × ۹۰ میکرومتر × ۶ سانتی‌متر برای تماس موثر بین دو مایع در استخراج حلالی طراحی و ساخته شده است. برای حک کانال بر روی شیشه از تکنیک لیزر دی‌اکسید کربن به‌دلیل کم‌هزینه بودن و زمان برش کوتاه استفاده شد. جداسازی ایزوتوپ لیتیوم در سیستم استخراج مایع-مایع با استفاده از کراون اترها به‌عنوان عامل کمپلکس‌سازی بسیار مناسبی داشته است. ${}^6\text{Li}$ در فاز حلال استخراج‌کننده و ${}^7\text{Li}$ در فاز آبی متمرکز و غنی می‌گردد. در سیستم میکروکانال استفاده شده جریان خوراک و حلال همسو بوده و بنابراین معادل با ۱ مرحله تعادلی می‌باشد. اثر نوع اتر تاجی بر ضریب توزیع و فاکتور جداسازی لیتیم در سیستم استخراجی میکروکانال بررسی شده و علاوه بر عملکرد مناسب میکروکانال، مشاهده شد بیشینه ضریب توزیع و فاکتور جداسازی مربوط به ۱۵-کراون-۵ است.

کلمات کلیدی: میکروکانال، استخراج مایع-مایع، جداسازی ایزوتوپی لیتیم، کراون اتر

Construction of microchannel and comparison of lithium isotope separation performance by crown ethers in it

Rahmati, Akram^{1*}, Ammari Allahyari, Sareh¹, Zolfonoun, Ehsan¹, Charkhi, Amir¹
Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute,
Nuclear Fuel Cycle Research School

Abstract:

The Purpose of investigating microscale technologies in mass transfer operations is to achieve high quality mixing of reactants in the least space, time and energy. Microreactors have been made using various materials including polymers, silicon, metals, stainless steel, glass and ceramics. Liquid-liquid extraction is widely used in various industrial processes, and the use of microchannels to perform solvent extraction is an effective method. In this research work, a y-y glass microchannel with dimensions of $500\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m} \times 6\ \text{cm}$ was designed and fabricated for effective contact between two liquids in solvent extraction. For inscribing the channel on the glass, CO_2 laser technique is used due to short cutting time and low cost. Lithium isotope separation in a liquid-liquid extraction system using crown ethers as complexing agents have very good results. ${}^6\text{Li}$ is concentrated and enriched in the extractant solvent phase and ${}^7\text{Li}$ in the aqueous phase. In the microchannel system used, the feed and solvent flow are co-current and therefore equivalent to 1 equilibrium step. The effect of crown ether type on the distribution



coefficient and separation factor of lithium in the microchannel extraction system was investigated and in addition to the good performance of the microchannel, it was observed that the maximum distribution coefficient and separation factor was related to ۱۵-crown-۵.

Key words: Microchannel, liquid-liquid extraction, lithium isotope separation, crown ether

۱- مقدمه:

سیستم‌های میکروسیال^{۱۹۲}، متشکل از کانال‌هایی با ابعاد مشخصه در مقیاس میکرومتر، انقلابی در تجزیه و تحلیل شیمیایی ایجاد کرده‌اند، که در آن روش جداسازی (به‌عنوان مثال استخراج با حلال) معمولاً به‌عنوان ابزاری برای کمک به شناسایی یک ماده مورد نظر در میکروکانال‌ها، مقاومت‌های انتقال را کاهش داده و نرخ انتقال جرم و حرارت را افزایش می‌دهد. چالش اصلی میکروکانال‌ها، سختی‌های ساخت و انتخاب سیال عامل موردنیاز برای جریان یافتن در این کانال‌ها است. افت فشار بالا و قدرت پمپ بالای موردنیاز نیز از دیگر چالش‌های پیش رو است. در سال‌های اخیر، میکروکانال‌ها به‌خاطر مزایایی از جمله مسیر انتقال کوتاه، دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، امکان انجام واکنش‌هایی شامل مواد خطرناک و سمی، ایمنی، نرخ تولید بالا، بازده بالا و هندسه ساده در فرآیندهای انتقال جرم مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مشکل استفاده از میکروکانال‌ها، افت فشار نسبتاً زیاد و محدودیت در به‌کارگیری جریان حاوی ذرات جامد می‌باشد. میکروکانال‌ها برای انجام واکنش‌هایی که شامل شرایط یا مواد خطرناک هستند، بسیار جذاب می‌باشند. از آنجا که مسیرهای انتقال در میکروکانال‌ها حداقل بوده و به‌دلیل محدودیت فیزیکی در اندازه فاز پراکنده، نواحی سطحی مشخصی دارند، برای انجام واکنش‌های دو فازی، عملیات انتقال جرم گاز-مایع و مایع-مایع بسیار مفید هستند. با توجه به این مزیت‌ها، مطالعات زیادی در مورد واکنش‌ها، انتقال جرم گاز-مایع و مایع-مایع و سایر فرآیندهای جداسازی در میکروکانال‌ها گزارش شده است. افزایش مقیاس مطمئن مزیت متمایز دیگر میکروکانال‌ها است [۱].

لیتیم دارای دو ایزوتوپ پایدار لیتیم-۶ و لیتیم-۷ می‌باشد. هر یک از ایزوتوپ‌های ۶ و ۷ لیتیم، از عناصر مهم در صنایع هسته‌ای می‌باشند. در حال حاضر، روش‌های زیادی برای جداسازی ایزوتوپ لیتیم، از جمله آمالگام، کروماتوگرافی، جداسازی غشایی، لیزر، مهاجرت الکتریکی، رزین تبادل یونی، و استخراج با حلال مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. روش آمالگام جیوه (با فاکتور جداسازی تک مرحله‌ای بزرگ حدود ۱/۰۵) به‌دلیل برتری نسبت به سایر روش‌های غنی‌سازی ایزوتوپی لیتیم، تنها روشی است که در تولید صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است، با این حال، حجم عظیم جیوه خطرناک مصرف شده در فرآیند جداسازی، می‌تواند مشکلات زیستی و زیست محیطی زیادی را به همراه داشته باشد. استخراج با حلال، امیدوارکننده‌ترین روش برای دستیابی به روش صنعتی با انتخاب‌پذیری و بازیابی بالا، سرعت واکنش سریع، ظرفیت بالا و تجهیزات ساده می‌باشد. بنابراین، جستجوی یک روش استخراج حلالی ایمن برای جداسازی ایزوتوپ لیتیم به‌منظور جایگزینی سیستم آمالگام از ارزش قابل توجهی در زمینه صنعت هسته‌ای برخوردار است. تبادل ایزوتوپی بین کمپلکس‌های لیتیم در دو فاز، مبنای اصلی جداسازی با استخراج حلالی است [۲-۳].

انواع کراون اترها، با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با فلزات قلیایی با توجه به انتخاب اندازه‌شان نسبت به این کاتیون‌ها کارکرد استخراجی مناسبی داشته‌اند. کراون‌های ۴، ۵ و ۶ گزینش‌پذیری بالایی برای لیتیم مابین دیگر فلزات قلیایی را دارند. قابل حل در انواع بسیاری از حلال‌های آلی بوده و در آب نامحلول هستند. این خواص، آن‌را برای استخراج مایع مایع حتی در مقیاس میکرو مطلوب نموده است.

در این کار تحقیقاتی با مطالعه و بررسی میکروکانال‌ها، طراحی و ساخت میکروکانال مناسب برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم با حلال آلی، انجام شده است. سپس عملکرد میکروکانال در جداسازی ایزوتوپی لیتیم با ۳ کراون مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

^{۱۹۲} Microfluidic systems



۲- روش کار:

در این پژوهش به طراحی، ساخت و راه‌اندازی میکروراکتور مناسب جهت جداسازی ایزوتوپی لیتیم با روش استخراج حلالی پرداخته شده است. طیف وسیعی از مواد برای ساخت میکروراکتورها استفاده می‌شود. انتخاب ماده به عوامل مختلفی از جمله شرایط عملیاتی (فشار و دما)، خواص فیزیکی مخلوط واکنش (pH، ویسکوزیته و واکنش پذیری) هزینه، توانایی تولید انبوه و سهولت ساخت بستگی دارد. میکروراکتورهای شیشه‌ای دارای این مزیت هستند که پیشرفت واکنش قابل مشاهده است. روش‌های متنوعی برای ساخت میکروکانال‌ها استانداردسازی شده است. به‌طور کلی این روش‌ها را می‌توان به دودسته‌ی روش‌های قدیمی و روش‌های مدرن تقسیم‌بندی کرد. اخیراً فناوری میکروماشین‌کاری با لیزر با توجه به پتانسیل آن برای ساخت تعداد نامحدودی از هندسه‌ها، کانون توجهات را به خود جلب کرده است. معمول‌ترین انواع لیزر به کار رفته در ساخت میکروکانال‌ها لیزرهای دی‌اکسید کربن و نارسنگ نئودیموم آلومینیوم است. روش حکاکی با استفاده از لیزر کربن دی‌اکسید دارای مزیت‌هایی از جمله عدم نیاز به هیچ‌گونه ماسک و قالب، مقرون به صرفه‌تر بودن، پایین بودن زمان ساخت، و در دسترس‌تر بودن امکانات می‌باشد. از جمله اشکالات این روش صاف نبودن دیواره کانال‌های ساخته شده می‌باشد که این اشکال به دلیل شکننده بودن شیشه در اثر اعمال لیزر است. برای حل این مشکل از روش ماشین‌کاری با CNC استفاده شد، که امکان ایجاد کانال‌های یکنواخت‌تری را ممکن می‌ساخت. همچنین در روش لیزر، نمی‌توان کانال‌هایی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ میکرومتر ساخت [۴].

در ابتدا کانال نوع Y-Y طراحی و با استفاده از روش لیزر کربن دی‌اکسید و نیز ماشین‌کاری طرح بر روی شیشه حکاکی گردید. موتور دستگاه لیزر یا CNC با حرکت گام به گام، طرح میکروکانال را به قلم‌زن منتقل می‌کند و به این ترتیب طرح بر شیشه حک می‌شود. این عمل موجب زبری و ناهمواری سطح میکروکانال ایجاد شده می‌شود. برای رفع زبری از یک جسم نوک تیز مانند سوزن سرنگ استفاده شد تا تراشه‌های ایجادشده از سطح میکروکانال جدا شود زبری و ناهمواری سطح کاهش یابند.

سوراخ‌های ورودی و خروجی جریان میکروکانال، بر شیشه رویی با مته الماس به قطر ۳ میلی‌متر ایجاد شد و سپس دو لایه شیشه با محلول اسیدی به مدت و تعداد دفعات کافی شسته شدند تا برای مرحله اتصال به یکدیگر آماده شوند. از اتصال حرارتی برای اتصال دو عدد شیشه مورد نظر استفاده شده است. مزیت این روش در آن است که اتصال انجام شده، به مواد خورنده و حلال‌ها مقاوم می‌باشد و می‌توان از این نوع سیستم برای استفاده هر نوع حلالی و بسیاری از اسیدها و بازهای قوی استفاده نمود. برای پیوند گرمایی شیشه‌ها، لایه‌ها تا دمایی نزدیک یا بیشتر از دمای گذار شیشه بالا برده شدند. فرایند گرمادهی و سردشدن باید با دقت انجام شود چراکه ممکن است موجب شکستن شیشه یا عدم پیوند شود. بنابراین، اعمال یک برنامه زمانی مناسب برای فرایند گرمادهی و سردشدن شیشه، لازم است. در مرحله بعدی هلدر استیل برای میکروکانال شیشه‌ای ساخته شده و به بررسی استخراج حلالی برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم در میکروکانال و مقایسه عملکرد ۳ کراون اتر مختلف پرداخته شده است.

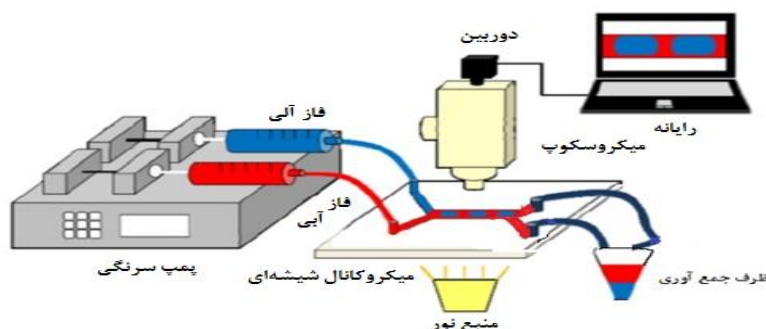


شکل (۱): تصویر میکروکانال ساخته شده و سیستم آزمایشگاهی استفاده شده برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم

برای جداسازی ایزوتوپی لیتیم در سیستم پیوسته (میکروکانال) از پمپ سرنگی دو کاناله میکروولتری ساخت شرکت توس نانو با دقت ۱ میکرولیتر در دقیقه کمک گرفته شده است. برای این منظور هر یک از سرنگ‌های پمپ از حجم‌های برابر



محلول‌های آلی و آبی، پر می‌شوند. پس از تنظیم دبی هر یک از پمپ‌ها، در دمای محیط محلول‌های خوراک به درون میکروکانال تزریق می‌شوند. دو فاز آبی و آلی از راه لوله‌هایی از جنس پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) با قطر خارجی ۵ میلی‌متر و قطر داخلی ۴ میلی‌متر با پمپ سرنگی به درون میکروکانال تزریق می‌شوند و در آنجا باهم در تماس قرار می‌گیرند. جریان خروجی از میکروکانال در ظرف جمع‌آوری محصول، جمع‌آوری و در آنجا دو فاز تحت نیروی جاذبه از یکدیگر جدا می‌شوند. برای مشاهده الگوهای جریان ایجاد شده، از میکروسکوپ با بزرگنمایی ۴۰۰ استفاده شده است. همچنین، برای ضبط فیلم و عکس از الگوهای جریان، دوربین بر روی مسیر کانال قرار داده شده است. اطلاعات ضبط شده با دوربین به طور مستقیم وارد رایانه و ذخیره می‌شوند. شماتیک سیستم استخراج با میکروکانال در شکل ۲ نمایش داده شده است.

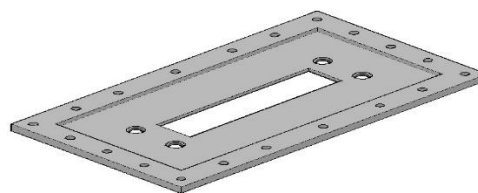
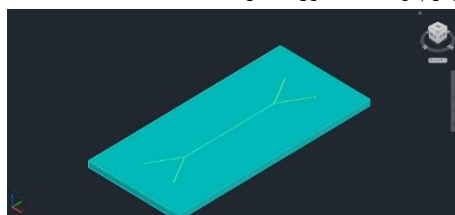


شکل (۲) شماتیک سیستم جداسازی ایزوتوپی پیوسته لیتیم در میکروکانال

۳- نتایج:

۳-۱- ساخت میکروکانال

برای ساخت میکروراکتور شیشه‌ای، ابتدا دو صفحه شیشه‌ای تهیه می‌شود. سپس شستشوی شیشه‌ها به منظور زدودن هر گونه آلودگی سطحی صورت می‌گیرد. پس از شستشو با آب مقطر، شیشه‌ها در آون با دمای 110°C به مدت ۱ ساعت برای تبخیر تمامی آب موجود بر روی شیشه قرار گرفته و طرح مورد نظر با استفاده از دستگاه لیزر بر روی آن‌ها حکاکی می‌شود. در مرحله بعدی چهار سوراخ به عنوان ۲ ورودی و ۲ خروجی میکروراکتور بر روی شیشه حکاکی نشده، دریل می‌شوند. پس از آن هر دو شیشه با آب مقطر شستشو داده شده و درون محلول مناسب جهت اچ شدن که متشکل از نسبتی مناسب از اسید هیدروفلوریک (HF) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) است، به مدت ۴۰ دقیقه قرار داده می‌شود. طی این مدت هر ۴ دقیقه به منظور شستشوی هرگونه CaF_2 تشکیل شده بر روی شیشه، شستشو با محلول رقیقی از اسید هیدروکلریک (HCl) صورت می‌گیرد. سپس هر دو قطعه شیشه با آب مقطر شسته شده درون آون با دمای 110°C به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده می‌شوند تا تمامی آب موجود در کانال‌ها تبخیر شوند. در مرحله بعد هر دو شیشه بر روی هم قرار گرفته و با استفاده از اتصال حرارتی در کوره بهم وصل می‌شوند. سپس اتصالات با استفاده از چسب مخصوص بر روی صفحات چسبانده می‌شوند. در مرحله بعدی طراحی هلدر میکروراکتور با صفحات لاستیکی مقاوم در برابر کلروفرم و اسید صورت گرفت.



شکل (۳): نمایشی از نقشه‌های سه بعدی هلدر و میکروکانال ساخته شده شیشه‌ای

پس از آب‌بندی میکروکانال ساخته شده، بررسی جداسازی ایزوتوپی لیتیم با ۳ کران مختلف در این میکروکانال انجام شده است. ضریب توزیع لیتیم (D) و فاکتور جداسازی (فاکتور غنی‌سازی یا α) از معادلات ۱ و ۲ به دست می‌آیند که در آن C_0 و



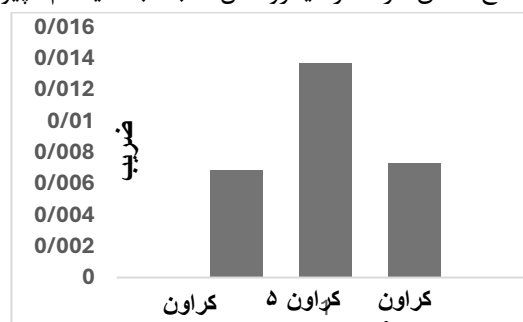
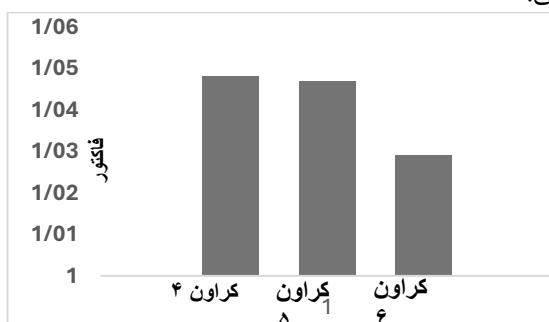
C_{eq} به ترتیب غلظت اولیه و نهایی یون لیتیم در فاز آبی (میلی لیتر بر دقیقه) هستند. V_{aq} و V_{org} بر حسب میلی لیتر به ترتیب حجم فاز آبی و آلی می‌باشند. نسبت ایزوتوپی لیتیم در محلول با روش طیف‌سنجی جرمی پلازما جفت شده القایی (ICP-MS) اندازه گیری شده است.

$$D = \frac{C_{orgLi^+}}{C_{aqLi^+}} = \frac{[Li^+]_{org}}{[Li^+]_{aq}} = \frac{C - C_e}{C_e} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad \text{معادله (۱)}$$

$$\alpha = \frac{([^6Li]/[^7Li])_{org}}{([^6Li]/[^7Li])_{aq}} = \frac{([^6Li]/[^7Li])_{strip}}{([^6Li]/[^7Li])_{feed}} \quad \text{معادله (۲)}$$

۲-۳- مقایسه جداسازی ایزوتوپی کراون اترهای مختلف

جهت بررسی اثر نوع لیگاند در میکروکانال، سه اتر تاجی ۱۲-کراون-۴، ۱۵-کراون-۵ و دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ که در تحقیقات گذشته، شرایط بهینه جداسازی ایزوتوپی لیتیم در سیستم ناپیوسته برای آن‌ها به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفتند. در آزمایشات میکروکانال (شرایط پیوسته) فاز آلی شامل غلظت ۰/۱ مولار اترهای تاجی در حلال کلرفرم و فاز آبی شامل نمک لیتیم کلرید با غلظت ۱ مولار بوده و آزمایشات در دما و فشار محیط انجام شده است. در شکل ۴ تغییرات ضریب توزیع و فاکتور جداسازی لیتیم بر حسب نوع لیگاند نشان داده شده است. مشابه با نتایج سیستم ناپیوسته، در میکروکانال نیز بیشینه ضریب توزیع و فاکتور جداسازی مربوط به ۱۵-کراون-۵ می‌باشد. فاکتور جداسازی دو اتر ۱۵-کراون-۵ و ۱۲-کراون-۴، تقریباً مشابه بوده و فاکتور جداسازی لیگاند دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ نسبت به دو اتر تاجی دیگر کمتر است. پایین‌تر بودن فاکتور جداسازی دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ به دلیل بزرگتر بودن حفره مرکزی لیگاند و در نتیجه کاهش انتخابگری آن نسبت به ایزوتوپ‌ها می‌باشد. این روند در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است. مقایسه نتایج آزمایشات پیوسته و ناپیوسته، نشان داد که در میکروکانال فاکتور جداسازی تغییر چندانی نکرده است ولی ضریب توزیع حدود ۵ برابر افزایش یافته است. علت این افزایش، بیشتر شدن سطح تماس فازها در میکروکانال نسبت به سیستم ناپیوسته می‌باشد [۵-۶].



شکل (۴) تغییرات ضریب توزیع و فاکتور جداسازی با تغییر نوع لیگاند در میکروکانال

از آن‌جا که مقدار انتقال جرم در الگوهای جریان مختلف با یکدیگر متفاوت است، در همه آزمایش‌های انجام شده در حین انجام فرایند استخراج، الگوهای جریان با میکروسکوپ مشاهده شده است. نتایج آزمایشات نشان داد کمترین دبی آبی مورد نیاز برای به دست آوردن الگوی جریان موازی دبی آبی ۱۶ میکرولیتر در دقیقه و دبی آلی ۲۵۰ میکرولیتر در دقیقه است. فیلم مشاهده شده از جریان در میکروکانال در دبی مورد بررسی، نشان داد فقط در چند ثانیه ابتدایی ورود جریان به میکروکانال (که هنوز کانال کامل پر نشده و به حالت پایدار نرسیده است)، جریان اسلاگ برقرار است و در زمان کمتر از ۳۰ ثانیه پس از شروع آزمایش، جریان از حالت اسلاگ به موازی تبدیل شده است. [۷].



۴- بحث و نتیجه گیری:

تقاضای فراوانی برای کوچک‌سازی تجهیزات در تمام بخش‌های صنعتی ایجاد شده است. در دو دهه اخیر کاربرد میکروآکتورها پیشرفت چشمگیری داشته است. نسبت سطح به حجم بالای میکروآکتورها سبب می‌شود واکنش‌های شیمیایی با مواد بیشتر (انتقال جرم بیشتر) و انرژی بیشتر (انتقال حرارت بیشتر) انجام گیرند. همچنین این نسبت سطح به حجم بالا سبب ارتباط بیشتر واکنش‌دهنده‌ها شده و در نتیجه واکنش شیمیایی با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. بنابراین زمان اقامت در میکروآکتورها نسبت به سیستم‌های مرسوم کمتر بوده و در نتیجه کنترل‌های مرسوم برای کنترل این سیستم‌ها خیلی کند هستند.

در این کار تحقیقاتی ابتدا به ساخت میکروکانال نوع Y-Y شیشه‌ای با روش شرح داده شده پرداخته شده است. با توجه به نتایج به دست آمده در جداسازی ایزوتوپی لیتیم در فاز ناپیوسته، عملکرد جداسازی ایزوتوپی ۳ کراون ۵، ۴ و ۶ در میکرو کانال مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای جریان در میکروکانال تحت تأثیر هندسه میکروکانال، خواص دو فاز و سرعت جریان هر یک از فازها می‌باشد. در این کار هدف ایجاد جریان آرام در میکروکانال بود. علاوه بر مشاهده عملکرد مناسب میکروکانال در استخراج حلالی، نتایج بیانگر بیشینه بودن ضریب توزیع و فاکتور جداسازی ۱۵-کراون-۵ در سیستم پیوسته میکروکانال بود [۶].

۵- مراجع:

[۱] Liquid-liquid extraction in microchannels and conventional stage-wise extractors: A comparative study, K.K. Singh, A.U. Renjith, K.T. Shenoy, Chemical Engineering Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai ۴۰۰۰۸۵, India, Chemical Engineering and Processing ۹۸ (۲۰۱۵).

[۲] Liquid-liquid extraction separation of lithium isotopes by using room-temperature ionic liquids-chloroform mixed solvent system contained benzo-۱۵-crown-۵, Xiao, J., Jia, Y., Shi, C., Wang, X., Yao, Y. and Jing, Y., ۲۰۱۶. Journal of Molecular Liquids, ۲۲۳.

[۳] Preparation and characterization of polysulfone-graft-۴'-aminobenzo-۱۵-crown-۵-ether for lithium isotope separation, F. Yan, H. Pei, Y. Pei, T. Li, J. Li, B. He, Y. Cheng, Z. Cui, D. Guo, J. Cui, Ind. Eng. Chem. Res. ۵۴ (۲۰۱۵)

[۴] "Current scenario and prospects in manufacture strategies for glass, quartz, polymers and metallic microreactors: A comprehensive review," M. I. Domínguez, M. A. Centeno, M. Martínez, L. F. Bobadilla, Ó. H. Laguna, and J. A. Odriozola, Chemical Engineering Research and Design, vol. ۱۷۱, (۲۰۲۱)

[۵] Extractive separation of lithium isotopes by crown ethers, K. Nishizawa, T. Takano, I. Ikeda, M. Okahara, Separation Sci. Technol. ۲۳ (۱۹۸۸)

[۶] بهینه‌سازی جداسازی ایزوتوپی لیتیم با روش استخراج حلالی توسط ۱۵-کراون-۵، اکرم رحمتی، احسان ذوالفنون، امیر چرخ، ساره عماری اله یاری، سی و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

[۷] "Microfluidic solvent extraction of lithium: flow pattern prediction", S. A. Allahyari, E. Zolfonoun, A. Rahmati, A. Charkhi, R. Mohammadalipour, The ۱۲th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (ICChE ۲۰۲۳)



تأثیر غلظت نقص های تهی جا بر روی خواص شیمی فیزیکی اورانیوم دی اکسید با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی (کد مقاله : ۱۵۴۷)

جهان بخش، پریسا^۱ - کریمی ثابت، جواد*

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

چکیده

اورانیوم دی اکسید (UO_2) یکی از مهم ترین سوخت های هسته ای مورد استفاده در راکتورهای شکافت هسته ای است. نقص های بلوری که در اثر تابش و دمای بالا در این ماده ایجاد می شوند، تأثیرات قابل توجهی بر خواص مکانیکی و ترموفیزیکی آن دارند. در این پژوهش، تأثیر غلظت نقص های تهی جا اکسیژن (O-VAC) و تهی جا اورانیوم (U-VAC) بر خواص شیمی فیزیکی UO_2 با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که وجود این نقص ها به طور قابل توجهی باعث کاهش چگالی و هدایت حرارتی این ماده می شود. همچنین، نقص های تهی جا اورانیوم تأثیر بیشتری بر چگالی نسبت به نقص های تهی جا اکسیژن دارند، در حالی که تأثیر نقص های تهی جا اکسیژن بر کاهش هدایت حرارتی بیشتر است. همچنین نتایج مربوط به تأثیر افزایش غلظت نقص تهی جا اورانیوم و اکسیژن نشان می دهد که افزایش غلظت نقص باعث کاهش بیش تر هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید می شود. یافته های این پژوهش می توانند به بهینه سازی عملکرد سوخت های هسته ای و افزایش بازدهی آن ها کمک کنند.

کلمات کلیدی: Molecular dynamics simulation, Point defect, Vacancy, Thermal conductivity

Effect of Vacancy Defect Percentage on the Physicochemical Properties of Uranium Dioxide: A Molecular Dynamics Simulation Study

Jahanbakhsh, Parisa^۱, Karimi-Sabet, Javad^{۱*}

Material and Nuclear Fuel Research School (MNFRS), Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran

Abstract:

Uranium dioxide (UO_2) is an important nuclear fuel used in nuclear fission reactors. The crystalline defects generated by the radiation and high temperatures in this material significantly affect its mechanical and thermophysical properties. In this study, the impact of the oxygen vacancy (O-VAC) and uranium vacancy (U-VAC) concentrations on the physicochemical properties of UO_2 was investigated using molecular dynamics simulations. The results indicate that the presence of these defects considerably reduced the density and thermal conductivity of the material. Furthermore, uranium vacancies have a greater impact on density than oxygen vacancies, whereas oxygen vacancies have a more pronounced effect on



reducing thermal conductivity. The findings of this study may contribute to optimizing the performance of nuclear fuels and increasing their efficiency.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Point defect, Vacancy, Thermal conductivity

۱- مقدمه:

اورانیوم دی‌اکسید (UO_2) یکی از پرکاربردترین سوخت‌های مورد استفاده در راکتورهای شکافت هسته‌ای است. دمای بالای راکتور و تابش‌های شدید هسته‌ای منجر به ایجاد انواع مختلفی از نقص‌های بلوری در ساختار UO_2 می‌شود که می‌تواند منجر به تورم سوخت شده و در نتیجه آن به‌طور قابل توجهی بر خواص مکانیکی و ترموفیزیکی سوخت تأثیر بگذارد. درک این نقص‌ها و ارائه راهکارهایی برای کاهش اثرات آن‌ها می‌تواند مدت زمان استفاده از سوخت در راکتور را افزایش دهد، که از لحاظ اقتصادی بسیار سودمند است [۱،۲].

سوخت هسته‌ای یکی از موضوعات کلیدی در علوم و فناوری هسته‌ای است، اما به دلیل پیچیدگی‌ها و خطرات مرتبط با آن، مطالعه‌ی تجربی این سوخت بسیار دشوار است. در این راستا، استفاده از روش‌های محاسباتی در شیمی فیزیک و محاسبات عددی به‌عنوان ابزاری برای ایجاد همبستگی (Correlation) یا پیش‌بینی (Prediction) نتایج، یک ضرورت اساسی در تحلیل و تفسیر رفتار سوخت هسته‌ای محسوب می‌شود. یکی از مزایای کلیدی روش‌های شیمی محاسباتی در مطالعه‌ی سوخت هسته‌ای، توانایی انجام محاسبات دقیق برای بررسی رفتار سوخت بدون نیاز به انجام آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر است. این روش‌ها امکان مطالعه‌ی دقیق خواص مکانیکی و شیمی فیزیکی سوخت را فراهم کرده و به محققان کمک می‌کنند تا پیش‌بینی‌های دقیقی از رفتار سوخت هسته‌ای ارائه دهند. علاوه بر این، روش‌های محاسباتی می‌توانند هزینه و زمان مورد نیاز برای تحقیقات در این حوزه را به میزان قابل توجهی کاهش دهند.

در مطالعات پیشین، تحقیقات تجربی و نظری متعددی برای درک تأثیر محصولات شکافت، تخلخل‌ها و سایر نقص‌ها بر انتقال حرارت در دی‌اکسید اورانیوم (UO_2) انجام شده است. به‌عنوان مثال، هابسون و همکاران تأثیر تخلخل را در نمونه‌های UO_2 با سطح تخلخل ۴/۱۱ تا ۸/۵۸ درصد مورد بررسی قرار دادند و رابطه‌ی کاهش رسانایی حرارتی با دما را مشاهده کردند [۳]. همچنین، یک مطالعه‌ی تجربی در مورد تأثیر محصولات شکافت محلول بر رسانایی حرارتی نشان داد که در دماهای پایین، افزایش غلظت محصولات شکافت منجر به کاهش رسانایی حرارتی می‌شود، اما در دماهای بالاتر، تأثیر غلظت محصولات شکافت بر انتقال حرارت ناچیز است [۴].

علاوه بر آزمایش‌های تجربی، شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای نیز به‌عنوان ابزاری مؤثر برای تحلیل مکانیزم‌های سوخت در مقیاس اتمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لیو و همکاران تأثیر جای خالی‌های اورانیوم، جای خالی‌های اکسیژن و محصولات شکافت را بر رسانایی حرارتی اورانیوم بررسی کردند و مشاهده کردند که جای خالی‌های اورانیوم نسبت به جای خالی‌های اکسیژن تأثیر قوی‌تری بر کاهش رسانایی حرارتی دارند [۴]. چن و همکاران با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD)، اثر اندازه و فشار حباب‌های زنون را بر رسانایی حرارتی دی‌اکسید اورانیوم بررسی کردند و نشان دادند که اتم‌های زنون پراکنده شده، کاهش بیشتری در رسانایی حرارتی ایجاد می‌کنند در مقایسه با زمانی که در قالب حباب‌ها تجمع می‌یابند [۴]. اوچیدا و همکاران نیز با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، اثر نقص‌های شاتکی بر خواص حرارتی UO_2 را ارزیابی کردند و گزارش دادند که با افزایش غلظت نقص‌های شاتکی، رسانایی حرارتی کاهش می‌یابد [۵].

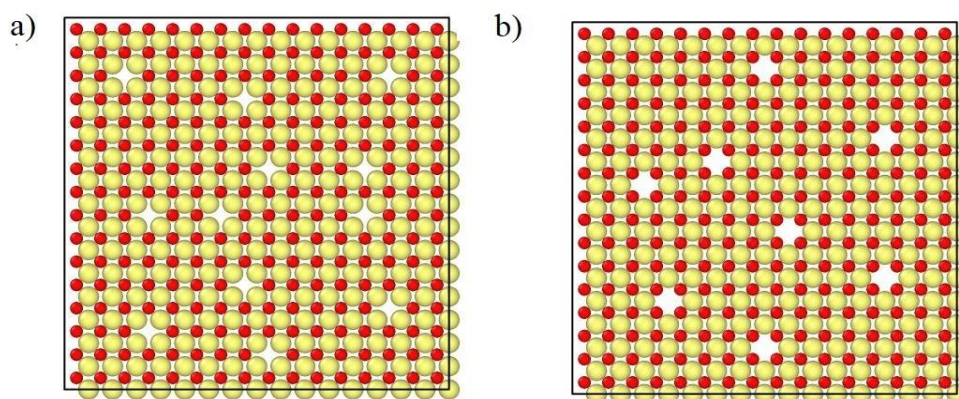


مطالعه ادبیات موضوع نشان می‌دهد که تا کنون بررسی‌های جامع و کاملی در زمینه بررسی تاثیر غلظت نقص بر روی خواص شیمی فیزیکی سوخت انجام نشده است. از این رو در این پژوهش اثر غلظت نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم بر روی خواص شیمی فیزیکی اورانیوم دی اکسید مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این مطالعه به دلیل روش‌های دقیق و شرایط کنترل شده، قابل اعتماد بوده و می‌توانند اطلاعات مفیدی درباره ویژگی‌های UO_2 تحت تابش ارائه دهند. این اطلاعات می‌تواند در زمینه‌های مختلفی از جمله مهندسی هسته‌ای و مواد استفاده شود.

۲- انتخاب روش

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی (MD) با استفاده از کد محاسباتی [۶] LAMMPS، به طور خاص برای بررسی ویژگی‌های UO_2 تحت شرایط تابش، انجام شده است. در این شبیه‌سازی‌ها از روش جای‌گزینی اتم‌ها (EAM)^{۱۹۳} که توسط کوپر و همکاران [۷] توسعه یافته، به عنوان پتانسیل بین‌اتمی استفاده شده است. همچنین، از روش PPPM برای محاسبه برهمکنش کلمبی بلندبرد استفاده شده است [۸].

در ابتدا به منظور انجام شبیه‌سازی حالت خالص (بدون نقص) UO_2 جعبه‌ای به ابعاد $8 \times 8 \times 8$ شامل ۶۱۴۴ اتم با ثابت شبکه $5/5$ ساخته شده است، سپس با فرآیند کمینه سازی جعبه شبیه‌سازی، کمترین انرژی ساختار در آن دما محاسبه شده است. در طراحی جعبه شبیه‌سازی حاوی نقص، سلول اولیه شامل سلول UO_2 انتخاب شد و نقص‌های تهی‌جای اکسیژن (O-VAC) و نقص‌های تهی‌جای اورانیوم (U-VAC) به ترتیب با حذف تصادفی اتم‌های اکسیژن و اورانیوم با غلظت‌های مختلف $1/1$ ، $2/2$ ، $3/3$ ، $4/4$ و $5/5$ اتمی UO_2 از ساختار UO_2 ایجاد می‌شود. به عنوان نمونه جعبه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی نقص‌های تهی‌جا با غلظت مولی 10% در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱) پنل (a) بیانگر نقص تهی‌جای اکسیژن، پنل (b) بیانگر نقص تهی‌جای اورانیوم

برای کنترل دما در دمای 1200 K ، از ترموستات لنگوین با ضریب دمپینگ 10 پیکو ثانیه استفاده شد و زمان گام شبیه‌سازی به 0.001 پیکو ثانیه تنظیم گردید. همچنین، شرایط مرزی دوره‌ای در سه بعد برای شبیه‌سازی اعمال شد. به منظور به حداقل

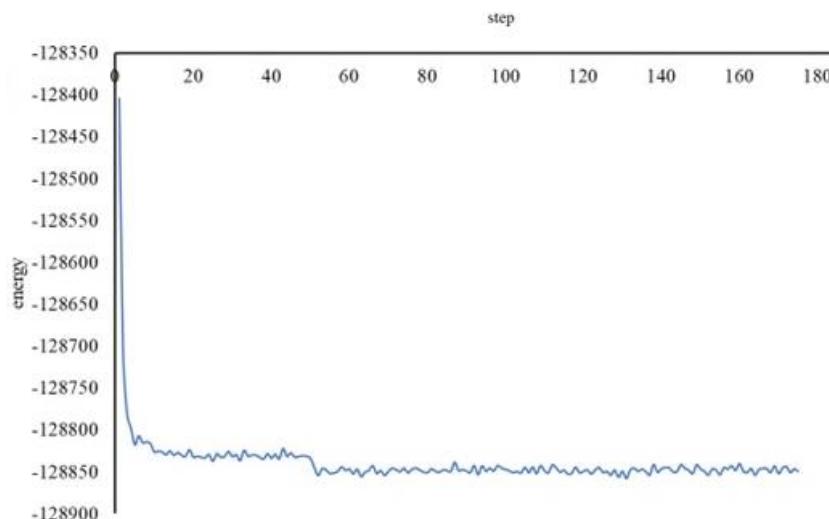
^{۱۹۳} Embedded-atom method



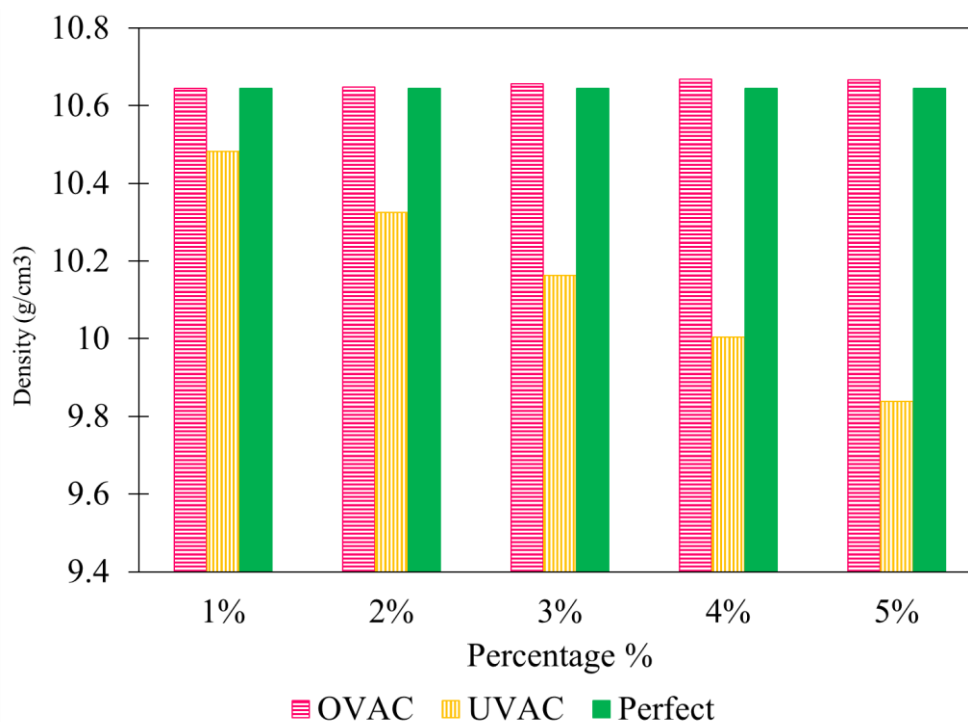
رساندن انرژی جعبه شبیه‌سازی اولیه از الگوریتم cg^{194} استفاده شده است. با هدف تعادل هر جعبه شبیه‌سازی، از هنگرد کانونی (NVT) به مدت ۵ نانو ثانیه استفاده گردید. جهت حصول اطمینان از به تعادل رسیدن سیستم، کمیت فیزیکی انرژی کل سیستم ارزیابی و چک شد (شکل ۲). پس از به تعادل رسیدن سیستم پارامترهای شیمی فیزیکی همچون هدایت حرارتی و چگالی سیستم‌ها مورد محاسبه قرار گرفت. لازم به ذکر است که به منظور محاسبه هدایت حرارتی، نمونه‌برداری در هنگرد میکروکانونی (NVE) انجام شده است. در حالیکه از هنگرد هم‌دم-هم‌فشار (NpT) برای محاسبه چگالی استفاده شده است.

۳- بحث و نتایج

در شکل ۲ اثر نقص تهی‌جای اکسیژن و تهی‌جای اورانیوم بر روی چگالی اورانیوم دی اکسید بررسی شده است. به منظور بررسی دقیق‌تر اثر نقص‌ها بر روی چگالی اورانیوم دی اکسید، چگالی حالت خالص نیز در نمودار آورده شده است. نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای چگالی اورانیوم دی اکسید حاوی نقص‌های مذکور نشان می‌دهد که نقص‌های تهی‌جای اورانیوم باعث می‌شود چگالی اورانیوم دی اکسید نسبت به حالت خالص کاهش یابد. اما نقص تهی‌جای اکسیژن تاثیر چندانی بر روی چگالی ندارد. اما افزایش درصد نقص تهی‌جای اکسیژن منجر به افزایش چگالی اورانیوم دی اکسید می‌گردد. بطور کلی می‌توان گفت که نقص تهی‌جای اورانیوم بیش‌تر از نقص نقص تهی‌جای اکسیژن است. علاوه‌براین، نتایج محاسبات مربوط به افزایش غلظت نقص‌های تهی‌جای اورانیوم نشان می‌دهد که چگالی اورانیوم دی اکسید با افزایش غلظت نقص تهی‌جای اورانیوم کاهش می‌یابد.



شکل (۲) نمودار به تعادل رسیدن انرژی سیستم. محورهای X و Y به ترتیب نشان دهنده گام زمانی و انرژی می‌باشد.



شکل (۳). اثر غلظت نقص تهیجای اکسیژن و اوزانیوم بر روی چگالی UO_2 . محورهای X و Y به ترتیب نشان دهنده چگالی و درصد نقص می‌باشد.

به طور کلی، هدایت حرارتی یکی از عوامل حیاتی در طراحی، کارایی و ایمنی سوخت‌های هسته‌ای مانند اورانیوم دی‌اکسید است. تعیین هدایت حرارتی به دلیل نقش حیاتی آن در چرخه سوخت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هدایت حرارتی، توزیع دما در سوخت را کنترل می‌کند، که به نوبه خود چندین فرآیند فعال شده حرارتی را تعدیل می‌کند. علاوه بر این، رفتار گازهای حاصل از شکافت نیز تحت تأثیر دما می‌باشند. از این رو هدایت حرارتی اورانیوم دی‌اکسید پرتو دیده که حاوی نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم با درصدهای ۰.۱٪، ۰.۲٪، ۰.۳٪، ۰.۴٪ و ۵٪ می‌باشند در دمای 1200 K مورد ارزیابی قرار گرفته است. به منظور محاسبه هدایت حرارتی با استفاده از داده‌های حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تعادلی، از روش گرین-کوبو^{۱۹۵} استفاده می‌شود. در این رابطه از تابع همبستگی^{۱۹۶} زمانی انرژی استفاده شده است.

$$\kappa = \frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty dt \langle J(t) \cdot J(0) \rangle \quad (1)$$

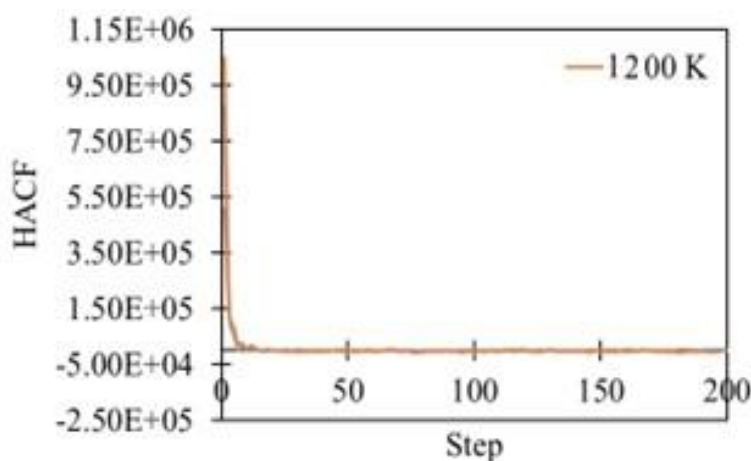
در رابطه بالا، κ هدایت حرارتی، $J(t)$ انرژی سیستم در لحظه t ، V حجم سیستم، T دمای سیستم، و k_B ثابت بولتسمان می‌باشد. عبارت $\langle \dots \rangle$ بیانگر تابع خودهمبستگی انرژی می‌باشد. به عنوان نمونه تابع خودهمبستگی انرژی سیستم مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. همگرا شدن تابع خودهمبستگی انرژی دلیلی بر صحت نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها صورت

^{۱۹۵} Green-Kubo method

^{۱۹۶} Correlation function

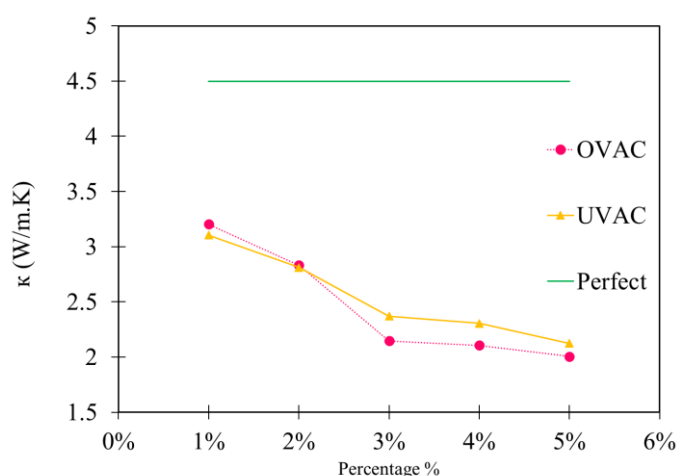


پذیرفته می‌باشد. نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهد که مقادیر محاسبه شده با استفاده از داده‌های دینامیک مولکولی تعادلی در تطابق خوبی با مقادیر تجربی می‌باشد.



شکل (۴). نمودار همبستگی زمانی انرژی با زمان.

اثر غلظت نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم بر روی هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید با استفاده از شبیه‌سازی‌های تعادلی دینامیک مولکولی محاسبه شده و در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم منجر به کاهش هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید نسبت به حالت خالص می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است می‌توان دریافت که تفاوت قابل توجهی در مقادیر هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید حاوی نقص تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش میزان نقص تهی‌جا، مقادیر هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید متفاوت از همدیگر می‌گردد، به‌گونه‌ای که هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید حاوی نقص تهی‌جای اکسیژن کمتر از هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید شامل نقص تهی‌جای اورانیوم می‌گردد. همچنین نتایج مربوط به تاثیر افزایش غلظت نقص تهی‌جای اورانیوم و اکسیژن نشان می‌دهد که افزایش غلظت نقص باعث کاهش بیش‌تر هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید می‌شود.



شکل (۵) تاثیر درصدهای مختلف نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم بر روی هدایت حرارتی اورانیوم دی اکسید.



۴- بحث و نتیجه گیری:

در این مطالعه، اثر نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم بر خواص شیمی فیزیکی اورانیوم دی‌اکسید با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان داد که حضور این نقص‌ها موجب کاهش چگالی و هدایت حرارتی ماده می‌شود. به‌طور کلی، نقص‌های تهی‌جای اورانیوم تأثیر بیشتری بر کاهش چگالی دارند، در حالی که نقص‌های تهی‌جای اکسیژن به میزان بیشتری باعث کاهش هدایت حرارتی می‌شوند. علاوه بر این، افزایش غلظت نقص‌ها، شدت این تغییرات را افزایش می‌دهد. نتایج این پژوهش می‌تواند به درک بهتر رفتار سوخت‌های هسته‌ای تحت تابش و شرایط عملیاتی مختلف کمک کرده و در بهبود طراحی و عملکرد آن‌ها نقش داشته باشند.

۵- مراجع:

- [۱] S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Y. Kupryazhkin, High-precision molecular dynamics simulation of $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$: Pair potentials comparison in UO_2 , ۴۱۹ (۲۰۱۱) ۲۱۷-۲۲۵.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.033>.
- [۲] K. Kobayashi, M. Okumura, H. Nakamura, M. Itakura, Machine learning molecular dynamics simulations toward exploration of high - temperature properties of nuclear fuel materials : case study of thorium dioxide, (۲۰۲۲) ۱-۱۱.
- [۳] I.C. Hobson, R. Taylor, J.B. Ainscough, Effect of porosity and stoichiometry on the thermal conductivity of uranium dioxide, J. Phys. D. Appl. Phys. ۷ (۱۹۷۴) ۱۰۰۳.
- [۴] S. Ishimoto, M. Hirai, K. Ito, Y. Korei, Effects of soluble fission products on thermal conductivities of nuclear fuel pellets, J. Nucl. Sci. Technol. ۳۱ (۱۹۹۴) ۷۹۶-۸۰۲.
- [۵] T. Uchida, T. Sunaoshi, M. Kato, K. Konashi, Thermal properties of UO_2 by molecular dynamics simulation, Prog. Nucl. Sci. Technol. ۲ (۲۰۱۱) ۲۹۸-۶۰۲.
- [۶] S. Plimpton, P. Crozier, A. Thompson, LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, Sandia Natl. Lab. ۱۸ (۲۰۰۷) ۴۳.
- [۷] M.W.D. Cooper, M.J.D. Rushton, R.W. Grimes, A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides, J. Phys. Condens. Matter. ۲۶ (۲۰۱۴) ۱۰۵۴۰۱.
- [۸] Hockney, P. P., & Eastwood, J. W. (۱۹۸۱). *Computer simulation using particles*. New York: McGraw-Hill.



بررسی تأثیر نقص های نقطه ای و حجمی بر روی تورم مواد کریستالی با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی (کد مقاله : ۱۵۵۳)

جهان بخش، پریسا^۱ - کریمی ثابت، جواد*

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

چکیده:

دی اکسید اورانیوم به عنوان پرکاربردترین سوخت در راکتورهای هسته‌ای، تحت تأثیر نقص‌های بلوری قرار می‌گیرد که می‌توانند ویژگی‌های فیزیکی و ترموفیزیکی آن را تغییر دهند. یکی از پدیده‌های مهم در این زمینه، تورم ناشی از تابش است که عملکرد سوخت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این پژوهش، تأثیر نقص‌های تهی‌جای، عیوب شاتکی و حباب‌های زنون بر تورم دی اکسید اورانیوم با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم به ترتیب موجب افزایش تورم تا ۴٪ و کاهش حجم تا ۴/۶٪ می‌شوند. همچنین، نقص شاتکی، به دلیل حضور همزمان جاهای خالی اورانیوم و اکسیژن، تورم را تا ۵٪ افزایش می‌دهد. علاوه بر این، تشکیل حباب‌های زنون در شبکه کریستالی، که ناشی از عدم انحلال این گاز در ساختار ماده است، بیشترین اثر را بر تورم داشته و موجب افزایش حجم تا ۷٪ شده است. این یافته‌ها بر اهمیت نقص‌های بلوری و نقش گازهای بی‌اثر در تغییر ویژگی‌های فیزیکی سوخت‌های هسته‌ای تأکید دارند و می‌توانند در بهینه‌سازی طراحی و بهبود عملکرد آن‌ها نقش بسزایی ایفا کنند.

کلید واژه: Molecular dynamics simulations, Swelling, Uranium dioxide

Impact of Point and Volume Defects on the Swelling of Crystalline Materials: A Molecular Dynamics Simulation Study

Jahanbakhsh, Parisa^۱, Karimi-Sabet, Javad^{۱*}

Material and Nuclear Fuel Research School (MNFRS), Nuclear Science and Technology
Research Institute, Tehran

Abstract:

Uranium dioxide (UO_2) is an important nuclear fuel used in nuclear fission reactors. Crystal defects that occur owing to radiation and high temperatures in this material significantly affect its mechanical and thermophysical properties. In this study, the effects of the concentration of oxygen vacancies (O-VAC) and uranium vacancies (U-VAC) on the physicochemical properties of UO_2 were investigated using molecular dynamics simulations. The results indicate that the presence of these defects significantly reduced the density and thermal conductivity of the material. Furthermore, uranium vacancies have a greater effect on density than oxygen vacancies, while the impact of oxygen vacancies on the reduction of thermal conductivity is more pronounced. Additionally, the results regarding the effect of increasing the concentration of uranium and oxygen vacancies show that an increase in the defect concentration leads to a further reduction in the thermal conductivity of uranium dioxide. The findings of this study may contribute to optimizing the performance of nuclear fuels and enhancing their efficiency.



Key words: Molecular dynamics simulations, Swelling, Uranium dioxide

۱- مقدمه:

امروزه مواد بلوری کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف از جمله رآکتورهای هسته‌ای تا نیمه‌هادی‌ها دارند. دی‌اکسید اورانیوم^{۱۹۷} به‌عنوان رایج‌ترین سوخت در رآکتورهای هسته‌ای ساختار بلوری دارد؛ اما وجود نقص‌هایی مانند تهی‌جای^{۱۹۸} و شاتکی^{۱۹۹} می‌تواند با تغییر خواص فیزیکی و ترموفیزیکی به طور قابل توجهی بر عملکرد آن تأثیر بگذارند، به‌ویژه از طریق پدیده تورم^{۲۰۰}. درک این فرایند برای طراحی و پیش‌بینی سوخت هسته‌ای امری ضروری است، اما روش‌های آزمایشگاهی اغلب در بررسی مکانیزم‌های اتمی با محدودیت مواجه هستند. رویکردهای محاسباتی، مانند شبیه‌سازی دینامیک مولکولی^{۲۰۱}، ابزاری قدرتمند برای تحلیل دینامیک نقص‌ها و تأثیرات آن‌ها بر تورم مواد فراهم می‌کنند.

تاکنون مطالعات زیادی در مورد تأثیر نقص‌های بلوری بر روی خواص دی‌اکسید اورانیوم انجام شده است از جمله، لیو^{۲۰۲} با استفاده از دینامیک مولکولی و دو پتانسیل باکینگهام و روش اتم جاسازی شده^{۲۰۳}، تأثیرات نقص‌های نقطه‌ای مانند جاهای خالی اورانیوم و اکسیژن را بر خواص ترموفیزیکی دی‌اکسید اورانیوم، به‌ویژه هدایت حرارتی، بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که هدایت حرارتی در حضور نقص‌های بین‌نشینی اورانیوم بیشتر از جاهای خالی اکسیژن کاهش می‌یابد [۱]. اوچیدا^{۲۰۴} نیز با استفاده از دینامیک مولکولی، تأثیر نقص‌های شاتکی را بر خواصی مانند انبساط حرارتی خطی، انبساط حجمی، گرمای ویژه و هدایت حرارتی بررسی کردند و دریافتند که با افزایش نقص‌های شاتکی، انبساط حرارتی خطی افزایش می‌یابد، هرچند این افزایش بسیار ناچیز است. همچنین، گرمای ویژه در حجم ثابت با افزایش نقص‌های شاتکی افزایش یافته و هدایت حرارتی کاهش می‌یابد [۲]. لیو و همکاران نیز با استفاده از دینامیک مولکولی، تأثیر نقص‌های نقطه‌ای بر هدایت حرارتی دی‌اکسید اورانیوم را بررسی کردند و نشان دادند که جاهای خالی و بین‌نشینی اکسیژن به طور قابل توجهی هدایت حرارتی را کاهش می‌دهند، درحالی‌که تأثیر جاهای خالی اورانیوم و نقص‌های شاتکی تقریباً یکسان است [۳]. یامادا^{۲۰۵} نیز با بررسی خواص ترمومکانیکی دی‌اکسید اورانیوم دریافتند که ثابت شبکه محاسبه‌شده در دماهای بالا کمتر از داده‌های تجربی است، که این اختلاف ناشی از عدم اعمال نقص‌های شاتکی در شبیه‌سازی‌هاست. آن‌ها همچنین نشان دادند که با افزایش دما، ثابت تراکم‌پذیری و احتمال خزش افزایش می‌یابد [۴]. مارتین^{۲۰۶} و همکاران با بررسی تأثیر دما بر دی‌اکسید اورانیوم دریافتند که با افزایش دما، نسبت جاهای خالی به بین‌نشینی کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده تأثیر کمتر جاهای خالی در دماهای بالاست [۵]. باساک^{۲۰۷} و همکاران نیز با مطالعه دی‌اکسید اورانیوم به روش دینامیک مولکولی، ثابت شبکه و انبساط حرارتی خطی را در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۳۰۰۰ کلوین بررسی کردند و نتایج آن‌ها با داده‌های تجربی همخوانی خوبی داشت، هرچند در دماهای بالاتر از ۲۵۰۰ کلوین، اختلاف‌هایی مشاهده شد که به پتانسیل استفاده‌شده نسبت داده شد [۶]. کوپر و همکاران با ارائه پتانسیل و اتم جاسازی شده برای دی‌اکسید اورانیوم و سایر اکسیدها، ثابت شبکه و مدول حجمی را به عنوان تابعی از دما محاسبه کردند و انرژی لازم برای

^{۱۹۷} Uranium Dioxide

^{۱۹۸} Vacancy

^{۱۹۹} Schotkky

^{۲۰۰} Swelling

^{۲۰۱} Molecular Dynamics

^{۲۰۲} Liu

^{۲۰۳} Embedded atom model

^{۲۰۴} Uchida

^{۲۰۵} Yamada

^{۲۰۶} Martin

^{۲۰۷} Basak



ایجاد نقص‌های فرانکل^{۲۰۸} و شاتکی را نیز تعیین نمودند [۷]. آریما^{۲۰۹} و همکاران نیز با ارائه پتانسیل برن-مایر-هاگینز^{۲۱۰} امکان شبیه‌سازی دینامیک مولکولی دی‌اکسید اورانیوم را فراهم کرده و صحت پتانسیل ارائه‌شده را با مقایسه نتایج محاسباتی و تجربی تأیید کردند. آن‌ها همچنین دمای ذوب دی‌اکسید اورانیوم را حدود ۳۱۲۵ کلوین محاسبه کردند که با داده‌های تجربی همخوانی دارد [۸ و ۹]. مورلون^{۲۱۱} و همکاران نیز با ارائه پتانسیل‌های جدید بر اساس پتانسیل باکینگهام، پارامترهای مختلف دی‌اکسید اورانیوم را بررسی کردند و ثابت نفوذ اکسیژن را در حضور نقص‌های فرانکل محاسبه نمودند [۱۰]. گاورز^{۲۱۲} و همکاران نیز با مقایسه پتانسیل‌های مختلف، کارایی آن‌ها را در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و محاسبه خواص ترموفیزیکی دی‌اکسید اورانیوم ارزیابی کردند [۱۱ و ۱۲].

۲- روش کار:

در این مطالعه از روش محاسباتی دینامیک مولکولی برای ارزیابی تأثیر نقص‌ها بر تورم مواد بلوری استفاده شده است. هدف ما بررسی تأثیر نقص‌های نقطه‌ای بر تورم در دمای ۲۰۰۰ کلوین است. یافته‌های این پژوهش درک بهتری از تخریب مواد ناشی از نقص‌ها ارائه می‌دهد و بینش‌های عملی برای صنایعی که به مواد بلوری وابسته هستند، فراهم می‌کند. برای انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی از نرم‌افزار لمپس^{۲۱۳} استفاده شده است. برهم‌کنش‌های بین‌اتمی با استفاده از روش اتم جاسازی شده که توسط کوپر و همکاران توسعه یافته است، مدل‌سازی شدند [۷]. جعبه شبیه‌سازی اولیه شامل ۴۰۵۶ آنیون (اکسیژن) و ۲۰۴۸ کاتیون (اورانیوم) می‌باشد. تعداد غلظت نقص‌های ایجادشده شامل جاهای خالی اکسیژن، جاهای خالی اورانیوم و نقص‌های شاتکی، معادل ۱٪ از حجم کلی جعبه شبیه‌سازی در نظر گرفته شد. تعداد اتم‌های اکسیژن و اورانیوم در سیستم حاوی تهی جای اورانیوم به ترتیب برابر با ۴۰۸۲ و ۲۰۴۱ می‌باشد. همچنین تعداد اتم‌های اکسیژن و اورانیوم در سیستم حاوی تهی جای اکسیژن به ترتیب برابر ۴۰۶۹ و ۲۰۳۴ است. برای شبیه‌سازی حباب‌ها، ۶۰ اتم زنون، ۷۷۹۴ اتم اکسیژن و ۳۹۱۷ اتم اورانیوم در سیستم قرار داده شد. در این شبیه‌سازی از شعاع قطع ۱۱ Å برای محاسبات استفاده شده است. کنترل دما با استفاده از ترموستات لانژوین با ضریب میرایی ۱۰ پیکوثانیه و گام زمانی ۰/۰۰۱ پیکوثانیه انجام شد. از مجموعه کانونی (NVT) برای متعادل‌سازی هر جعبه شبیه‌سازی به مدت ۵ نانو ثانیه استفاده شد. اطمینان حاصل شد که سیستم به حالت تعادل رسیده است که این امر با تثبیت انرژی کل و حجم نسبت به زمان شبیه‌سازی تأیید شد.

۳- بحث و نتایج

شبیه‌سازی‌های محاسباتی نشان دادند که معرفی نقص‌ها، شامل جاهای خالی اکسیژن، جاهای خالی اورانیوم و نقص‌های شاتکی، تأثیر قابل توجهی بر رفتار تورم در ساختار سوخت دارند. تورم به معنای افزایش حجم را می‌توان به صورت $S = V - V_0/V_0$ توصیف کرد [۱۳] که در این رابطه V_0 نشان‌دهنده حجم اولیه جعبه شبیه‌سازی بدون نقص (ایدئال) و V نشان‌دهنده حجم

^{۲۰۸} Frenkel

^{۲۰۹} Arima

^{۲۱۰} Born-Mayer-Huggins

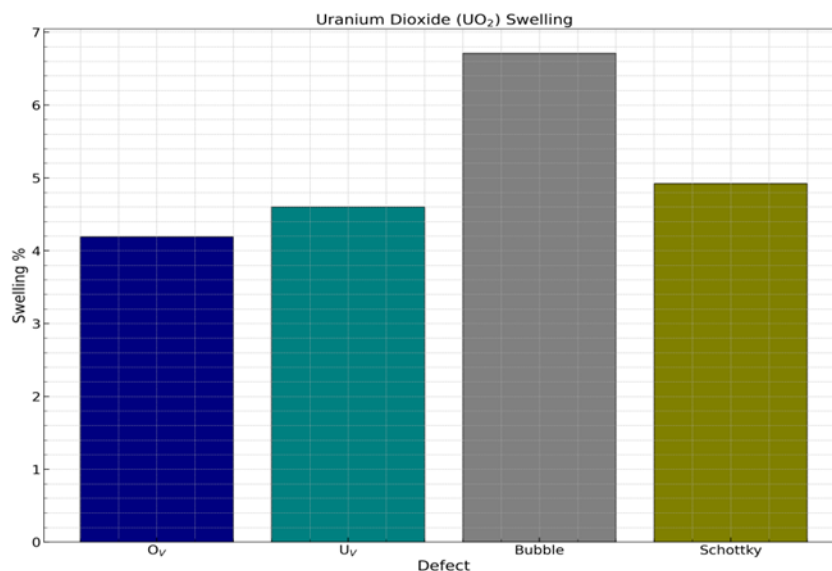
^{۲۱۱} Morelon

^{۲۱۲} Govers

^{۲۱۳} LAMMPS

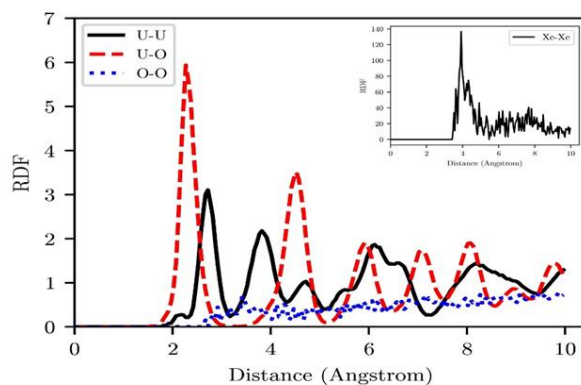


سیستم در حضور نقص‌ها در همان دما است. رفتار تورم در شکل (۱) برای انواع مختلف نقص‌های نقطه‌ای ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نقص‌های نقطه‌ای مانند جاهای خالی اورانیوم و اکسیژن و همچنین



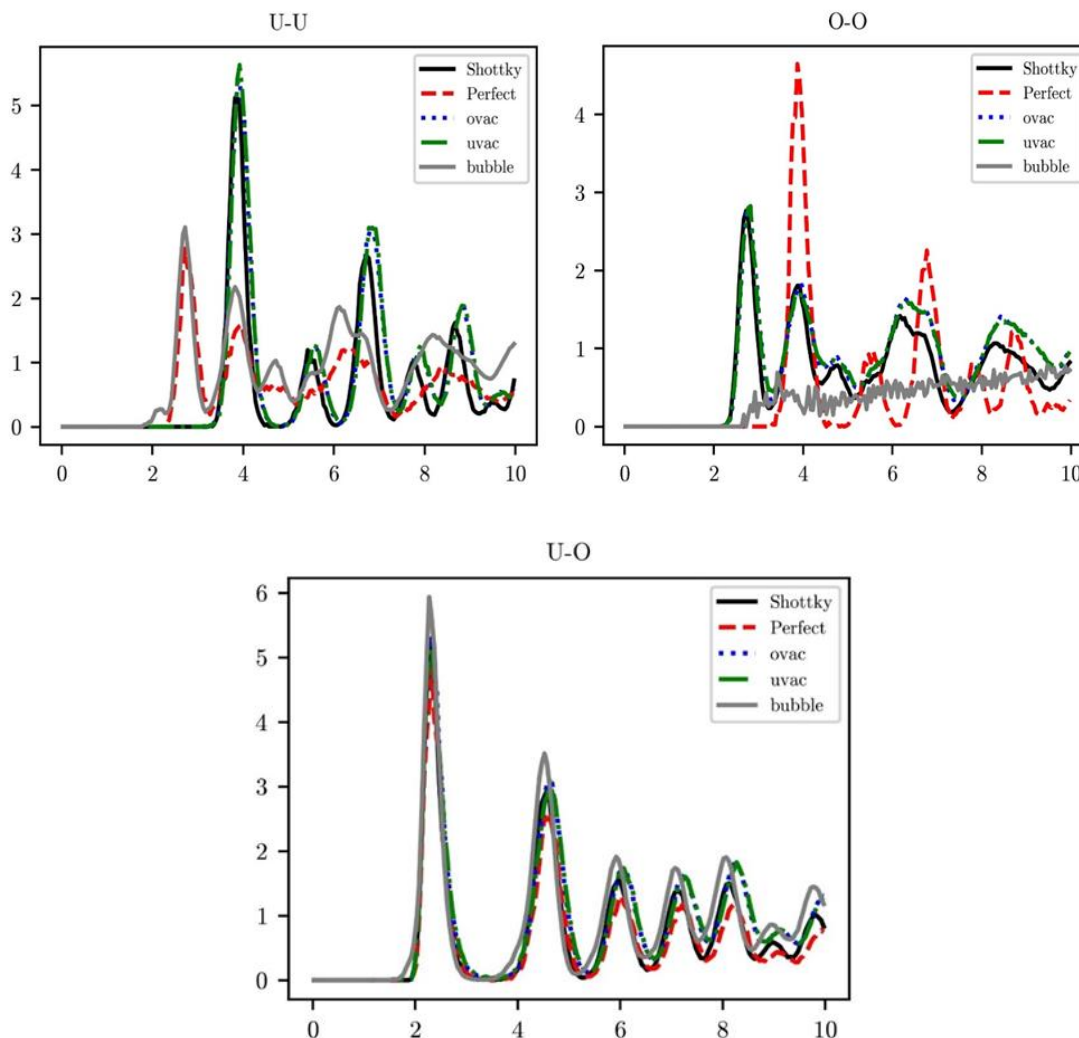
شکل (۱). نمودار میله‌ای اثر نقص بر تورم اورانیوم دی‌اکسید. محورهای X و Y به ترتیب نشان دهنده نوع نقص و درصد تورم می‌باشد.

نقص‌های شاتکی، اثرات مشابهی دارند؛ نقص تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم به ترتیب باعث تورم ۴٪ و ۴/۶٪ سوخت دی‌اکسید اورانیوم می‌شود. نقص شاتکی شامل یک تهی‌جای اورانیوم U^{4+} و دو تهی‌جای اکسیژن O^{2-} است؛ بنابراین در سیستم شبیه‌سازی شده مجموع بار جعبه شبیه‌سازی خنثی است، همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است وجود عیب شاتکی با غلظت ۱٪ یک درصد باعث تورم ۵ درصدی سوخت می‌شود. گازهای حاصل از شکافت همچون زنون باعث ایجاد نقص‌های حجمی همچون حباب‌ها می‌شوند. حباب‌های زنون مورد بررسی در این کار که توانایی انحلال در سیستم کریستالی دی‌اکسید اورانیوم را ندارد؛ در کنار یکدیگر جمع شده و تشکیل حباب می‌دهند که این مورد در شکل (۲) نمایش داده شده است. به دلیل ایجاد حباب‌های زنون در ساختار کریستالی دی‌اکسید اورانیوم تورم در این حالت نسبت به حالات دیگر بیشتر و به مقدار ۶/۸ درصد است که بسیار چشمگیرتر از نقص‌های تهی‌جای و شاتکی است.





شکل (۲) نمودار تابع توزیع شعاعی در سیستم شامل نقص حباب زنونی



شکل (۳) تابع توزیع شعاعی اورانیوم-اورانیوم (U-U)، تابع توزیع شعاعی اکسیژن-اکسیژن (O-O) و تابع توزیع شعاعی اکسیژن-اورانیوم (U-O)

به منظور بررسی دقیق‌تر و عمیق‌تر و کسب بینش مولکولی در مورد سازو کار و مکانیسم صورت پذیرفته در اثر ایجاد نقص‌های مورد مطالعه، تابع توزیع شعاعی از طریق معادله (۱) بین اتم‌های اورانیوم-اورانیوم، اورانیوم-اکسیژن و اکسیژن-اکسیژن برای سیستم‌های حاوی نقص تهی جای اورانیوم، تهی جای اکسیژن، نقص شاتکی و نقص حباب زنون محاسبه شده و در شکل ۴ نشان داده شده است.

$$g(r) = \frac{\langle \Delta N_{ij}(r, r+\Delta r) \rangle V}{4\pi r^2 \Delta r N_i N_j} \quad (1)$$

در رابطه (۱) r فاصله بین اتم i و j را نشان می‌دهد ΔN_{ij} میانگین تعداد اتم‌های i در فاصله r و $r + \Delta r$ از اتم‌های j است. N و V به ترتیب حجم و تعداد اتم‌ها را نشان می‌دهند. شکل (۳) تأثیر نقص‌ها بر روی تابع توزیع شعاعی اورانیوم-اورانیوم، اورانیوم-اکسیژن و اکسیژن-اکسیژن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، RDF اورانیوم-اکسیژن تحت تأثیر حضور



نقص‌ها قرار نمی‌گیرند، در حالی که RDF اورانیوم-اورانیوم تأثیر بسیار کمی را نشان می‌دهند. در مقابل، در اثر ایجاد نقص‌های مذکور RDF اکسیژن-اکسیژن تغییر قابل‌توجهی را نشان می‌دهند، به‌طوری‌که موقعیت مکانی اولین پیک از ۴ آنگستروم به ۲/۴ آنگستروم کاهش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری:

وجود نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اورانیوم در ساختار سوخت دی‌اکسید اورانیوم، تقریباً مشابه و حدود ۴ درصد باعث تورم سوخت می‌شوند. نقص شاتکی به دلیل شامل بودن سه تهی‌جای، تورم بیشتری (حدود ۵ درصد) را نسبت به نقص‌های تهی‌جای اورانیوم و اکسیژن در سوخت ایجاد می‌کند. همچنین نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهد که نقص حجمی ایجاد شده توسط گاز زنون حاصل از شکافت، باعث افزایش تورم به مقدار قابل‌توجه حدود ۷ درصد می‌شود، که بالاترین میزان تورم را در بین نقص‌های مورد مطالعه (تهی‌جای اکسیژن، تهی‌جای اورانیوم و نقص شاتکی) دارد.

۵- مراجع:

- [۱] X. Y. Liu et al., "Molecular Dynamics Simulation of Thermal Transport in UO_2 Containing Uranium, Oxygen, and Fission-product Defects," *Phys. Rev. Appl.*, vol. ۶, no. ۴, ۲۰۱۶, doi: ۱۰.۱۱۰۳/PhysRevApplied.۶.۰۴۰۱۵.
- [۲] T. UCHIDA, T. SUNAOSHI, M. KATO, and K. KONASHI, "Thermal Properties of UO_2 by Molecular Dynamics Simulation," *Prog. Nucl. Sci. Technol.*, vol. ۲, no. ۰, pp. ۵۹۸-۶۰۲, ۲۰۱۱, doi: ۱۰.۱۵۶۶/pnst.۲,۵۹۸.
- [۳] X.-Y. Liu, C. R. Stanek, and A. D. R. Andersson, "Effect of point defects on the thermal conductivity of UO_2 : molecular dynamics simulations," vol. ۲۱, ۲۰۱۵.
- [۴] K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, and S. Yamanaka, "Evaluation of thermal properties of uranium dioxide by molecular dynamics," *J. Alloys Compd.*, vol. ۳۰۷, no. ۱-۲, pp. ۱۰-۱۶, ۲۰۰۰, doi: ۱۰.۱۰۱۶/S۰۹۲۵-۸۳۸۸(۰۰)۰۰۸۰۶-۹.
- [۵] G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, and S. Maillard, "Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. ۳۵۲, pp. ۱۳۵-۱۳۹, ۲۰۱۵, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.nimb.۲۰۱۴.۱۲.۰۰۸.
- [۶] C. B. Basak, A. K. Sengupta, and H. S. Kamath, "Classical molecular dynamics simulation of UO_2 to predict thermophysical properties," *J. Alloys Compd.*, vol. ۳۶۰, no. ۱-۲, pp. ۲۱۰-۲۱۶, Oct. ۲۰۰۳, doi: ۱۰.۱۰۱۶/S۰۹۲۵-۸۳۸۸(۰۳)۰۰۳۵۰-۵.
- [۷] M. W. D. Cooper, M. J. D. Rushton, and R. W. Grimes, "A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. ۲۶, no. ۱۰, ۲۰۱۴, doi: ۱۰.۱۰۸۸/۰۹۵۳-۸۹۸۴/۲۶/۱۰/۱۰۵۴۰۱.
- [۸] T. Arima, K. Idemitsu, Y. Inagaki, Y. Tsujita, M. Kinoshita, and E. Yakub, "Evaluation of melting point of UO_2 by molecular dynamics simulation," *J. Nucl. Mater.*, vol. ۳۸۹, no. ۱, pp.



۱۴۹-۱۵۴, ۲۰۰۹, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.jnucmat.۲۰۰۹.۰۱.۰۲۰.

[۹] T. Arima, S. Yamasaki, Y. Inagaki, and K. Idemitsu, "Evaluation of thermal properties of UO_2

and PuO_2 by equilibrium molecular dynamics simulations from ۳۰۰ to ۲۰۰۰ K," J. Alloys Compd., vol. ۴۰۰, no. ۱-۲, pp. ۴۳-۵۰, ۲۰۰۵, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.jallcom.۲۰۰۵.۰۴.۰۰۳.

[۱۰] N. D. Morelon, D. Ghaleb, J. M. Delaye, and L. Van Brutzel, "A new empirical potential for

simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide," Philos. Mag., vol. ۸۳, no. ۱۳, pp. ۱۵۳۳-۱۵۵۵, ۲۰۰۳, doi: ۱۰.۱۰۸۰/۱۴۷۸۶۴۳۰۳۱۰۰۰۹۱۴۵۴.

[۱۱] K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, and M. Verwerft, "Comparison of interatomic potentials for

UO_2 . Part I: Static calculations," J. Nucl. Mater., vol. ۳۶۶, no. ۱-۲, pp. ۱۶۱-۱۷۷, ۲۰۰۷, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.jnucmat.۲۰۰۶.۱۲.۰۷۰.

[۱۲] K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, and M. Verwerft, "Comparison of interatomic potentials for

UO_2 . Part II: Molecular dynamics simulations," J. Nucl. Mater., vol. ۳۷۶, no. ۱, pp. ۶۶-۷۷, ۲۰۰۸, doi: ۱۰.۱۰۱۶/j.jnucmat.۲۰۰۸.۰۱.۰۲۳.

[۱۳] J.-K. Li and T. Xiao-Feng, "Chinese Physics B Molecular dynamics simulation of collective behaviour of Xe in UO_2 Related content Molecular Dynamics Simulations of Thermal Properties of Solid Uranium Dioxide," ۲۰۱۰.



یکی از ما شوید!
انجمن هسته ای ایران

انجمن برتر کشور در سال ۱۴۰۲

🌐 NSI.IR ✉ INFO@NSI.IR

سی و یکمین کنفرانس هسته‌های ایران



۲۳-۲۵ اردیبهشت ۱۴۰۴ | مشهد

I N C 3 1 . N S I . I R



پژوهشگاه علوم و فناوری
هسته ای ایران



سازمان انرژی اتمی ایران



انجمن هسته ای ایران