



معبودا، بس است مرا این عزت که بنده تو باشم و بس است مرا این افتخار که تو پروردگار من باشی
تو آن سخانی که من دوست میدارم، پس مرا چنان کن که خود دوست میداری

دانشگاه پیام نور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم پایه

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه:

بررسی رفتارهای جذبی یونهای اورانیوم، توریوم ولانتانیدهای سه
ظرفیتی با استفاده از رزین آمبرلایت XAD-۴ آغشته به استخراج کننده

سیانکس ۹۲۳

نگارش:

اکرم پورمتین

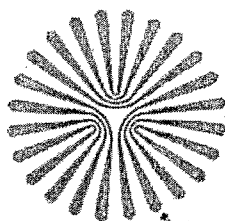
استادان راهنما:

دکتر علیرضا خانچی

دکتر محمد حسین مشهدی زاده

مهر ۱۳۸۸

۱۴۱۷۷۰



دانشگاه پیام نور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته

شیمی تجزیه

دانشکده علوم پایه

گروه علمی شیمی

عنوان:

بررسی رفتارهای جذبی یونهای اورانیوم، توریوم ولانتانیدهای سه ظرفیتی با استفاده از رزین آمبرلایت XAD-۴ آغشته به استخراج کننده سیانکس ۹۲۳

نگارش:

اکرم پورمتین

استادان راهنما:

دکتر علیرضا خانچی

دکتر محمد حسین مشهدی زاده

۱۳۸۹/۶/۲۵

مهر و اطلاعات مرکز علمی بزرگ
تهران

مهر ۱۳۸۸



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان : جداسازی اورانیوم ، توریوم و لانتانیدها به وسیله کروماتوگرافی استخراجی با استفاده از رزین های آغشته به استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ که توسط خانم اکرم پورمتین دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

درجه ارزشیابی : عالی

نمره : ۱۹/۷

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۷/۱

اعضای هیئت داوران :

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضا
دکتر محمد حسین مشهدی زاده	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر علیرضا خانچی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر سید جواد احمدی	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محمد مظلوم	استاد ممتحن	استاد	
دکتر هادی کارگر	نماینده گروه آموزشی	استادیار	



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان : جداسازی اورانیوم ، توریوم و لانتانیدها به وسیله کروماتوگرافی استخراجی با استفاده از رزین های آغشته به استخراج کننده سیانکس ۹۲۳ که توسط خانم اکرم پورمتین دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۷/۱ نمره: ۱۹,۷ درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبۀ علمی	امضا
دکتر محمد حسین مشهدی زاده	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر علیرضا خانچی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر سید جواد احمدی	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محمد مظلوم	استاد ممتحن	استاد	
دکتر هادی کارگر	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

تقدیم به دست کلم و همسر عزیزم
تقدیم به دست کلم و همسر عزیزم
به خاطر همه خوبیهایشان

و شرمسار از اینکه در این مدت نتوانستم حق مادری و حق همسری را
آنطور که شایسته آنهاست به جا آورم.

﴿ هر کس یک کلمه به من بیاموزد مرانده خویش ساخته است ﴾
امیر مومنین حضرت علی علیه السلام

قدردانی و شکر:

سپاس پروردگاری را که شاکرترین بندگانش عاجز از شکر اویند و عابدترین آنها ناتوان از طاعتش. سپاس معبودی را که انسانها را در مسیر خواست خویش قرار داد و آنها را در راه محبت خود استخدام کرد. سپاس خدایی را که در سخت ترین لحظات زندگی همیشه یار و یاورم بوده است و همچگاه مراتبها نگذاشته است. ای خداوند بزرگ از توبه خاطر خود و کرمت بزرگی و عظمت لطف و عنایت و بخشش و بزرگیت پاسگزاری میکنم.

مجموعه حاضر را دیدن جایست با و تلاشهای بزرگوارانی، قسم که مراد جنت پیشبرد آن از الطاف بیدریغ خویش بهره مند ساخته اند. لذا بر خود لازم می دانم که تلاش ایشان را با بضاعتی اندک ارج نهم.

از استاد کرانه در و بزرگوارم جناب آقای دکتر علیرضا خانچی که برای اینجانب، همواره استاد علم و ادب بوده اند شکر و قدردانی کرده و از راهبانی های کران بها و بی دریغشان کمال پاسگزاری را مینمایم و اعتراف میکنم بدون توصیه و پیشنهادهای کارشناسان ایشان انجام چنین کاری میسر نمیشد زحمات این استاد ارجمند بدون شک قابل جبران نیست.

از زحمات اساتید محترم جناب آقایان دکتر محمد قنادی مرافه ای، دکتر سید جواد احمدی، دکتر محمد حسین مهندي زاده، صمیمانه قدردانی و پاسگزاری مینمایم.

از همکاری صمیمانه بخش آنالیز پرتو، مسکده چرخه سوخت هسته ای سازمان انرژی اتمی، جناب آقایان دکتر اشتری، دکتر خراط زاده، مهندس بهزاد مهندس ذوالفقون بی نهایت پاسگزاریم.

از کلید پرسنل آزمایشگاه تحقیقاتی جابرن حیان که مراد انجام این پروژه یاری نمودند قدردانی می نمایم. از کمک های بی دریغ دوست خوبم خانم زاکبری و همچنین آقای مهندس طیبی بی نهایت پاسگزاریم.

همچنین از پدر و مادر و سوز و فداکارم و پدر و مادر بزرگوار، همسرم که در این امر سهم بسزایی داشته اند قدردانی و شکر میکنم.

و سرانجام همه محبت خود را از صمیم قلب به همسرم و دخترم تقدیم میکنم که با صبوری و درک صحیح از شرایط، همواره مشوق، همراه و پشتیبانم بوده اند.

حذف اورانیوم و تورنیوم و لانتانیدهای سه ظرفیتی از محلولهای آبی به وسیله رزینهای کروماتوگرافی استخراجی آغشته به سیانکس ۹۲۳

اورانیوم و تورنیوم از عناصر مهم و کاربردی در بسیاری از برنامه های انرژی هسته ای میباشند که در سالهای اخیر توجه زیادی برای جداسازی و بازدارای اورانیوم و تورنیوم از مواد کمپلکسی به دلیل اهمیتهای اقتصادی و محیط زیستی شده است. همچنین اهمیت لانتانیدها در صنعت و تکنولوژی به دلیل خواص مغناطیس، نوری و الکتریکی آنها میباشد، لذا جداسازی و حذف آنها از ارزش بالایی برخوردار است. در طول دو دهه گذشته روشهای کروماتوگرافی استخراجی توجه زیادی از پژوهشگران را در استخراج مقادیر ناچیز اکتینیدها و لانتانیدها به خود جلب کرده است. این تکنیک نوع خاصی از کروماتوگرافی مایع-مایع است که از ترکیب هر دو روش استخراج با حلال با فرایند چند مرحله ای کروماتوگرافی و رزینهای تبادل یون تشکیل شده است.

در این پروژه از سیانکس ۹۲۳ به عنوان استخراج کننده استفاده شده است که یک استخراج کننده تجاری در دسترس و دارای کارایی بالا برای جداسازی و بازدارای اکتینیدها و لانتانیدها میباشد. همچنین این استخراج کننده از نظر اقتصادی مقرون به صرفه میباشد. آمبرلایت ۴-XAD به عنوان یک ماده نگهدارنده پلیمری برای سیانکس ۹۲۳ بکار میرود که این کو پلیمر متشکل از استایرن دی وینیل بنزن با مساحت سطحی $750 \text{ m}^2/\text{g}$ و ضخامت منافذ 40 \AA و اندازه ذرات $20-50 \text{ \mu m}$ مش میباشد.

پارامترهای تحقیق شده در این پروژه شامل تعیین اثر زمان، مقدار وزن رزین، اثر pH، اثر دما، مولاریته های مختلف اسید نیتریک و غلظتهای مختلف یونهای لانتانیدی و اکتینیدی میباشد. ضریب توزیع K_d برای یونها به وسیله تعادل بین 10 mL محلول آبی با مقدار 100 mg از رزین در دمای 25°C محاسبه شد. مدل‌های مختلف سینتیکی و ایزوترمهای جذب تحت شرایط محیط بدست آمد. آنالیز اورانیوم به وسیله روش اسپکتروسکوپی با استفاده از معرف آرسنازو به عنوان عامل کمپلکس در طول موج 267 nm انجام شد. همچنین آنالیز یونهای تورنیوم و لانتانیدها به وسیله دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) صورت گرفت.

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۲	فصل اول - اهمیت اورانیوم، تورنیوم و لانتانیدها در صنعت هسته ای
۳	۱-۱- پسماندهای هسته ای
۶	۱-۱-۱- خواص عمومی لانتانیدها
۷	۱-۱-۲- ویژگی شیمیایی لانتانیدها
۸	۱-۱-۳- جداسازی لانتانیدها
۱۳	۱-۲- خواص عمومی اکتینیدها
۱۳	۱-۲-۱- تورنیوم
۱۳	۱-۲-۲- اورانیوم
۱۴	فصل دوم - بررسی اصول کروماتوگرافی استخراجی و رزینهای آغشته به استخراج کننده
۱۵	۱-۲- اصول کروماتوگرافی استخراجی
۱۶	۲-۲- رزینهای آغشته به استخراج کننده
۱۷	۱-۲-۲- خواص مواد آغشته شده
۱۸	۲-۲-۲- ظرفیت رزینهای آغشته به استخراج کننده
۱۹	۲-۲-۳- تعادلات مواد آغشته شده
۱۹	۲-۲-۴- پایداری مواد آغشته شده
۲۰	۳-۲- روشهای مختلف آغشته سازی
۲۰	۱-۳-۲- روش خشک
۲۰	۲-۳-۲- روش تر
۲۱	۳-۳-۲- روش اضافه کردن اصلاحگر
۲۱	۴-۳-۲- روش آغشته سازی ستونی
۲۲	۴-۲- مزایای روش کروماتوگرافی استخراجی نسبت به استخراج با حلال و روش تبادل یون
۲۳	۵-۲- عوامل نگهدارنده پلیمری در کروماتوگرافی استخراجی
۲۷	۱-۵-۲- کاربردهای رزینهای امبرلایت ۴-XAD
۲۷	۶-۲- فازساکن در کروماتوگرافی استخراجی
۲۷	۱-۶-۲- استخراج کننده سیانکس
۲۸	۲-۶-۲- سیانکس ۹۲۳

۳۰	فصل سوم - بررسی تعادلات جذبی و رفتارهای سینتیکی و ترمودینامیکی
۳۱	۱-۳- تعادل جذب
۳۱	۲-۳- تعادل آماس
۳۱	۳-۳- ضریب توزیع و گزینش پذیری
۳۲	۴-۳- اصول تبادل یونی
۳۲	۱-۴-۳- معادله تبادل یون
۳۳	۲-۴-۳- مشخصه‌های مبادله‌کننده‌های یونی
۳۳	۵-۳- روشهای گوناگون تبادل یون
۳۳	۱-۵-۳- فرآیند ناپیوسته
۳۳	۲-۵-۳- فرآیند با بستر ثابت
۳۴	۳-۵-۳- فرآیند با بستر متحرک
۳۴	۶-۳- ظرفیت تبادل یون
۳۵	۷-۳- مکانیزم تبادل یون
۳۸	۸-۳- سینتیک استخراج
۳۸	۱-۸-۳- تئوری دیفیوژن یا نفوذ
۴۲	۲-۸-۳- بررسی فاکتورهای کمی در سینتیک تبادل یون
۴۳	۹-۳- آزمایش گسیختگی
۴۵	۱۰-۳- سینتیک استخراج فلزات برای رزینهای آغشته به استخراج کننده
۴۶	۱-۱۰-۳- مدل نفوذ همگن در ذره (HPDM)
۴۷	۲-۱۰-۳- مدل پیشرونده پیوسته یا مدل انقباض هسته (SPM)
۴۸	۳-۱۰-۳- مدل نفوذ درون ذره ای یا موریس- وبر
۴۹	۱۱-۳- ترمودینامیک
۵۰	۱۲-۳- روابط حاکم در فرآیند جذب و رسم ایزوترمهای جذبی
۵۲	۱۳-۳- دینامیک جذب
۵۳	فصل چهارم - آزمایشات تجربی
۵۴	۱-۴- معرفیها و مواد شیمیایی
۵۴	۲-۴- دستگاهها
۵۵	۳-۴- مراحل کار
۵۵	۱-۴-۳- آماده سازی رزین ۴- Amberlite XAD
۵۵	۲-۴-۳- فرآیند آغشته سازی رزین ۴- Amberlite XAD با استخراج کننده سیانکس ۹۲۳
۵۶	۳-۴-۳- اندازه گیری ضرایب تقسیم در شرایط ناپیوسته
۵۷	۴-۴-۳- اثر تغییرات pH بر روی مقادیر ضرایب توزیع

۵۹	فصل پنجم - نتایج و بحث
۶۰	۱-۵- بررسی رفتارهای جذبی لاتنانیدها در شرایط مختلف
۶۰	۱-۱-۵- اثر وزن رزین روی استخراج Gd(III)
۶۱	۲-۱-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب زمان برای لاتنانیدها
۶۲	۳-۱-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب pH برای لاتنانیدها
۶۳	۴-۱-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب عدد اتمی لاتنانیدهای مختلف در گستره ۳/۶-۵/۶
۶۴	۵-۱-۵- تاثیر مولاریته های مختلف اسید بر روی ضریب توزیع لاتنانیدها
۶۶	۶-۱-۵- اثر تغییرات دما بر روی $\log K_d$ لاتنانیدها
۶۷	۷-۱-۵- اثر غلظتهای مختلف Ln(III) بر روی جذب و رسم ایزوترمهای مختلف جذب
۷۰	۸-۱-۵- دینامیک جذب لاتنانیدها
۷۳	۲-۵- بررسی رفتارهای جذبی و مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی اورانیوم
۷۳	۱-۲-۵- بررسی تغییرات درصد جذب بر حسب زمان برای اورانیوم
۷۴	۲-۲-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب pH برای اورانیوم
۷۵	۳-۲-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب مولاریته های مختلف اسید نیتریک اورانیوم
۷۶	۴-۲-۵- اثر غلظتهای مختلف U(VI) بر روی جذب و رسم ایزوترمهای مختلف جذب
۷۸	۵-۲-۵- بررسی اثر دما بر ضریب توزیع یونهای اورانیوم
۷۹	۶-۲-۵- دینامیک جذب اورانیوم
۸۳	۷-۲-۵- بررسی سینتیک جذب اورانیوم ۵ ppm
۸۳	۸-۲-۵- مدل پیش رونده پوسته یا مدل انقباض هسته برای اورانیوم ۵ ppm
۸۵	۹-۲-۵- مدل نفوذ همگن در ذره برای اورانیوم ۵ ppm
۸۶	۱۰-۲-۵- بررسی سینتیک جذب اورانیوم ۵۰ ppm
۸۶	۱۱-۲-۵- مدل پیش رونده پوسته یا مدل انقباض هسته برای اورانیوم ۵۰ ppm
۸۸	۱۲-۲-۵- مدل نفوذ همگن در ذره برای اورانیوم ۵۰ ppm
۸۹	۱۳-۲-۵- مدل نفوذ درون ذره ای یا موریس- ویر برای اورانیوم
۹۱	۳-۵- بررسی رفتارهای جذبی و مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی توریم
۹۱	۱-۳-۵- اثر وزن رزین روی استخراج Th(IV)
۹۲	۲-۳-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب زمان برای توریم
۹۳	۳-۳-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب pH برای توریم
۹۴	۴-۳-۵- بررسی تغییرات $\log K_d$ بر حسب مولاریته های مختلف اسید نیتریک توریم
۹۵	۵-۳-۵- اثر غلظتهای مختلف Th(IV) بر روی جذب و رسم ایزوترمهای مختلف جذب
۹۸	۶-۳-۵- بررسی اثر دما بر ضریب توزیع یونهای توریم
۹۹	۷-۳-۵- مدل نفوذ در ذره یا موریس- ویر برای توریم

۵-۳-۸- دینامیک جذب توریوم

۱۰۱

فصل ششم - نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۰۳

فصل هفتم - مراجع

۱۰۶

صفحه	عنوان
۶	جدول (۱-۱) مهمترین کانی‌های خاکهای کمیاب
۷	جدول (۲-۱) کنفیگوراسیون الکترونی لانتانیدها و یونهای آنها با اعداد اکسیداسیون مختلف
۲۲	جدول (۱-۲) ترکیبات مواد آغشته شده بوسیله روشهای مختلف آغشته سازی
۲۲	جدول (۲-۲) مقایسه بین حذف گادولینیوم و لانتانیوم توسط سه تکنیک مختلف
۲۳	جدول (۳-۲) مقایسه تکنیک کروماتوگرافی استخراجی با دو روش استخراج با حلال و روش تبادل یون
۲۶	جدول (۴-۲) خصوصیات رزین های متخلخل آمبرلایت XAD
۵۱	جدول (۱-۳) برخی از روابط مورد استفاده در مدلسازی فرآیند جذب
۶۰	جدول (۱-۵) نتایج حاصل از جذب Gd(III) بر روی Cyanex۹۲۳/XAD-۴ در وزنهای مختلف رزین.
۶۱	جدول (۲-۵) مقادیر جذب یونهای Gd(III), La(III) و Lu(III) روی در زمانهای های مختلف بر حسب $\log K_d$
۶۲	جدول (۳-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای Ln(III) بر روی Cyanex۹۲۳/XAD-۴ در pH های مختلف
۶۵	جدول (۴-۵) نتایج حاصل از جذب Ln(III) در مولاریته های مختلف اسید نیتریک در دمای ۲۵ °C
۶۶	جدول (۵-۵) نتایج حاصل از Ln(III) بر روی Cyanex۹۲۳/XAD-۴ در دماهای مختلف
۶۷	جدول (۶-۵) پارامترهای ترمودینامیکی جذب Ln(III) بر روی Cyanex۹۲۳/XAD-۴ در دماهای مختلف
۶۷	جدول (۷-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Gd(III) (ایزوترم جذبی فروندلیچ)
۶۷	جدول (۸-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Dy(III) (ایزوترم جذبی فروندلیچ)
۶۸	جدول (۹-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Lu(III) (ایزوترم جذبی فروندلیچ)
۶۸	جدول (۱۰-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Gd(III) (ایزوترم جذبی لانگمویر)
۶۸	جدول (۱۱-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Dy(III) (ایزوترم جذبی لانگمویر)
۶۸	جدول (۱۲-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Lu(III) (ایزوترم جذبی لانگمویر)
۶۹	جدول (۱۳-۵) پارامترهای محاسبه شده از ایزوترمهای فروندلیچ برای یونهای Lu(III)
۷۰	جدول (۱۴-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی لانتانیوم (معادله سرعت شبه درجه اول لاگرژن)
۷۱	جدول (۱۵-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی گادولینیوم (معادله سرعت شبه درجه اول لاگرژن)
۷۱	جدول (۱۶-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی لوتشیوم (معادله سرعت شبه درجه اول لاگرژن)
۷۱	جدول (۱۷-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی لانتانیوم (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۷۱	جدول (۱۸-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی گادولینیوم (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۷۲	جدول (۱۹-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی لوتشیوم (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۷۲	جدول (۲۰-۵) پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم روی جذب یونهای La(III)
۷۳	جدول (۲۱-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای U(VI) با غلظت ۵ppm در زمانهای مختلف
۷۳	جدول (۲۲-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای U(VI) با غلظت ۵۰ppm در زمان های مختلف
۷۴	جدول (۲۳-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای U(VI) در pH های مختلف
۷۶	جدول (۲۴-۵) نتایج حاصل از جذب U(VI) در مولاریته های مختلف اسید نیتریک در دمای ۲۵ °C
۷۷	جدول (۲۵-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی اورانیوم (ایزوترم جذبی فروندلیچ)
۷۷	جدول (۲۶-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی اورانیوم (VI) (ایزوترم جذبی لانگمویر)
۷۸	جدول (۲۷-۵) پارامترهای محاسبه شده از ایزوترمهای فروندلیچ و لانگمویر اورانیوم (VI) در غلظتهای مختلف
۷۹	جدول (۲۸-۵) نتایج حاصل از جذب U(VI) بر روی Cyanex۹۲۳/XAD-۴ در دماهای مختلف
۷۹	جدول (۲۹-۵) پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم در دماهای مختلف
۸۰	جدول (۳۰-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی اورانیوم (معادله سرعت شبه درجه اول لاگرژن)
۸۰	جدول (۳۱-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی اورانیوم (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۸۱	جدول (۳۲-۵) پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم روی جذب اورانیوم
۸۱	جدول (۳۳-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی اورانیوم، $[U^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$ (معادله سرعت شبه درجه اول لاگرژن)

۸۲	جدول (۳۴-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی اورانیوم، $[U^{6+}] = 50 \text{ mg/L}$ (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۸۳	جدول (۳۵-۵). پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم روی جذب اورانیوم (VI) در زمانهای مختلف روی رزین XAD-۴ آغشته به سیانکس ۹۲۳ $[U^{6+}] = 50 \text{ mg/L}$
۸۴	جدول (۳۶-۵) پارامترهای سینتیکی جذب UO_2^{2+} با غلظت ۵ ppm بر طبق مدل تصاعدی پوسته ای
۸۴	جدول (۳۷-۵) رگرسیون خطی تابع X بر حسب زمان (t) (مدل شرینگیگ کور)
۸۵	جدول (۳۸-۵) پارامترهای سینتیکی جذب UO_2^{2+} با غلظت ۵ ppm بر طبق مدل نفوذ ذره ای هموزن
۸۶	جدول (۳۹-۵) رگرسیون خطی تابع $-\ln(1-X)$ بر حسب زمان (t)
۸۷	جدول (۴۰-۵) پارامترهای سینتیکی جذب UO_2^{2+} با غلظت ۵۰ ppm بر روی بر طبق مدل تصاعدی پوسته ای
۸۸	جدول (۴۱-۵) رگرسیون خطی تابع $2(1-X) + 3(1-X)^2$ بر حسب زمان
۸۸	جدول (۴۲-۵) پارامترهای سینتیکی جذب اورانیوم با غلظت ۵۰ ppm بر طبق مدل نفوذ ذره ای هموزن
۸۹	جدول (۴۳-۵) رگرسیون خطی تابع $-\ln(1-X^2)$ بر حسب زمان (t)
۹۰	جدول (۴۴-۵) پارامترهای سینتیکی جذب اورانیوم با غلظت ۵ ppm بر طبق مدل موریس - ویر
۹۰	جدول (۴۵-۵) پارامترهای سینتیکی جذب اورانیوم با غلظت ۵۰ ppm بر طبق مدل موریس - ویر
۹۱	جدول (۴۶-۵) رگرسیون خطی تابع $qt \text{ (mg/g)}$ بر حسب زمان جذر $(t^{1/2})$ برای غلظتهای مختلف اورانیوم
۹۱	جدول (۴۷-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای Th(IV) در وزن های مختلف رزین
۹۲	جدول (۴۸-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای Th(IV) در زمان های مختلف
۹۳	جدول (۴۹-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای Th(IV) در pH های مختلف
۹۴	جدول (۵۰-۵) جذب Th(IV) در مولاریته های مختلف اسید نیتریک
۹۶	جدول (۵۱-۵) نتایج حاصل از اثر غلظتهای مختلف Th(IV) بر روی مقدار در صد جذب
۹۶	جدول (۵۲-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Th(IV) (ایزوترم جذبی فروندلیچ)
۹۷	جدول (۵۳-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Th(IV) (ایزوترم جذبی لانگمویر)
۹۸	جدول (۵۴-۵) پارامترهای محاسبه شده از ایزوترمهای فروندلیچ و لانگمویر توریوم (IV) در زمانهای مختلف
۹۹	جدول (۵۵-۵) نتایج حاصل از جذب یونهای Th(IV) در دماهای مختلف
۹۹	جدول (۵۶-۵) پارامترهای ترمودینامیکی جذب توریوم در دماهای مختلف
۱۰۰	جدول (۵۷-۵) پارامترهای سینتیکی جذب Th(IV) با غلظت ۵ ppm بر طبق مدل موریس - ویر
۱۰۰	جدول (۵۸-۵) رگرسیون خطی تابع $qt \text{ (mg/g)}$ بر حسب زمان جذر $(t^{1/2})$ برای غلظتهای مختلف توریوم
۱۰۱	جدول (۵۹-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی Th(IV) (معادله سرعت شبه درجه اول لاگرتزن)
۱۰۲	جدول (۶۰-۵) نتایج حاصل از پارامترهای مختلف جذبی توریوم (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۱۰۲	جدول (۶۱-۵) پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم روی جذب توریوم

۹	شکل (۱-۱) نمایش نمودار استفاده از سیستم کریستالیزاسیون جزء به جزء
۱۰	شکل (۲-۱) کروماتوگرافی تبادل کاتیون لاتانیدها، همپوشانی پیکها در غلظتهای بالا
۱۲	شکل (۳-۱) ساختمان مولکولی از استخراج کننده های DODGAA و TPEN
۱۵	شکل (۱-۲) نمایشی از نحوه تشکیل کمپلکس بین رزین آغشته به استخراج کننده و یون موجود در فاز آبی
۱۶	شکل (۲-۲) بخشهای مختلف از یک رزین کروماتوگرافی استخراجی
۱۷	شکل (۳-۲) مقایسه استخراج با حلال و جذب به وسیله مواد آغشته شده
۲۱	شکل (۴-۲) دو روش مرسوم برای آماده سازی رزینهای آغشته به حلال، روش ترو روش خشک
۲۴	شکل (۵-۲) رزین استایرن-دی وینیل بنزن (x گروه عاملی رزین)
۲۸	شکل (۶-۲) فرمول ساختمانی استخراج کننده سیانکس ۹۲۳
۳۵	شکل (۱-۳) انتقال ماده در تبادل یون
۳۷	شکل (۲-۳) مکانیزم کلی مراحل تبادل یون
۳۸	شکل (۳-۳) نفوذ الکتریکی هر دو یون
۳۹	شکل (۴-۳) لایه نفوذ نرنست
۴۱	شکل (۵-۳) پروفیل شعاعی غلظت برای کنترل نفوذ ایده آل توسط ذره و کنترل نفوذ ایده آل توسط یک لایه نازک
۴۴	شکل (۶-۳) آزمایش گسیختگی برای تعیین کنترل کنندگی توسط ذره و لایه نازک
۴۵	شکل (۷-۳) طرح آزمایشی برای تعیین مرحله محدود کننده سرعت
۴۹	شکل (۸-۳) نمایشی از دو مکانیزم مختلف توسط مدل مورس - وبر
۵۶	شکل (۱-۴) نمایشی از رزین Amberlite XAD-۴ آغشته شده با استخراج کننده سیانکس ۹۲۳
۶۱	شکل (۱-۵) تغییرات جرم رزین روی استخراج با سیانکس ۹۲۳ آغشته به رزین XAD-۴
۶۲	شکل (۲-۵) تغییرات مقادیر ضریب توزیع $La(III)$ ، $Gd(III)$ و $Lu(III)$ بر حسب زمان
۶۳	شکل (۳-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع یونهای $Ln(III)$ در pH های مختلف
۶۴	شکل (۴-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع یونهای $Ln(III)$ بر حسب عدد اتمی
۶۵	شکل (۵-۵) تغییرات مقادیر ضریب توزیع یونهای $Ln(III)$ در مولاریته های مختلف اسید نیتریک
۶۶	شکل (۶-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع یونهای $Ln(III)$ دردهماهای مختلف
۶۸	شکل (۷-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم Qe بر حسب لگاریتم Ce برای یونهای $Ln(III)$ (ایزوترم فروندلیچ)
۶۹	شکل (۸-۵) تغییرات مقادیر Ce/Qe بر حسب Ce برای یونهای $Gd(III)$ ، $Dy(III)$ و $Lu(III)$ (ایزوترم لانگمویر)
۷۰	شکل (۹-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم $(qe-qt)$ یونهای $Ln(III)$ در زمانهای مختلف
۷۲	شکل (۱۰-۵) تغییرات مقادیر t/qe یونهای $Lu(III)$ در زمانهای مختلف (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۷۴	شکل (۱۱-۵) تغییرات مقادیر میزان جذب اورانیوم با غلظتهای $5 ppm$ و $50 ppm$ بر حسب زمان
۷۵	شکل (۱۲-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع یونهای $U(VI)$ در pH های مختلف
۷۶	شکل (۱۳-۵) تغییرات مقادیر ضریب توزیع یونهای $U(VI)$ در مولاریته های مختلف اسید نیتریک
۷۷	شکل (۱۴-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم $U(VI)$ در غلظتهای مختلف
۷۸	شکل (۱۵-۵) تغییرات مقادیر Ce/Qe اورانیوم $U(VI)$ در غلظتهای مختلف
۷۹	شکل (۱۶-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع دردهماهای مختلف
۸۰	شکل (۱۷-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم $(qe-qt)$ اورانیوم $U(VI)$ در زمانهای مختلف
۸۱	شکل (۱۸-۵) تغییرات مقادیر t/qe اورانیوم $U(VI)$ در زمانهای مختلف (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۸۲	شکل (۱۹-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم $(qe-qt)$ اورانیوم $U(VI)$ در زمانهای مختلف
۸۲	شکل (۲۰-۵) تغییرات مقادیر t/qe اورانیوم $5 ppm$ در زمانهای مختلف (معادله سرعت شبه درجه دوم)
۸۴	شکل (۲۱-۵) تغییرات مقادیر $F(X)$ اورانیوم $5 ppm$ در زمانهای مختلف (مدل شرینگگ کور)
۸۶	شکل (۲۲-۵) تغییرات مقادیر $F(X)$ اورانیوم $50 ppm$ در زمانهای مختلف (مدل نفوذ ذره ای هموزن)
۸۷	شکل (۲۳-۵) تغییرات مقادیر $F(X)$ اورانیوم $50 ppm$ در زمانهای مختلف (مدل شرینگگ کور)

- ۸۹ شکل (۲۴-۵) تغییرات مقادیر $F(X)$ اورانیوم 50 ppm در زمانهای مختلف (مدل نفوذ ذره ای هموزن)
- ۹۰ شکل (۲۵-۵) تغییرات مقادیر $q \text{ (mg/g)}$ اورانیوم $U(VI)$ در زمانهای مختلف
- ۹۲ شکل (۲۶-۵) تغییرات جرم رزین روی استخراج یونهای $Th(IV)$ در دمای $25^\circ C$
- ۹۳ شکل (۲۷-۵) تغییرات درصد جذب یونهای $Th(IV)$ در زمان های مختلف
- ۹۴ شکل (۲۸-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع یونهای $Th(IV)$ در pH های مختلف
- ۹۵ شکل (۲۹-۵) تغییرات مقادیر ضریب توزیع یونهای $Th(IV)$ در مولاریته های مختلف اسید نیتریک
- ۹۶ شکل (۳۰-۵) تغییرات مقادیر درصد جذب یونهای $Th(IV)$ در غلظت های مختلف کاتیون
- ۹۷ شکل (۳۱-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم q_e توریوم $Th(IV)$ بر حسب لگاریتم C_e (ایزوترم جذبی فروندلیچ)
- ۹۸ شکل (۳۲-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع توریوم $Th(IV)$ در غلظت های مختلف
- ۹۹ شکل (۳۳-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم ضریب توزیع توریوم $Th(IV)$ در دماهای مختلف
- ۱۰۰ شکل (۳۴-۵) تغییرات مقادیر $q_e \text{ (mg/g)}$ توریوم $Th(IV)$ در جدر زمانهای مختلف
- ۱۰۱ شکل (۳۵-۵) تغییرات مقادیر لگاریتم $(q_e - q_t)$ توریوم $Th(IV)$ در زمانهای مختلف
- ۱۰۲ شکل (۳۶-۵) تغییرات مقادیر t/q_e توریوم $Th(IV)$ در زمانهای مختلف (معادله سرعت شبه درجه دوم)

در این پایان نامه، هدف بر این بوده که رفتار جذبی (ترمودینامیکی و سینتیکی) یونهای اورانیوم، توریوم و تعدادی از یونهای لانتانید با رزین ۴-XAD آغشته به سیانکس ۹۲۳ مورد بررسی قرار گیرد. با مطالعه تجربی روشهای مشخص و تعیین اثرهای این عوامل بر سرعت واکنشهای شیمیایی، امکان تعیین جزئیات مکانیزمی که به وسیله آن واکنش پیشرفت میکند خواهد بود. پس میتوان نتیجه گرفت که هدف از مطالعات سینتیکی مشخص کردن مکانیزم واکنشهای شیمیایی است. این نکته نیز لازم به تذکر است که بطور کلی در هر مطالعه سینتیکی دو مسئله اصلی وجود دارد، اول برقراری ارتباط بین سرعت واکنش و عوامل مختلف (غلظت، دما و فشار) که بر سرعت واکنشهای شیمیایی تاثیر دارند که وقتی این امر انجام شد آن وقت میتوان مسئله دوم را که دستیابی به توضیح قوانین تجربی بر حسب مکانیزم است را مورد بررسی قرار داد. سرعتی که یک واکنش را به تعادل میرساند به مکانیزم واکنش بستگی دارد در صورتیکه خود حالت تعادل به مکانیزم بستگی ندارد بلکه به تغییرات انرژی آزاد آن واکنش بستگی دارد.

لازم به توضیح است که تاکنون پارامترهای ترمودینامیکی همچون ΔH ، ΔG و ΔS برای واکنشهای جذبی مذکور مورد بررسی قرار نگرفته است. علاوه بر این در این پایان نامه، سرعت واکنش و مکانیزم های جذب برای هر یک از عناصر اورانیوم و توریوم و همچنین بعضی از عناصر لانتانیدها تعیین شده است.

فصل اول

اهمیت اور انبوم، تور بوم و لائنائیڈھا در صنعت ہستہ ای

۱-۱- پسماند های هسته ای

در طی فرآیند شکافت هسته ای اورانیوم، تعداد زیادی از رادیو ایزوتوپهای سبکتر از آن تولید میشود که گروهی از آنها از جنبه کاربردی ارزشمند و تعداد دیگری نیز خطرناک اند که باید در محیط مناسب دفن و نگهداری شوند. در حال حاضر در بسیاری از کشورهای پیشرفته تکنولوژی جداسازی رادیو ایزوتوپ های مفید از دیگر محصولات شکافت در اختیار بوده و یا فرایند تکامل خود را طی می کنند. دفن مناسب پسمانهای هسته ای نیز متضمن تمهیدات بسیار از جمله جداسازی رادیوایزوتوپهای گروه لانتانیدی از بقیه میباشد. علاوه بر این، عناصر کمیاب خاکی که معمولاً به گروه لانتانیدها اطلاق میشود دارای ارزش کاربردی فوق العاده ای در صنایع مختلف بویژه صنعت هسته ای هستند. عناصر دیسپرسیوم، گادولینیوم، ساماریوم بعنوان جاذب های نوترون از اوایل رشد صنایع هسته ای مورد توجه قرار گرفته اند. به علت رفتارهای شیمیایی و فیزیکی مشابه لانتانیدها با یکدیگر، موانع و مشکلات و پیچیدگیهای متعددی در راه جداسازی و خالص سازی آنها وجود دارد به طوری که اغلب آنها از جنبه صنعتی هزینه بر میباشد. از این رو، تحقیقات بر روی جداسازی و خالص سازی آنها تا کنون تداوم داشته است. تعدادی از محصولات شکافت را رادیو ایزوتوپهای گروه لانتانیدها تشکیل میدهد که بخشی از آنها جز رادیوایزوتوپهای مفید دارویی یا صنعتی هستند. برای آن دسته از رادیو ایزوتوپهای لانتانیدی که کاربردی ندارند باید بعد از جداسازی شرایط دفن مناسب آنها را فراهم نمود. با اینکه در بسیاری از کشورهای پیشرفته تکنولوژی جداسازی رادیو ایزوتوپهای مفید از دیگر محصولات در اختیار بوده ولی اطلاعات اندکی در خصوص جداسازی رادیوایزوتوپهای گروه لانتانیدی از بقیه موجود میباشد. از طرف دیگر اهمیت جداسازی لانتانیدها از اورانیوم، عناصر واسطه و از بعضی عناصر مزاحم دیگر از جذابیت هایی است که در صنایع هسته ای مورد توجه زیادی میباشد[۱].

پسماندها از لحاظ میزان پرتوزایی به سه دسته تقسیم می شوند:

- پسماندهای با سطح اکتیویته پایین (LLW)^۱
- پسماندهای با سطح اکتیویته متوسط (MLW)^۲
- پسماندهای با سطح اکتیویته بالا (HLW)^۳

^۱ Low Level Waste

^۲ Medium Level Waste

^۳ High Level Waste

پسماندهای سطح پایین به پسماندهایی گفته می‌شود که با ضریب رقتی کمتر از 10^3 قابل دفن در محیط زیست است. برای سطوح میانی، ضریب رقت (DF) در حدود $10^5 < DF < 10^3$ و برای پسماندهای سطح بالا ضریب رقت باید از 10^5 تجاوز کند تا برای ورود به محیط زیست مناسب شود (این ارقام جنبه تشریحی دارند و منظور از آنها این نیست که با انجام عمل رقیق‌سازی می‌توان این پسماندها را در محیط زیست رها ساخت).

پسماندهای سطح بالا از انباشت فرآورده‌های شکافت در سوخت مصرف شده یا راکتورهای هسته‌ای و همچنین از فرآورده‌های شیمیایی جداسازی اورانیوم مصرف شده و پلوتونیوم تولید شده در سوخت مصرف شده حاصل می‌شوند. پسماندهای سطح پایین و سطح میانی از منابع متعددی ناشی می‌شوند که از آن میان می‌توان از بیمارستانهایی که از ایزوتوپیهای پرتوزا برای تشخیص و درمان استفاده می‌کنند، یا آزمایشگاههای پژوهشی و همچنین از بخشهای گوناگون چرخه سوخت هسته‌ای، از جمله راکتورهای هسته‌ای و کارخانه‌های بازفرآوری سوخت نام برد. به دلیل گستره وسیع پرتوزایی پسماندهای هسته‌ای، چندین روش کاملاً متفاوت برای دفع پسماندهای پرتوزا مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از روشهای جدید در حال بررسی و مطالعه، دفن پسمانهای پرتوزا در لایه‌های ثابت زمین زیر بستر اقیانوسها می‌باشد، در این روش با حفر چاههای در کف اقیانوسها پسمانهای پرتوزا را در آنها دفن می‌کنند. این روش بسیار پیچیده بوده و نیاز به تکنولوژی پیشرفته دارد و فاکتورهای زیادی از قبیل محفظه حاوی پسمان و جنس آن، جنس طبقات زیر اقیانوس، تغییرات درجه حرارت و حرکت آبهای زیر اقیانوس و غیره بایستی در آن مد نظر قرار گیرد. روش دیگر فرستادن و انتقال پسمانها به سایر کرات می‌باشد که جزو روشهای بسیار پرهزینه است [۲]. در حال حاضر روشهای متعددی در کشورهای مختلف صنعتی و صاحب صنایع هسته ای برای کاهش حجم پسماندها استفاده میشود که معمولترین آنها استفاده از روش استخراج با حلال و روشهای کروماتوگرافی تبادل یون میباشد که اخیراً "روشهای کروماتوگرافی استخراجی نیز مورد توجه گسترده ای قرار گرفته است.

لوجان^۱ و وین زنگویی^۲ در سال ۱۹۹۸ با استفاده از سیانکس ۹۲۳ در حلال زایلن توانستند تورنیوم و سریوم را از عناصر نادر کمیاب RE(III) موجود در اسید سولفوریک به روش استخراج حلالی جداسازی نمایند [۳]. همچنین بیناگوپتا^۳ در سال ۲۰۰۳ از سیانکس ۹۲۳ برای استخراج

^۱ Lu Jun

^۲ Weizhenggui

^۳ Bina Gupta