

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کاشان
دانشکده مهندسی

بسمه تعالی

تاریخ:
شماره:
پرست:

مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی دانشجو: زهرا جلی
شماره دانشجویی: ۸۸۱۳۵۴۰۰۴
رشته: مهندسی شیمی
دانشکده: مهندسی
عنوان پایان نامه: جداسازی زیرکونیوم از محلول های آبی آن توسط پلی اکریلانو نیندریل اصلاح شده
تعداد واحد پایان نامه: ۶ واحد
تاریخ دفاع: ۹۰/۷/۱۸

این پایان نامه به مدیریت تحصیلات تکمیلی به منظور بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ
درجه کارشناسی ارشد از ایه می گردد. دفاع از پایان نامه در تاریخ ۹۰/۷/۱۸ مورد تأیید و ارزیابی
هیات داوران قرار گرفت و با نمره ۱۹/۷۸ و درجه عالی به تصویب رسید.

نورده و همتا دوست من

امضاء هیات داوران

عنوان	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱. استاد راهنما	دکتر مرتضی اصفهانی	استادیار	
۲. استاد مشور	مهندس رسول سنجاری	مدرس	
۲. متخصص و صاحب نظر از داخل دانشگاه	دکتر ابراهیم نعمتی لای	استادیار	
۳. متخصص و صاحب نظر از داخل دانشگاه	دکتر احمد آبهری	استادیار	
۴. نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه	دکتر سعید حسین رسا	استادیار	

مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه
دکتر ابراهیم نعمتی لای

آدرس: کاشان، بلوار قیب راهنی

کد پستی: ۵۱۱۶۷-۸۷۲۱۷

تلفن: ۵۵۵۲۳۰-۵۵۵۲۳۰

http://www.kashanu.ac.ir



دانشگاه کاشان

دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته فرآیندهای جداسازی مهندسی شیمی

جذب زیرکونیوم از محلول های آبی آن توسط

پلی اکریلونیتریل اصلاح شده

استاد راهنما:

دکتر مرتضی اصغری

استاد مشاور:

مهندس رسول سیاری

به وسیله:

زهرا جلی

مهر ماه ۱۳۹۰

**به پاس حق نازپروردگی.
تقدیم به مادرم سرچشمه زلال عشق و محبت.
پدرم. دریای شکیبایی و بردباری.**

اول سپاس دوست را
که هم اول است و هم آخر،
و آن‌گاه معلم را که علم پرتوی در وجود پاک اوست.
با سپاس از راهنمایی‌های ارزشمند:

– استاد گرامی، جناب آقای دکتر مرتضی اصغری،

– مشاوران محترم، جناب آقای مهندس رضوانیان زاده، مدیر عامل محترم
شرکت سوفت راکتورهای هسته‌ای ایران، سوره و جناب آقای مهندس رسول
سیاری، ریاست محترم کنترل کیفی شرکت سوفت راکتورهای اتمی اصفهان،
و با تشکر از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تصفیه آب و پساب شرکت سوره، خانم‌ها
لیلا رحیمی و سمیه شاه سنایی که در طول مدت انجام این پروژه اینجانب را یاری
نمودند.

مهر ۱۳۹۰

چکیده

لازم به ذکر است در میان روش‌های مختلف جداسازی که امروزه به طور صنعتی استفاده می‌شوند، جداسازی با جاذب‌های پلیمری اصلاح شده، خصوصاً با گروه‌های عاملی خاص نظیر گروه‌های آمید اکسیم و کربوکسیل جایگاه ویژه‌ای یافته است. این جاذب‌های خاص حتی در غنی سازی صلح‌آمیز اورانیوم در مقیاس صنعتی استفاده شده‌اند؛ در این پژوهش برای جذب زیرکونیوم از محلول‌های آبی، از پلیمر PAN اصلاح شده (اصلاح از طریق جایگزینی گروه سیانو با گروه آمید اکسیم از طریق واکنش با هیدروکسیل آمین هیدروژن کلرید) استفاده شده است. به منظور بهینه‌سازی فرآیند جذب، پارامترهای موثر بر فرآیند نظیر دما، pH، زمان رفلاکس اصلاح جاذب، نسبت مقدار جاذب به حجم محلول و نیز زمان جذب تا رسیدن به تعادل مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی بیشتر اثر دما همدماهای جذب فرئوندلیج و لانگمویر و تطابق آن‌ها با داده‌های تجربی مورد بررسی قرار گرفت که همدمای لانگمویر تطابق بهتری را نشان می‌دهد. در انتخاب شرایط بهینه جذب $\text{pH} = 2$ انتخاب شد، زمان رفلاکس ۴h اقتصادی تشخیص داده شد، زمان تماس تعادلی برابر ۴۵h و دما برابر 25°C انتخاب شد؛ با توجه به گرماگیر بودن واکنش، با افزایش دما به میزان جذب بیشتری دست خواهیم یافت، اما بایستی اقتصاد افزایش دما در فرآیند را نیز در نظر گرفت. بیشینه مقدار جذب در شرایط $\text{pH} = 2$ ، دما برابر 45°C و نسبت جرم جاذب به حجم محلول برابر 0.004 (g/mL) ، mg.g^{-1} ۱۹۹/۸ به دست آمد. به منظور بررسی ریخت شناسی جاذب از روش SEM استفاده شد و توزیع یکنواختی از زیرکونیوم در سطح جاذب رصد شد. برای شناسایی جاذب از آزمون‌های دیگری نظیر XRD و FTIR استفاده شد. طیف‌سنجی مادون قرمز، FTIR جای‌نشینی کامل گروه آمید اکسیم در جاذب را اثبات کرد؛ آنالیز XRD نیز نشان داد که جذب زیرکونیوم الگوی کلی جاذب را تغییر نداده است. برای بازیابی یون زیرکونیوم جذب شده روی PAN اصلاح شده از محلول‌های کربنات سدیم ۳٪ وزنی، کلرید سدیم ۳٪ وزنی، محلول کلرید سدیم در اسید هیدروکلریک ۳٪ وزنی، اسید هیدروکلریک ۳٪ وزنی و آب استفاده شد؛ در این میان اسید هیدروکلریک ۳٪ وزنی و محلول کلرید سدیم در اسید هیدروکلریک ۳٪ وزنی، به ترتیب حدود ۲۸٪ و ۲۵٪ زیرکونیوم را از سطح جاذب بازیابی کردند.

کلمات کلیدی: جاذب‌های پلیمری اصلاح شده، زیرکونیوم، غنی‌سازی اورانیوم، گروه‌های آمید اکسیم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
.....	فهرست مطالب.....
.....	شکل ها.....
.....	جدول ها.....
.....	فهرست علائم و اختصارات.....
فصل ۱ مطالعات کتابخانه ای	
.....	۱-۱. مقدمه.....
.....	۲-۱. خواص زیر کونیوم.....
.....	۳-۱. محلول های آبی ترکیبات زیر کونیوم.....
.....	۱-۳-۱. هیدرولیز.....
.....	۲-۳-۱. تشکیل ترکیبات چند هسته ای.....
.....	۳-۳-۱. حالت زیر کونیوم در محلول اسید های معدنی.....
.....	۴-۱. روش های اندازه گیری زیر کونیوم.....
.....	۱-۴-۱. روش های طیف سنجی و پرتو ایکس.....
.....	۲-۴-۱. رادیو متری.....
.....	۳-۴-۱. فعال سازی نوترونی.....
.....	۴-۴-۱. روش فتومتری.....
.....	۵-۱. کاربرد های زیر کونیوم.....
.....	۲-۵-۱. صنایع سرامیک.....
.....	۳-۵-۱. صنایع الکترونیک.....
.....	۴-۵-۱. کاربرد های دیگر.....
.....	۶-۱. میزان تولید و قیمت.....
.....	۷-۱. ایمنی کار با زیر کونیوم.....
.....	۸-۱. جداسازی زیر کونیوم.....
.....	۱-۸-۱. رزین های پلی اکریلونیتریل.....
فصل ۲ کارهای تجربی و آزمایشگاهی	
.....	۱-۲. مقدمه.....
.....	۲-۲. مواد و دستگاه های مورد استفاده.....
.....	۳-۲. تهیه جاذب اصلاح شده.....
.....	۴-۲. شناسایی و تعیین ریخت شناسی جاذب.....
.....	۱-۴-۲. طیف سنجی مادون قرمز.....
.....	۲-۴-۲. تعیین سطح ویژه.....

۳۹	۲-۴-۳. تعیین ریخت شناسی نمونه ها با SEM
۳۹	۲-۵. تهیه نمونه استاندارد
۴۰	۲-۶. بررسی عوامل مختلف بر میزان جذب نمونه ها
۴۰	۲-۶-۱. بررسی اثر زمان تماس
۴۱	۲-۶-۲. اثر pH
۴۱	۲-۶-۳. اثر نسبت مقدار جاذب به حجم محلول
۴۱	۲-۶-۴. اثر دما
۴۱	۲-۶-۵. بررسی اثر زمان رفلاکس اصلاح جاذب
۴۲	۲-۷. تعیین ضریب توزیع
۴۳	۲-۸. بررسی واجذب و رها سازی یون یرکونیوم

فصل ۳ نتایج و بحث

۴۴	
۴۵	۳-۱. مقدمه
۴۵	۳-۲. شناسایی نمونه ها
۴۵	۳-۲-۱. نتایج طیف سنجی مادون قرمز پلیمر اولیه و اصلاح شده
۴۹	۳-۲-۲. آنالیز سطح ویژه
۴۹	۳-۲-۳. تعیین ریخت شناسی جاذب با SEM
۵۱	۳-۲-۴. آنالیز XRD
۵۲	۳-۳. بررسی عوامل مختلف بر جذب زیرکونیوم
۵۳	۳-۳-۱. بررسی اثر زمان تماس
۵۴	۳-۳-۲. بررسی اثر pH
۵۶	۳-۳-۳. بررسی اثر نسبت مقدار جاذب به حجم محلول
۵۷	۳-۳-۴. بررسی اثر زمان رفلاکس اصلاح جاذب
۵۸	۳-۴. پارامتر های ترمودینامیکی و منحنی های همدمای جذب
۵۸	۳-۴-۱. پارامتر های ترمودینامیکی
۵۹	۳-۴-۲. به دست آوردن پارامتر های همدمای جذب
۶۵	۳-۵. واجذب یون زیرکونیوم با محلول های شستشوی مختلف

فصل ۴ نتیجه گیری

۶۶	
۶۷	۴-۱. نتیجه گیری نهایی
۶۸	۴-۲. پیشنهاد هایی برای پروژه های آینده
۷۰	مراجع
۷۶	پیوست ها
۷۷	پیوست ۱
۷۸	پیوست ۲
۸۱	پیوست ۳
۸۳	پیوست ۴
۸۸	پیوست ۵

۹۱.....	پیوست ۶.....
۹۴.....	پیوست ۷.....
۹۶.....	پیوست ۸.....
۱۰۱.....	پیوست ۹.....
۱۰۳.....	پیوست ۱۰.....
۱۰۵.....	پیوست ۱۱.....
۱۱۱.....	پیوست ۱۲.....
۱۱۴.....	پیوست ۱۳.....
۱۱۹.....	مراجع پیوست.....
۱۲۱.....	چکیده انگلیسی.....

فصل ۱ مطالعات کتابخانه ای

- شکل ۱-۱. شمایی از مراحل اصلی چرخه سوخت هسته ای در ایران؛ از بالا سمت چپ: مخزن های کیک زرد، ورود به تاسیسات فرآوری اورانیوم اصفهان؛ واحد تولید سوخت هسته ای؛ واحد تولید زیرکونیوم اسفنجی و غلاف سوخت؛ نیروگاه اتمی بوشهر..... ۲
- شکل ۱-۲. نمایش شکل های مختلف زیرکونیوم در pH های مختلف [۲۳]..... ۱۲
- شکل ۱-۳. استفاده از آلیاژ زیرکونیوم برای کاهش خوردگی در سیستم شوینده استخراج زیرکونیوم..... ۱۸
- شکل ۱-۴. پمپاژ با پمپ های ساخته شده از آلیاژ Zr702؛ سمت چپ: سیستم بازیابی آمونیاک با آلیاژ Zr702..... ۱۸
- شکل ۱-۵. بالا، سمت راست، آلیاژ زیرکونیوم؛ بالا، سمت چپ، استفاده از زیرکونیوم در تهیه غلاف سوخت هسته ای؛ پایین، سمت راست، بوته آزمایشگاهی؛ پایین، سمت چپ، لامپ فوتو فلاش قدیمی..... ۱۹
- شکل ۱-۶. بالا، سمت راست، آلیاژ زیرکونیوم؛ بالا، سمت چپ، زمرد سبز تقلبی؛ پایین، سمت راست، ابزار ارتودنسی؛ پایین، سمت چپ، اتصالات زیرکونیوم قابل استفاده در شکستگی های استخوانی بدن انسان..... ۲۲
- شکل ۱-۷. شماتیک ساختاری مولکول پلی اکریلونیتریل..... ۳۲
- شکل ۱-۸. شماتیک تبدیل PAN به پلی آمین اولیه از طریق ترکیب با هیدروژن..... ۳۳
- شکل ۱-۹. شماتیک تبدیل PAN به پلی آمید اکسیم ها و پلی هیدروکسامیک اسید ها از طریق واکنش با هیدروکسیل آمین..... ۳۳
- شکل ۱-۱۰. هیدرولیز یا آبکافت پلی اکریلونیتریل در محیط های اسیدی و قلیایی..... ۳۴

فصل ۲ کارهای تجربی و آزمایشگاهی

- شکل ۲-۱. شماتیک فرآیند آمید اکسیماسیون..... ۳۵
- شکل ۲-۲. نمودار منحنی کالیبراسیون دستگاه ICP برای تعیین مقدار زیرکونیوم در نمونه ها (غلظت زیرکونیوم بر حسب ppm)..... ۴۰

فصل ۳ نتایج و بحث

- شکل ۳-۱. طیف IR پلی اکریلونیتریل قبل از اصلاح شدن..... ۴۴
- شکل ۳-۲. طیف IR پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با زمان رفلاکس ۲h..... ۴۶
- شکل ۳-۳. طیف IR پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با زمان رفلاکس ۴h..... ۴۷
- شکل ۳-۴. طیف IR پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با زمان رفلاکس ۶h..... ۴۷
- شکل ۳-۵. طیف IR پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با زمان رفلاکس ۸h..... ۴۸
- شکل ۳-۶. طیف IR پلی اکریلونیتریل اصلاح شده پس از جذب زیرکونیوم، ظهور خط طیفی جدید در 1204 cm^{-1} ، مقدار جذب: 0.5 g/L ، حجم محلول: 2.15 mL ، $\text{pH} = 2.15$ ، غلظت زیرکونیوم: 1000 ppm ، دما: $T = 25^\circ\text{C}$ ۴۸
- شکل ۳-۷. تصاویر SEM گرفته شده از جاذب: بالا، سمت چپ، پلی اکریلونیتریل قبل از اصلاح؛ بالا، سمت راست، تصویر پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با زمان رفلاکس ۴h؛ پایین، سمت چپ، تصویر پلیمر پس از جذب فلز؛ پایین، سمت راست، توزیع زیرکونیوم بر سطح پلیمر از طریق آنالیز EDX، نتایج در جدول ۳-۲ ارائه شده اند مقدار جذب: 0.5 g/L ، حجم محلول: 2.15 mL ، $\text{pH} = 2.15$ ، غلظت زیرکونیوم: 1000 ppm ، دما: $T = 45^\circ\text{C}$ ۵۰
- شکل ۳-۸. الگوی XRD پلیمر اصلاح شده قبل از جذب فلز، مقدار جذب: 0.5 g/L ، حجم محلول: 2.15 mL ، $\text{pH} = 2.15$ ، دما: 45°C ۵۱
- شکل ۳-۹. الگوی XRD پلیمر اصلاح شده بعد از جذب فلز، مقدار جذب: 0.5 g/L ، حجم محلول: 2.15 mL ، $\text{pH} = 2.15$ ، غلظت زیرکونیوم: 1000 ppm ، دما: $T = 45^\circ\text{C}$ ۵۲

- شکل ۳-۱۰. شمای فرضی تشکیل کمپلکس بین لیگاند آمید اکسیم و یون فلزی..... ۵۲
- شکل ۳-۱۱. تغییرات ظرفیت جذب با زمان، مقدار جاذب: ۰/۵g، حجم محلول: ۱/۳، ۱۵ mL، pH = ۱/۳، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm، دما: T = ۲۵°C..... ۵۴
- شکل ۳-۱۲. تغییرات ضریب توزیع زیر کونیوم با تغییر pH، مقدار جاذب: ۰/۵g، حجم محلول: ۱۵ mL، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm، دما: T = ۲۵°C..... ۵۵
- شکل ۳-۱۳. تغییرات ظرفیت جذب جاذب با نسبت میزان جاذب به حجم محلول، pH = ۱/۳، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm، دما: T = ۲۵°C..... ۵۷
- شکل ۳-۱۴. تغییرات ظرفیت جذب با زمان رفلاکس اصلاح، مقدار جاذب: ۰/۵g، حجم محلول: ۱/۳، ۱۵ mL، pH = ۱/۳، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm، دما T = ۲۵°C..... ۵۸
- شکل ۳-۱۵. تعیین مقادیر آنتالپی و آنتروپی و نیز انرژی آزاد گیبس از روی نمودار ضریب توزیع بر حسب معکوس دمای مطلق، مقدار جاذب: ۰/۵g، حجم محلول: ۲، ۱۵ mL، pH = ۲، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶. نمودار همدمای لانگمویر برای جذب زیر کونیوم در دمای ۲۵ °C، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۲، ۱۵ mL، pH = ۱۰۰ ppm، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۰
- شکل ۳-۱۷. نمودار همدمای لانگمویر برای جذب زیر کونیوم در دمای ۳۵ °C، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۲، ۱۵ mL، pH = ۱۰۰ ppm، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۱
- شکل ۳-۱۸. نمودار همدمای لانگمویر برای جذب زیر کونیوم در دمای ۴۵ °C، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۲، ۱۵ mL، pH = ۱۰۰ ppm، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۱
- شکل ۳-۱۹. مقایسه همدمای لانگمویر در دماهای مختلف، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۱۵ mL، pH = ۲، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۱
- شکل ۳-۲۰. نمودار همدمای فرئوندلیچ جذب زیر کونیوم روی پلی اکریلونیتریل اصلاح شده در دمای ۲۵ °C، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۱۵ mL، pH = ۲، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۳
- شکل ۳-۲۱. نمودار همدمای فرئوندلیچ جذب زیر کونیوم روی پلی اکریلونیتریل اصلاح شده در دمای ۳۵ °C، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۱۵ mL، pH = ۲، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۳
- شکل ۳-۲۲. نمودار همدمای فرئوندلیچ جذب زیر کونیوم روی پلی اکریلونیتریل اصلاح شده در دمای ۴۵ °C، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۱۵ mL، pH = ۲، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm..... ۶۴
- شکل ۳-۲۳. مقایسه همدمای جذب فرئوندلیچ در دماهای مختلف، مقدار جاذب: ۰/۲g، حجم محلول: ۱۵ mL، غلظت زیر کونیوم: ۱۰۰ ppm، pH = ۲..... ۶۴

فصل ۱ مطالعات کتابخانه ای

جدول ۱-۱. خواص عمومی زیرکونیوم [۱۰-۱۳].....	۵
جدول ۱-۲. خواص فیزیکی زیرکونیوم [۱۰-۱۳].....	۵
جدول ۱-۳. خواص ساختاری زیرکونیوم [۱۰-۱۳].....	۶
جدول ۱-۴. ایزوتوپ های زیرکونیوم [۱۰-۱۳].....	۶
جدول ۱-۵. خواص متفرقه زیرکونیوم [۱۴].....	۶
جدول ۱-۶. درصد زیرکونیوم قابل حصول در ترکیبات مختلف زیرکونیوم [۱۵].....	۷
جدول ۱-۷. حالت یونی زیرکونیوم در محلول های آبی در غیاب لیگاند ها [۲۲].....	۱۲
جدول ۱-۸. شکل یون های زیرکونیوم در محلول اسید های معدنی [۱۳].....	۱۳
جدول ۱-۹. خطوط نشری عنصر زیرکونیوم.....	۱۶
جدول ۱-۱۰. مهم ترین واکنش های هسته ای استفاده شده برای تجزیه فعال سازی زیرکونیوم.....	۱۷
جدول ۱-۱۱. مقدار تولید سالیانه کنسانتره زیرکونیوم توسط کشور های اصلی تولید کننده [۳۳].....	۲۳
جدول ۱-۱۲. قیمت ترکیبات مختلف زیرکونیوم [۳۴].....	۲۴
جدول ۱-۱۳. تعدادی از ترکیبات بر مبنای PAN برای استخراج فلزات سنگین از پساب ها.....	۳۰

فصل ۲ کارهای تجربی و آزمایشگاهی

جدول ۲-۱. ویژگی های کار با دستگاه ICP-AES.....	۴۰
------------------------------------------------	----

فصل ۳ نتایج و بحث

جدول ۳-۱. سطح ویژه جاذب قبل و بعد از فرآیند آمید اکسیماسیون با رفلاکس ۴h.....	۴۹
جدول ۳-۲. توزیع زیرکونیوم روی سطح جاذب، نقاط ۱ الی ۶ در شکل بالا نشان داده شده اند. (غلظت بر حسب درصد وزنی).....	۵۰
جدول ۳-۳. ظرفیت اشباع جذب برای تعدادی از فلزات سنگین با جاذب پلیمری AO AN/MA.....	۵۷
جدول ۳-۴. پارامتر های ترمودینامیکی برای جذب یون زیرکونیوم روی پلی اکریلونیتریل اصلاح شده.....	۵۹
جدول ۳-۵. کلیات محاسبه پارامتر های ترمودینامیکی همدمای جذب لانگمویر و فرئوندلیچ.....	۶۴

فهرست علائم و اختصارات

\AA	Angstrom
a_e	Equillibrated capacity
a_m	Saturated Adsorption Capacity
AMP	Amidoximated Polyacrylonitrile
AN	Acrylonitrile
C_e	Equilibrated Concentration
C_{max}	Maximum Concentraion
^{60}Co	Cobalt radioactive source
d	Distance between crystalline paltes
ΔG°	Standard Gibb Energy
ΔH°	Standard Entropy
ΔS°	Standar Enthalpy
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FTIR	Fourier Transfom Infrared Spectroscopy
ICP-AES	Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
IR	Infrared Spectroscopy
k_F	Freundlich Constant
K_L	Langmuir Constant
IR	Infrared Spectroscopy
K	Kelvin
kV	Potential differnce
λ	wavelength
LD	Low Dosage
μg	microgram
MA	Methyl acrylate
mg	miligram
n	Freundlich constant
nm	nanometer
PAN	Polyacrylonitrile
ppb	Part per billion
ppm	Part per million
pH	Potential of Hydrogen
SEM	Scanning Electron Micrograph
θ	X-ray angle with crystal
XRD	X Ray Diffraction

فصل ۱

مطالعات کتابخانه ای

۱-۱. مقدمه

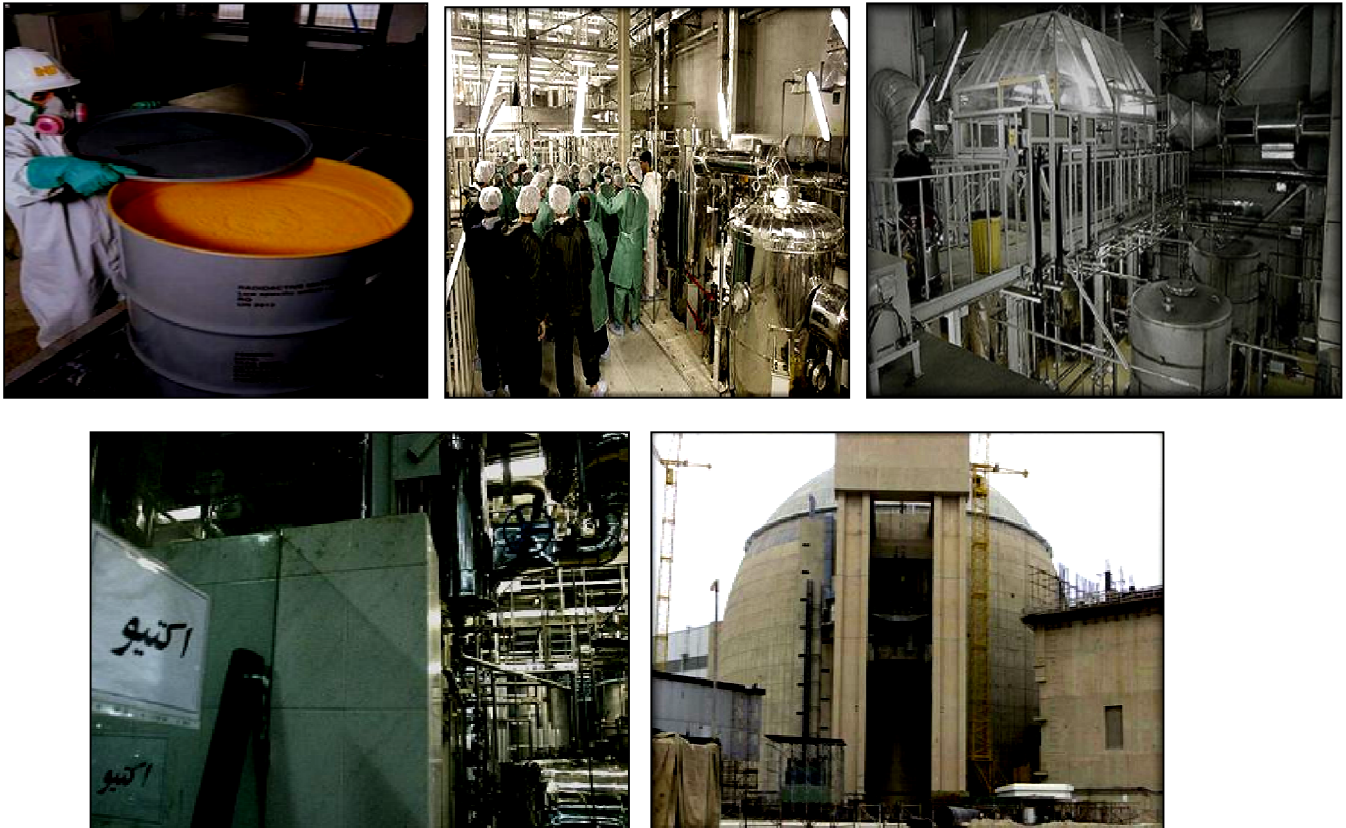
استفاده وسیع و روز افزون از مواد شیمیایی در صنعت و کشاورزی و... مواد جدیدی را به محیط زیست اضافه می‌کند. برخی از این مواد به مقدار ناچیز در محیط نفوذ کرده و بعضی دیگر در اماکن دفع تجمع می‌کنند؛ این مواد ممکن است در هوا، آب، خاک و نیز زنجیره غذایی پراکنده شده و به این طریق باعث ایجاد خطرات و اثرات رسوبی بر سلامت انسان‌ها و محیط‌زیست شود.

فلزات سنگین به دلیل خاصیت ابقایی خود می‌توانند از طریق اکوسیستم‌های مختلف به جانداران و نهایتاً انسان انتقال یابند. ورود این گونه ترکیبات از طریق فاضلاب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی شرایطی را به وجود آورده که همواره تهدیدی برای سلامت انسان‌ها به شمار می‌رود [۱-۲].

تصفیه اصولی فاضلاب‌های صنعتی که در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم آغاز گردید و نیز همزمان با آن ایجاد مشکلات بهداشتی ناشی از معضلات فاضلاب‌ها در ایالات متحده آمریکا، باعث رشد روز افزون تقاضا برای اعمال روش‌های موثرتر و کارآمدتر کنترل فاضلاب گردید. امروزه اغلب آلاینده‌های موجود در فاضلاب را می‌توان تصفیه کرد اما با این حال تعداد موادی نیز که با روش‌های متداول و معمول حاضر، قابل تصفیه نیست و یا این‌که روش‌های فعلی بازدهی کمی برای این آلاینده‌ها دارد، رو به افزایش است [۳].

انرژی هسته‌ای با توجه به ویژگی‌های حیرت‌انگیزش در آزادسازی حجم بالایی از انرژی در قبال از میان رفتن مقدار ناچیزی جرم، به عنوان جایگزین سوخت‌های پیر فسیلی که ناجوانمردانه در حال بلعیده شدن هستند، مطرح شده است. ایران نیز با وجود منابع گسترده نفت و گاز، برای دستیابی به این نوع انرژی تلاش‌هایی از سال‌های دور تاکنون داشته و در سال‌های پس از انقلاب همواره مورد اتهام واقع شده است که هدف اصلی‌اش نه فناوری صلح‌آمیز که رسیدن به فناوری تولید صلاح‌های هسته‌ای است [۱-۴]. در شکل ۱-۱، نمایی از مراحل چرخه سوخت هسته‌ای در ایران نشان داده شده است. این چرخه با استخراج معدنی اورانیوم در ساغند شروع می‌شود، کیک زرد حاصل که از ساغند و یا سایت‌های دیگر تولید کیک زرد، مثل بندرعباس وارد تأسیسات تبدیل اورانیوم اصفهان شده، پس از خالص‌سازی در مجتمع تبدیل اورانیوم اصفهان (تبدیل U_3O_8 به UF_6) و غنی‌سازی (افزایش نسبت ایزوتوپ $^{235}U/(^{238}U+^{235}U)$ در نطنز و تبدیل به اورانیوم غنی‌شده (به شکل UF_6) در مخزن‌های ویژه برای تبدیل به سوخت هسته‌ای (UO_2 یا U_3O_8) دوباره به تأسیسات اصفهان باز می‌گردد و در

سایت فرآوری و تبدیل سوخت، عملیات تبدیل صورت می‌گیرد؛ ساخت غلاف سوخت زیرکونیومی نیز در این مجموعه بر عهده واحد تولید زیرکونیوم است؛ سوخت پس از غلاف‌گذاری، آماده حمل و استفاده در راکتورهای تحقیقاتی و نیز راکتور اتمی بوشهر خواهد بود. راکتور اتمی بوشهر، قبل از اینکه سوخت از کار بیفتد و عملیات باز تبدیل و یا پسمانداری روی آن انجام شود، آخرین مرحله چرخه سوخت خواهد بود. توضیحاتی مختصر در مورد چرخه سوخت در پیوست ۱ آمده است [۵-۹].



شکل ۱-۱. شمایی از مراحل اصلی چرخه سوخت هسته‌ای در ایران؛ از بالا سمت چپ: مخزن‌های کیک زرد، ورود به تاسیسات فرآوری اورانیوم اصفهان؛ واحد تولید سوخت هسته‌ای؛ واحد تولید زیرکونیوم اسفنجی و غلاف سوخت؛ نیروگاه اتمی بوشهر.

یکی از عوامل اساسی برای دستیابی به تکنولوژی هسته‌ای در هر کشور، دسترسی به فوت و فن ساخت و طراحی مواد مورد نیاز برای تأسیسات هسته‌ای است. در این میان فلز زیرکونیوم دارای اهمیت بیشتری است. فلز ذکر شده جزء موارد استراتژیک است که کشورهای تولیدکننده این فلز فناوری آن را به راحتی در اختیار کشورهای دیگر قرار نمی‌دهند و خریداری این فناوری نیز وابسته به موقعیت سیاسی و نیز روابط متقابل بین کشورها است.

تحقیق حاضر به منظور جذب فلزات زیرکونیوم و هافنیم از پساب‌های صنعتی (خصوصاً واحد تولید

زیرکونیوم، واقع در مجتمع تولید سوخت راکتورهای هسته‌ای ایران، انجام گرفته که وجود این فلز حتی در مقادیر جزئی در آب، مشکلات جبران‌ناپذیری برای سلامتی انسان ایجاد می‌کند. برای آشنایی بیشتر با مجتمع تولید زیرکونیوم اصفهان به پیوست ۲ مراجعه نمایید.

۱-۲. خواص زیرکونیوم

زیرکونیوم، یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که نماد آن Zr و عدد اتمی آن ۴۰ است. فلزی فروزنده به رنگ سفید و طوسی است که قابلیت تغییر از حالتی به حالت دیگر را داشته و شباهت زیادی با تیتانیوم دارد. زیرکونیوم به طور عمده از زیرکون به دست می‌آید و در برابر زنگ زدگی بسیار مقاوم است. زیرکونیوم عمدتاً در راکتورهای اتمی برای جذب کردن نوترون و برای ساختن فلزاتی که در برابر زنگ‌زدگی بسیار مقاومند استفاده می‌شود.

این عنصر که نام آن از Zarkn عربی و Zargntext فارسی گرفته شده، در سال ۱۷۸۹ توسط لاپروث^۱ کشف شد و در سال ۱۸۲۴ به صورت مجزا به دست آمد. تا زمانی که لاپروث، جارگون را از سیلان^۲ در اقیانوس هند جدا نکرده بود، تصور نمی‌شد که این عنصر جدید را بتوان در معادن یافت. او این عنصر جدید را Zirkonertz (Zircnia) نامید.

این فلز ناخالص اولین بار توسط برازیلیوس به وسیله حرارت دادن مخلوطی از پتاسیم و فلوئورید زیرکونیوم پتاسیم در یک فرآیند تجزیه‌ای در یک لوله آهنی حاصل شد و زیرکونیوم خالص تا سال ۱۹۱۴ عملاً به دست نیامد.

این ماده در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی‌شود. اصلی‌ترین منبع اقتصادی زیرکونیوم، معدن سیلیکات زیرکونیوم است؛ این معادن در استرالیا، برزیل، هند، روسیه و ایالات متحده وجود دارند. زیرکون به صورت پودر بیرنگ بلوری و طوسی نیز استخراج می‌شود. زیرکونیوم و هافنیم به نسبت ۵۰ به ۱ در زیرکون وجود دارند و اصولاً جدا کردن آن‌ها دشوار است.

این فلز هم‌چنین در ستاره‌های جوان نیز موجود است و در خورشید و سنگ‌های آسمانی نیز شناسایی شده است. نمونه سنگ‌های قمری که در چند مأموریت آپولو جمع‌آوری شده است، نشان می‌دهند که این سنگ‌ها نسبت به صخره‌های قدیمی از مقادیر بیشتری زیرکونیوم برخوردارند.

^۱ Laproth

^۲ Ceylon

زیرکون، همچنین فرآورده فرعی معدن زیرکون کاری و فرآیند تهیه شن‌های معادن سنگین تیتانیوم، ایلمینیت^۱ و روتیل^۲ معادن قلع است. همچنین زیرکونیوم در ۳۰ نوع از معادن دیگر که شامل بدلایت^۳ است، وجود دارد. این جز با احیا کلرید منیزیم در فرآیند کroll^۴ تولید می‌شود.

زیرکونیوم سبکتر از فولاد است، سختی در حد مس دارد و وقتی به ذرات ریز تقسیم می‌شود، به سرعت در هوا مشتعل می‌شود (مشتعل کردن این فلز در حالت جامد بسیار دشوار است). فلز زیرکونیوم در دمای پایین‌تر از ۳۵K خاصیت آهنربایی پیدا می‌کند و حالات اکسیداسیون متداول برای آن ۱، ۲، ۳ و ۴ است. در جداول ۱-۱ تا ۳-۱ به تعدادی از خواص زیرکونیوم، شامل خواص عمومی، خواص فیزیکی و نیز اتمی عنصر اشاره شده است [۱۰-۱۳].

زیرکونیوم طبیعی از چهار ایزوتوپ پایدار و یک ایزوتوپ رادیو اکتیو ^{96}Zr که طول عمر بالایی دارد، تشکیل شده است. برای این عنصر ۱۸ ایزوتوپ رادیو اکتیو دیگر نیز شناسایی شده‌اند که بیشتر آن‌ها نیمه‌عمری کمتر از یک روز دارند، به جز ^{95}Zr با نیمه عمر ۶۴٫۰۲ روز و ^{88}Zr با نیمه عمر ۶۳٫۴ روز و ^{89}Zr با نیمه عمر ۴٫۷۸ روز [۱۲]. رادیوایزوتوپ ^{95}Zr از جمله محصولات شکافت اورانیوم است و در پسمان‌های رادیواکتیو تولیدی در صنایع هسته‌ای موجود است. این ایزوتوپ به علت بهره شکافت بالا (۶۲٪) و نیمه‌عمر نسبتاً طولانی (۶۴٫۲ روز) از رادیونوکلیدهای اصلی در سوخت مصرف شده^۵ است و یکی از رادیونوکلیدهای بالقوه مضر است که نیاز به مطالعه و حذف از پسمان‌های هسته‌ای دارد. واپاشی ^{95}Zr از طریق نشر بتا با انرژی‌های ۰٫۸۸، ۰٫۴۰ و ۰٫۳۶ مگاالکترون ولت به ترتیب با شدت‌های ۱٪، ۴۴٪ و ۵۵٪ و نیز از طریق نشر گاما با انرژی‌های ۰٫۷۵۷ و ۰٫۷۲۴ مگاالکترون ولت، به ترتیب با شدت‌های ۵۵٪ و ۴۴٪ صورت می‌گیرد. فراوان‌ترین ایزوتوپ زیرکونیوم ^{99}Zr با سهم ۵۱٫۴۵٪ کل مقدار زیرکونیوم موجود است و ^{96}Zr کمترین فراوانی را در میان ایزوتوپ‌های زیرکونیوم (۲٫۸٪ از کل مقدار زیرکونیوم موجود) دارد. ۲۸ ایزوتوپ زیرکونیوم به طور مصنوعی ساخته شده‌اند که در گستره جرم اتمی ۷۸ تا ۱۱۰ قرار دارند. عنصر ^{93}Zr ، بیشترین طول عمر، ۱٫۵۳ میلیون سال، را در این میان دارد و ^{110}Zr سنگین‌ترین رادیو ایزوتوپ است که نیمه عمری معادل ۳۰ ms دارد [۱۳].

اطلاعات جزئی‌تر در مورد ایزوتوپ‌های پایدار عنصر در جدول ۱-۴ ذکر شده است. تعداد دیگری

¹ Ilmenite

² Rutile

³ Baddeleyite

⁴ Kroll process

⁵ Spent Fuel

از خواص متفرقه زیرکونیوم برای ارجاع در جدول ۱-۵ ذکر شده‌اند [۱۴]. خواص عنصر مشابه و همراه زیرکونیوم، یعنی هافنیم، در پیوست ۳ آمده است [۱۱]. همچنین برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد مراحل ساخت زیرکونیوم و جداسازی هافنیم از آن به پیوست ۴ مراجعه نمایید. در جدول ۱-۶ تعدادی ترکیبات زیرکونیوم به همراه درصد زیرکونیای قابل حصول در آن‌ها ذکر شده است [۱۵].

جدول ۱-۱. خواص عمومی زیرکونیوم [۱۰-۱۳]

خواص عمومی	
نام، علامت، عدد اتمی	Zirconium, Zr، ۴۰
دسته‌بندی عنصر	فلزات واسطه
گروه، تناوب، ساختمان	۵، ۴، d
وزن اتمی استاندارد	۹۱، ۲۲۴
پیکربندی الکترون‌ها	$[Kr]5s^2 4d^2$
الکترون‌های هر لایه	۲، ۱۰، ۱۸، ۸، ۲

جدول ۱-۲. خواص فیزیکی زیرکونیوم [۱۰-۱۳]

خواص فیزیکی						
جامد		فاز				
$6,52 \text{ g.cm}^{-3}$		دانسیته (نزدیک دمای مرجع)				
$5,8 \text{ g.cm}^{-3}$		دانسیته مایع (در نقطه ذوب)				
۲۱۲۸K		نقطه ذوب				
۴۶۸۲K		نقطه جوش				
14 kJ.mol^{-1}		گرمای ذوب				
573 kJ.mol^{-1}		گرمای تبخیر				
$25,36 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		ظرفیت گرمایی ویژه				
فشار بخار						
P(Pa)	۱	۱۰	۱۰۰	۱K	۱۰K	۱۰۰K
T(K)	۲۶۳۹	۲۸۹۱	۳۱۹۷	۳۵۷۵	۴۰۵۳	۴۶۷۸

جدول ۱-۳. خواص ساختاری زیرکونیوم [۱۰-۱۳]

خواص اتمی	
حالت‌های اکسیداسیون	۴ و ۳ و ۲ و ۱
الکترون‌گرایی	۱/۳۳
انرژی‌های یونیزاسیون	640 KJ.mol^{-1}
	1270 KJ.mol^{-1}
	2218 KJ.mol^{-1}
شعاع اتمی	۱۶۰ pm
شعاع کووالانسی	$175 \pm 7 \text{ pm}$

جدول ۱-۴. ایزوتوپ‌های زیرکونیوم [۱۰-۱۳]

پایدارترین ایزوتوپ‌ها					
ایزوتوپ	فراوانی	نیمه عمر	نوع گسیل	MeV انرژی گسیل	DP
^{88}Zr	مصنوعی	۸۳/۴ روز	ϵ	-	^{88}Y
			γ	0.392D	-
^{89}Zr	مصنوعی	۷۸/۴ ساعت	ϵ	-	^{89}Y
			β^+	0.902	^{89}Y
			γ	0.909D	-
^{90}Zr	۵۱/۴۵	^{90}Zr is stable with 50 neutrons			
^{91}Zr	۱۱/۲۲	^{91}Zr is stable with 51 neutrons			
^{92}Zr	۱۷/۱۵	^{92}Zr is stable with 52 neutrons			
^{93}Zr	بسیار کم	1.53×10^6 سال	β^-	۰/۰۶	^{93}Nb
^{94}Zr	۱۷/۳۸	1.1×10^{17} سال	$\beta\beta^-$	۱/۱۴۴	^{94}Mo
^{96}Zr	۲/۵۸	2×10^{19} سال	$\beta\beta^-$	۳/۳۴۸	^{96}Mo

جدول ۱-۵. خواص متفرقه زیرکونیوم [۱۴]

خواص متفرقه	
ساختار کریستالی	شش وجهی
دسته‌بندی مغناطیسی	پارامغناطیس
مقاومت الکتریکی	$421 \text{ } \Omega$ در 20°C
رسانش گرمایی	$22/6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ضریب انبساط حرارتی در 25°C	$5/7 \mu\text{m.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
سرعت صوت در 20°C	3800 m.s^{-1}
مدول یانگ	۸۸ GPa
مدول تنشی	۳۳ GPa
مدول بالک (توده)	۹۱/۱ GPa
ضریب پواسون	۰/۳۴
سختی مو	۵/۰
سختی ویکر	۹۰۳ Mpa
سختی برینل	۶۵۰ Mpa