



بررسی تجربی پارامترهای مؤثر بر فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات

علی یداللهی، امیر چرخ‌چی*، میثم تراب مستعدی

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

چکیده: این مقاله فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات آب‌دار را با استفاده از روش طراحی آزمایش مورد بررسی قرار می‌دهد. فرایند تجزیه‌ی گرمایی طی دو مرحله گرمادهی انجام شد و تأثیر پارامترهای زمان گرمادهی مرحله‌ی اول، دما و زمان گرمادهی مرحله‌ی دوم بر بلورینگی فازی، اندازه، توزیع اندازه، ریخت‌شناسی و مساحت سطح ویژه‌ی توریم اکسید تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور آزمایش‌های مورد نظر به روش تاگوچی طراحی شد. بررسی‌ها نشان داد که دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلسیوس، زمان ۴ ساعت، دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان ۴ ساعت به ترتیب، شرایط بهینه برای مرحله‌ی اول و دوم گرمادهی بودند. نتیجه‌های مشخصه‌یابی پودر تولید شده در شرایط بهینه نشان داد که ذره‌های توریم اکسید، مکعبی شکل با توزیع یکنواخت و اندازه‌ی متوسط ۳۵۰ نانومتر بوده و درصد بلورینگی فاز ThO_2 و مساحت سطح ویژه‌ی ذره‌ها به ترتیب برابر با ۹۵٪ و $35.23 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$ است.

کلیدواژه‌ها: تجزیه‌ی گرمایی، توریم اکسید، توریم اگزالات، روش تاگوچی

Experimental Investigation of Effective Parameters in Thermal Decomposition of Thorium Oxalate

A. Yadollahi, A. Charkhi*, M. Torab Mostaedi

Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

Abstract: In this study, the thermal decomposition of thorium oxalate dihydrate ($\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was investigated by using design of experiment- technique. The thermal decomposition experiments were carried out in a two- temperature procedure and the influence of the decomposition temperature of the second step, as well as, durations of both steps on the crystallinity, size, size distribution, morphology and specific surface area of the produced thorium oxide were investigated. For this purpose the experiments were designed by using Taguchi method. The results showed that the optimum decomposition temperature and duration of the first and second heating stages were 400 °C for 4 hours and 750 °C for 4 hours, respectively. The powder characterization showed that the cubic thorium oxide particles synthesized in the optimal conditions had uniform size distribution with an approximate size of 350 nanometers. Moreover, the crystallinity of ThO_2 phase and specific surface area of these particles were 95% and $35.23 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$, respectively.

Keywords: Thermal Decomposition, Thorium Oxide, Thorium Oxalate, Taguchi Method



۱. مقدمه

با توجه به رشد روزافزون استفاده از انرژی هسته‌ای در بخش‌های مختلف صنعت، کشاورزی و پزشکی، ضرورت تأمین سوخت مورد نیاز رآکتورهای هسته‌ای از اهمیت بسزایی برخوردار است. با توجه به محدود بودن ذخایر اورانیم، فراوانی توریم نسبت به اورانیم و دیگر مزیت‌های سوخت توریمی نسبت به سوخت اورانیمی، توسعه‌ی چرخه‌ی سوخت توریم در کشورهای مختلف از جمله ایران مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است [۱].

توریم پس از استخراج از کانی‌های آن طی مرحله‌های مختلفی تغلیظ می‌شود. توریم تولید شده در اولین مرحله‌ی چرخه‌ی سوخت توریم، به دلیل وجود ناخالصی‌هایی نظیر اورانیم و عنصرهای کم‌یاب جاذب نوترون برای ساخت سوخت هسته‌ای مناسب نیست. از این رو برای خلص‌سازی آن، ابتدا کنسانتره‌ی توریم در نیتریک اسید حل و سپس محلول حاصل به روش استخراج با حلال تری بوتیل فسفات (TBP) خلص‌سازی می‌شود. پس از خلص‌سازی توریم، روش‌های متعددی نظیر تجزیه‌ی گرمایی رسوب آگزالات، تشکیل و پودر کردن سل-ژل خشک شده، تجزیه‌ی گرمایی رسوب هیدروکسید، نیترات‌زدایی گرمایی محلول نیترات و تجزیه‌ی گرمایی محلول نیترات در بستر سیال، برای تبدیل توریم نیترات به توریم اکسید وجود دارد [۲، ۳].

از بین این روش‌ها، روش رسوب‌گیری توریم آگزالات به طور گسترده برای تولید پودر توریم اکسید (ThO_2) استفاده شده است. با افزودن آگزالیکن اسید به محلول توریم نیترات، توریم آگزالات بلورین رسوب می‌کند. این رسوب پس از صاف و خشک شدن از طریق تجزیه‌ی گرمایی در دمای بالا به توریم اکسید تبدیل می‌شود. ذره‌های اکسید حاصل از تجزیه‌ی گرمایی توریم آگزالات، ساختار اولیه‌ی خود را حفظ می‌کند [۴].

هوبرت و همکاران [۵] در پژوهشی تأثیر سه نوع ماده‌ی اولیه (توریم آگزالات، توریم نیترات و توریم هیدروکسید) و دمای تکلیس بر اندازه‌ی ذره‌های توریم اکسید را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های بررسی آن‌ها نشان داد که اندازه‌ی بلور ThO_2 به ماده‌ی اولیه مورد استفاده و دمای تکلیس بستگی داشته و بهترین شکل بلوری از رسوب‌گیری توریم آگزالات حاصل می‌شود. مقایسه‌ی قله‌ی پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری شده برای سه ماده‌ی اولیه در دماهای متغیر بین ۶۰ و ۱۶۰۰ درجه‌ی سلسیوس نشان

می‌دهد که دمای تکلیس ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس برای دست‌یابی به رشد مطلوب اندازه‌ی بلور مورد نیاز است.

دش و همکاران [۶] با به کارگیری فرایند تجزیه‌ی گرمایی کنترل شده‌ی توریم آگزالات شش آبه، به بررسی تولید توریم اکسید پرداختند. در این پژوهش سازوکار تجزیه‌ی گرمایی ذره‌های ریز توریم آگزالات شش آبه، با استفاده از تجزیه‌ی گرما-وزنی^(۱)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی جرمی-تجزیه‌ی گازی^(۲) (EGA-MS) تعیین شد. با توجه به تجزیه‌های انجام شده جامد ریزبلوری دستخوش آب‌زدایی‌های متوالی شده و نهایتاً ترکیب بی‌آب به دلیل آزاد شدن CO، فاز بی‌شکل توریم کربنات $\text{Th}(\text{CO}_3)_2$ را تشکیل می‌دهد. فاز حاصل نیز با توجه به تجزیه‌ی اکسی کربنات میانی به توریم اکسید نانو بلوری تبدیل می‌شود. سازوکار مرحله‌های مختلف از طریق هسته‌زایی تصادفی، حرکت نفوذی و حرکت سطح مشترک مرز دو فاز قابل توجیه است.

اوکتای و یایی [۷] نیز تأثیر اندازه‌ی ذره و نوع هم‌زدن بر روی تجزیه‌ی گرمایی توریم آگزالات را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش پودر توریم آگزالات دو آبه از طریق رسوب‌گیری از محلول توریم نیترات با اضافه کردن آگزالیکن اسید با دو روش هم‌زدن مکانیکی و فرآوایی به دست آمد و مشخصاتی نظیر ریخت‌شناسی، اندازه‌ی ذره و توزیع اندازه‌ی ذره و مساحت سطح ویژه‌ی پودر توریم آگزالات تولید شده تعیین شد. نتیجه‌های بررسی‌ها نشان داد که مرحله‌ی تجزیه‌ی گرمایی برای توریم آگزالات به دست آمده با دو روش هم‌زدن مکانیکی و فرآوایی یکسان است.

راج و ردی [۸] تجزیه‌ی گرمایی توریم آگزالات شش آبه و مرحله‌های میانی آن را به کمک ترکیبی از روش‌های گرمایی، پراش پرتو ایکس و طیف زیرقرمز مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. نتیجه‌های این بررسی نشان داد که توریم آگزالات دو آبه (که در اثر آب‌زدایی گرمایی توریم آگزالات شش آبه تولید می‌شود) تحت تجزیه‌ی گرمایی جزئی در دمای ۱۶۵ درجه‌ی سلسیوس یک ترکیب چند هسته‌ای تشکیل می‌دهد. این ترکیب در دماهای بالاتر به هیدروکسی آگزالات، کربنات و در نهایت توریم اکسید تجزیه می‌شود. لازم به ذکر است که تشکیل توریم آگزالات یک‌آبه و یا توریم آگزالات بی‌آب در این فرایند آشکار نشد.



دوجداره) ریخته شد. محلول به وسیله‌ی هم‌زن با تندی ۲۰۰ rpm هم‌زده شد. ۱۱۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار اگزالیک اسید به تدریج و با آهنگ ۱۰ میلی‌لیتر در دقیقه (حدود ۲ قطره در ثانیه) به ظرف واکنش اضافه شد. ظرف واکنش در حین افزودن اسید در دمای ۱۰ درجه‌ی سلسیوس قرار داده شد و بعد از افزودن کامل اسید، دمای دوغاب برای مدت ۵ ساعت به ۹۵ درجه‌ی سلسیوس افزایش یافت. سپس گرمادهی به دوغاب قطع و دمای دوغاب به دمای محیط رسانده شد. با انجام عملیات عبور از صافی، کیک توریم اگزالات بر روی صافی تشکیل شد. در نهایت کیک توریم اگزالات سه مرتبه و هر بار با ۱۰ میلی‌لیتر آب بدون مواد معدنی شسته و سپس در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

پس از تولید توریم اگزالات و خشک کردن آن، نوبت به تجزیه‌ی گرمایی و تولید توریم اکسید رسید. برای این منظور توریم اگزالات تولید شده، درون ظرف قایقی شکل ریخته شده و در درون کوره تحت عملیات تجزیه‌ی گرمایی ناپوسته قرار گرفت. فرایند گرمادهی به صورت دو مرحله‌ای انجام شد. در مرحله‌ی اول توریم اگزالات در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلسیوس درون کوره قرار گرفت و گرمادهی برای مدت زمان معینی به انجام رسید. پس از پایان مرحله‌ی اول، واکنش در دمای مشخص و برای زمان مشخصی ادامه پیدا کرد تا فرایند تجزیه‌ی گرمایی به صورت کامل انجام شود.

پارامترهای عملیاتی مختلفی نظیر دما و زمان واکنش بر اندازه، توزیع اندازه، ریخت‌شناسی، مساحت سطح ویژه و چگالی توریم اکسید حاصل از تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات تأثیر گذارند. برای بررسی اثر این پارامترها، روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور ۳ پارامتر زمان گرمادهی مرحله‌ی اول (۰، ۴ و ۸ ساعت)، دما (۶۰۰، ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس) و زمان (۲، ۴ و ۸ ساعت) گرمادهی مرحله‌ی دوم به عنوان پارامترهای کنترلی این فرایند در نظر گرفته شد. با توجه به ۳ پارامتر کنترلی تعیین شده که در ۳ سطح مورد بررسی قرار گرفتند، در روش تاگوچی آرایه متعامد L_9 برای طراحی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های طراحی شده در جدول ۱ آرایه شده است.

در مطالعه‌ی حاضر نیز فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات تولید شده به روش رسوب‌گیری مورد مطالعه و بررسی تجربی قرار گرفت. از آنجایی که پارامترهای مختلفی در تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات بر اندازه، توزیع اندازه، ریخت‌شناسی، مساحت سطح ویژه، خلوص و کیفیت پودر توریم اکسید نهایی مؤثر است، شرایط بهینه برای تولید توریم اکسید با بیش‌ترین خلوص فازی و مساحت سطح ویژه و کم‌ترین اندازه‌ی ذره با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی تعیین شد.

۲. بخش تجربی

۱.۲ ماده‌های شیمیایی

توریم نیترات و اگزالیک اسید مورد استفاده همگی با خلوص تجزیه‌ای و محصول شرکت مرک بود.

۲.۲ تجهیزهای آزمایشگاهی

تجهیزهای مورد استفاده در این کار پژوهشی شامل استوانه‌ی مدرج، بشر، ظرف دوجداره‌ی واکنش، کاغذ صافی، دستگاه هم‌زن مغناطیسی، ظرف قایقی شکل، خشک‌کن و کوره‌ی الکتریکی بودند.

۳.۲ مشخصه‌یابی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه پراش پرتو ایکس مدل XRD-5A ساخت کارخانه‌ی شیمادزو^(۳) تهیه شد. برای تعیین اندازه و بررسی ریخت‌شناسی پودر حاصل، از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل LEO ۱۴۵۵ vp محصول شرکت آکسفورد اینسترومنت^(۴) استفاده شد. اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منافذهای نمونه‌ها با دستگاه تخلل‌سنج^(۵) (BET) مدل کوانتوکروم نوا-۲۲۰۰^(۶) به انجام رسید. دمای تکلیس نمونه‌ی ساخته شده نیز توسط دستگاه گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی^(۷) - تجزیه‌ی گرما-وزنی مدل رثومتریک ساینیتیفیک^(۸) تعیین شد.

۴.۲ روش آزمایش

برای تولید توریم اگزالات، ابتدا ۲۴ گرم توریم نیترات در ۵۰ میلی‌لیتر آب حل و به صورت یک‌جا در ظرف واکنش (ظرف



توریم اگزالات مرجع و ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است. با مقایسه این دو طیف تأیید شد که ماده‌ی ساخته شده توریم اگزالات است.

ریزننگاره‌های میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) توریم اگزالات ساخته شده در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ بلورهای توریم اگزالات ساخته شده دارای توزیع اندازه‌ی ذرات در بازه‌ی ۵۰۰ nm تا ۲ μm هستند.

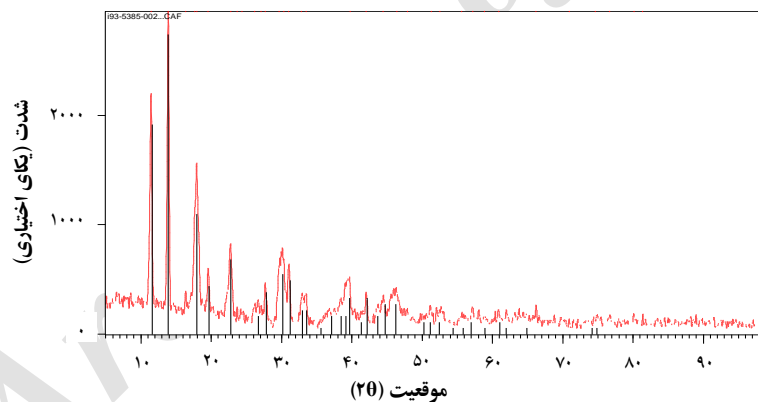
تخلخل‌سنجی نمونه‌ی ساخته شده از طریق جذب نیتروژن در دمای ۷۷٫۳ کلوین انجام شد. قبل از انجام آزمایش نمونه‌ها در خلأ و در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منفذهای نمونه‌ها در جدول ۲ درج شده است؛ هم‌چنین نمودار تک‌دمای جذب و واجذب در شکل ۳ آورده شده است. نمودار جذب تک‌دما برای توریم اگزالات مطابق با تک‌دمای جذب نوع II برگشت پذیر بوده که در فشار نسبی ۰٫۳ تشکیل تک لایه‌ی گاز روی سطح جامد کامل می‌شود.

جدول ۱. آزمایش‌های طراحی شده با روش تاگوچی

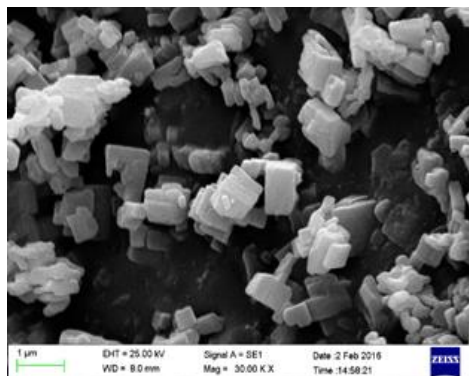
شماره‌ی آزمایش	پارامترهای کنترلی		
	زمان گرمادهی مرحله‌ی اول (ساعت)	دمای گرمادهی مرحله‌ی دوم (درجه‌ی سلسیوس)	زمان گرمادهی مرحله‌ی دوم (ساعت)
۱	-	۶۰۰	۲
۲	-	۷۵۰	۴
۳	-	۹۰۰	۸
۴	۴	۶۰۰	۴
۵	۴	۷۵۰	۸
۶	۴	۹۰۰	۲
۷	۸	۶۰۰	۸
۸	۸	۷۵۰	۲
۹	۸	۹۰۰	۴

۳. یافته‌ها

به‌منظور تعیین ساختار توریم اگزالات تولید شده، طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها تهیه و با طیف نمونه‌ی مرجع (ICCD ۰۰-۰۱۴-۰۸۱۴) مقایسه شد. الگوی پراش پرتو ایکس



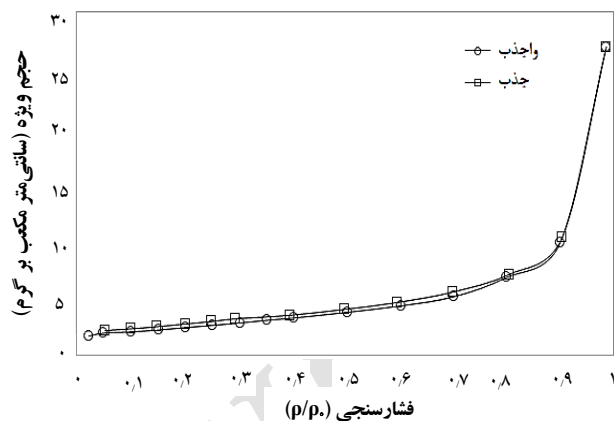
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس توریم اگزالات ساخته شده و مرجع.



شکل ۲. ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) توریم اگزالات ساخته شده.

جدول ۲. مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منافذهای توریم اگزالات

مساحت سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)	حجم حفره‌ها ($cm^3 g^{-1}$)	قطر متوسط حفره‌ها (nm)
۲۴,۱۲	$4,981 \times 10^{-2}$	۸,۲۶۰


شکل ۳. نمودار تک‌دمای جذب و واجذب توریم اگزالات.

اگزالات مورد نیاز است ولی زمان آن نباید بیش‌تر از ۴ ساعت باشد. دلیل این مسأله را می‌توان با شروع پدیده‌ی هسته‌زایی در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلسیوس مرتبط دانست. در مرحله‌ی دوم گرمادهی نیز افزایش دما منجر به افزایش درصد بلورینگی فاز ThO_2 می‌شود و دمای بهینه‌ی این مرحله‌ی ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس است. با توجه به شکل ۵ افزایش زمان گرمادهی مرحله‌ی دوم تا ۴ ساعت (سطح ۲)، درصد بلورینگی فاز ThO_2 را به بیش‌ترین مقدار خود می‌رساند و افزایش بیش‌تر زمان گرمادهی در این مرحله خلوص فاز ThO_2 را کاهش می‌دهد.

در نمودارهای شکل ۶ اثر متقابل پارامترهای تأثیرگذار بر درصد بلورینگی فاز ThO_2 نشان داده شده است. با توجه به اثر متقابل پارامتر زمان گرمادهی مرحله‌ی اول با دمای گرمادهی مرحله‌ی دوم مشخص می‌شود که عدم گرمادهی توریم اگزالات در مرحله‌ی اول منجر به تغییر در روند مورد انتظار برای افزایش درصد بلورینگی ThO_2 با افزایش دما می‌شود. بنابراین همان‌طور که اشاره شد وجود مرحله‌ی اول گرمادهی در فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات ضروری است. هم‌چنین افزایش دمای مرحله‌ی دوم گرمادهی منجر به افزایش میزان بلورینگی فاز ThO_2 می‌شود.

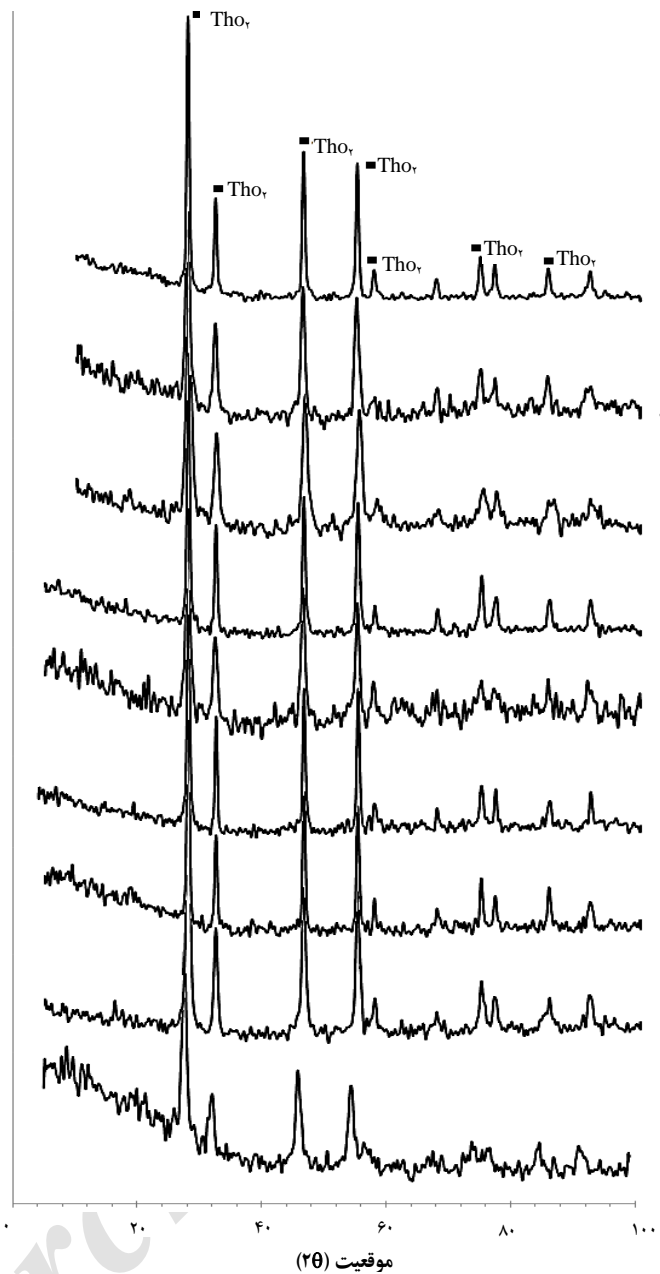
بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، شرایط بهینه برای دست‌یابی به بیشینه خلوص فاز ThO_2 در فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات، دمای ۴۰۰ درجه برای مرحله‌ی اول و دمای ۹۰۰ درجه برای مرحله‌ی دوم گرمادهی و زمان ۴ ساعت برای هر دو مرحله‌ی گرمادهی است.

مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منافذهای نمونه‌ها با استفاده از تخلخل‌سنجی (BET) اندازه‌گیری و در جدول ۵ درج شده است. نتیجه‌های مربوط به تحلیل علامت به اغتشاش مربوط به مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 ساخته شده نیز در جدول ۶ ثبت شده است. بررسی تغییرات علامت به اغتشاش میانگین برای سطح‌های مختلف هر یک از پارامترهای مورد مطالعه نشان می‌دهد (جدول ۷) که دمای گرمادهی مرحله‌ی دوم فرایند بیش‌ترین تأثیر را بر مساحت سطح خارجی ذرات ThO_2 دارد. پس از آن زمان گرمادهی مرحله‌ی اول و دوم به ترتیب بیش‌ترین تأثیر بر سطح خارجی ذره‌های سنتز شده را دارند.

به‌منظور تعیین ساختار توریم اکسید ساخته شده، طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با طیف نمونه‌ی مرجع مقایسه شد. الگوی پراش پرتو ایکس ۹ نمونه‌ی ساخته شده‌ی توریم اکسید در شکل ۴ نشان داده شده است. با بررسی طیف‌های به دست آمده از آزمایش‌ها، درصد بلورینگی فاز ThO_2 برای هر نمونه اندازه‌گیری شد. هم‌چنین به منظور تحلیل نتیجه‌ها و تعیین سطح بهینه برای هر پارامتر، مقدارهای علامت به اغتشاش (S/N) برای ۹ طرح آزمایش مختلف محاسبه شد. نتیجه‌های مربوط به درصد بلورینگی فاز ThO_2 و نسبت علامت به اغتشاش هر آزمایش در جدول ۳ درج شده است.

بررسی تغییرات میانگین نسبت علامت به اغتشاش برای سطح‌های مختلف هر یک از پارامترهای مورد مطالعه نشان می‌دهد (جدول ۴) که زمان گرمادهی مرحله‌ی دوم فرایند بیش‌ترین تأثیر را در مقدار بلورینگی فاز ThO_2 دارد و پس از آن دمای گرمادهی مرحله‌ی دوم و زمان گرمادهی مرحله‌ی اول در رتبه‌های بعدی قرار دارند.

شکل ۵ تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر میزان تغییرات درصد بلورینگی فاز ThO_2 را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، انجام مرحله‌ی گرمادهی اولیه برای تجزیه‌ی گرمایی توریم



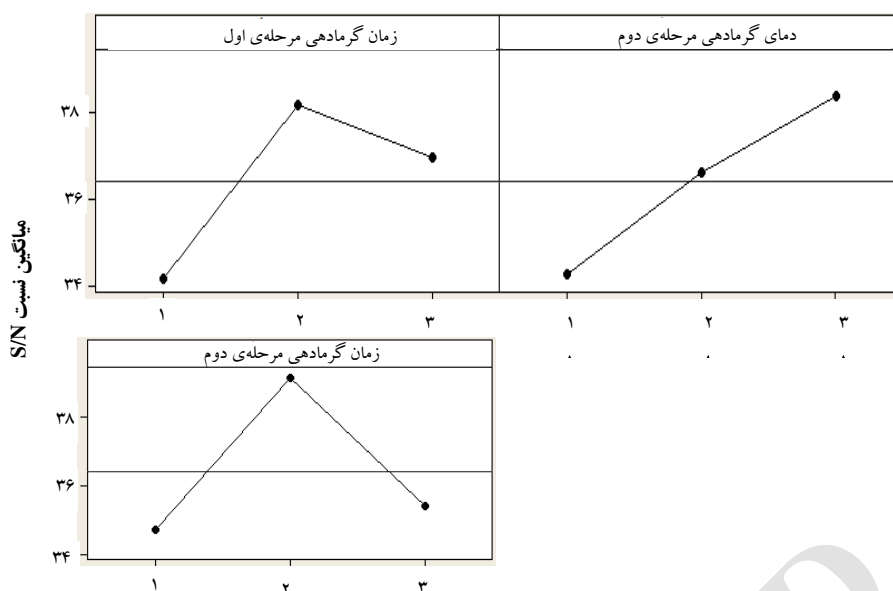
شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های توریم اکسید.

جدول ۴. بررسی مقادیر S/N متوسط برای سطوح‌های هر پارامتر براساس

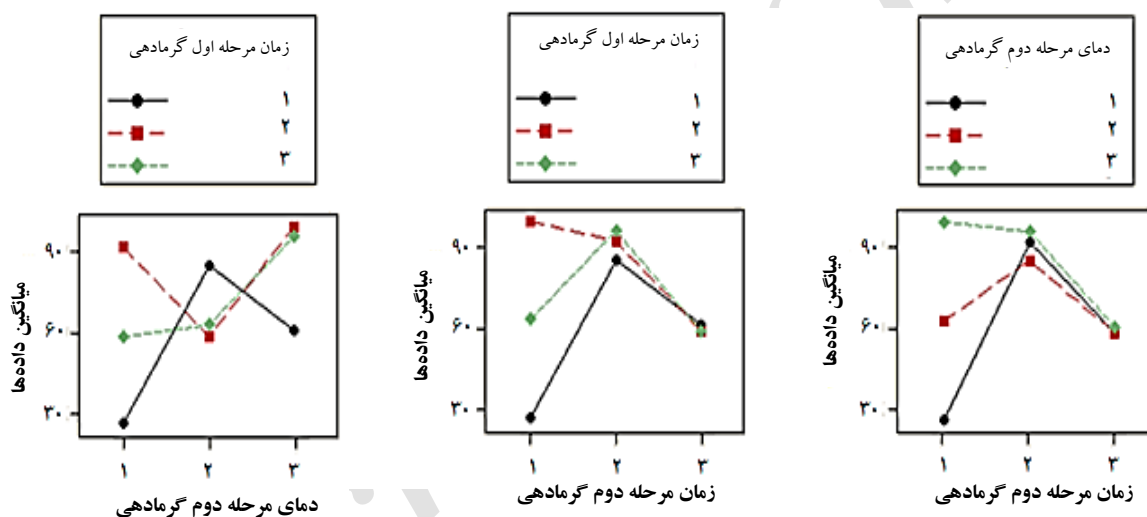
نتیجه‌های طیف پراش پرتو ایکس			
پارامتر	زمان گرمادهی مرحله‌ی اول	دمای گرمادهی مرحله‌ی دوم	زمان گرمادهی مرحله‌ی دوم
سطح ۱	۳۴,۱۷	۳۴,۲۷	۳۴,۷۳
سطح ۲	۳۸,۱۸	۳۶,۶۲	۳۹,۱۶
سطح ۳	۳۶,۹۵	۳۸,۴۰	۳۵,۴۰
دامنه‌ی تغییرات	۴,۰۱	۴,۱۳	۴,۴۳
رتبه	۳	۲	۱

جدول ۳. درصد بلورینگی فاز ThO_۲ و مقادیر میانگین نسبت علامت به

شماره‌ی آزمایش	درصد بلورینگی فاز ThO _۲	S/N
۱	۲۵,۹۴	۲۸,۲۸
۲	۸۵,۱۴	۳۸,۶۰
۳	۶۰,۴۳	۳۵,۶۲
۴	۹۱,۷۹	۳۹,۲۵
۵	۵۸,۳۲	۳۵,۳۲
۶	۹۹,۵۱	۳۹,۹۶
۷	۵۸,۰۳	۳۵,۲۷
۸	۶۲,۷۷	۳۵,۹۵
۹	۹۵,۷۳	۳۹,۶۲



شکل ۵. تأثیر پارامترهای مختلف بر درصد بلورینگی فاز ThO_2 .



شکل ۶. اثر متقابل پارامترهای تأثیر گذار بر درصد بلورینگی فاز ThO_2 .

جدول ۵. مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منفذهای توریم اکسید

شماره‌ی آزمایش	مساحت سطح ویژه ($m^2 g^{-1}$)	مساحت سطح خارجی با روش t-method ($m^2 g^{-1}$)	حجم حفره‌ها ($10^{-2} cm^3 g^{-1}$)	قطر متوسط حفره‌ها (nm)
۱	۳۸,۴۳	۳۸,۴۳	۵,۹۱	۶,۱۵۱
۲	۳۵,۴۶	۳۵,۴۶	۵,۷۰	۶,۴۳۰
۳	۲۵,۵۱	۲۵,۵۱	۴,۲۴۷	۶,۶۵۸
۴	۴۰,۷۹	۴۰,۷۹	۶,۱۹۵	۶,۰۷۵
۵	۳۱,۴۸	۳۱,۴۸	۵,۰۴۲	۶,۴۰۵
۶	۲۷,۳۶	۲۷,۳۶	۴,۷۰۲	۶,۸۷۳
۷	۴۲,۴۶	۴۲,۴۶	۶,۳۸۸	۶,۰۱۷
۸	۴۰,۰۸	۴۰,۰۸	۶,۲۵۲	۶,۲۳۹
۹	۲۶,۴۹	۲۶,۴۹	۴,۴۷۶	۶,۷۵۹



مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 را در مرحله‌ی دوم گرمادهی با تغییرات زیادی مواجه می‌کند؛ با این حال به دلیل شروع پدیده‌ی هسته‌زایی توریم اکسید در این دما انجام مرحله‌ی گرمادهی اولیه ضروری است. با بررسی اثر متقابل پارامترهای زمان و دمای گرمادهی در مرحله‌ی دوم انتظار می‌رود با افزایش دما و زمان گرمادهی سطح خارجی ذرات در اثر پدیده‌ی تف‌جوشی کاهش پیدا کند، این روند در دو دمای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس مشاهده می‌شود؛ با این حال در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سلسیوس به دلیل خروج گازهای CO و CO_2 و افزایش تخلخل ذره‌ها، مساحت سطح خارجی توریم اکسید ساخته شده با افزایش زمان گرمادهی، افزایش پیدا می‌کند.

با توجه به بررسی‌های انجام شده شرایط بهینه برای دست‌یابی به ذره‌های ThO_2 با بیش‌ترین مساحت سطح خارجی، دمای ۴۰۰ درجه و زمان ۸ ساعت برای مرحله‌ی اول گرمادهی و دمای ۶۰۰ درجه و زمان ۲ ساعت برای مرحله‌ی دوم گرمادهی است. براساس نتیجه‌های روش تاگوشی، مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 در این شرایط بهینه برابر با $43/7356 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ پیش‌بینی می‌شود. ریزنگاره‌های SEM توریم اکسید ساخته شده در شکل‌های ۹ تا ۱۷ نشان داده شده است. این ریزنگاره‌ها نشان می‌دهد که افزایش دمای فرایند تجزیه‌ی گرمایی منجر به کاهش سریع مساحت سطح ویژه و افزایش سریع اندازه‌ی متوسط ذره‌ها می‌شود. بنابراین داده‌های به دست آمده از این ریزنگاره‌ها، با نتیجه‌های به دست آمده از تخلخل‌سنجی (BET) و طیف پراش پرتو ایکس (XRD) ذره‌ها هم‌سوئی دارد.

در افزایش دمای گرمادهی زمانی که پودر تحت تجزیه‌ی گرمایی قرار دارد، باعث ایجاد تغییرات مختلف در خواص پودر می‌شود که از آن جمله می‌توان به انبساط ذره‌ها اشاره نمود. بررسی ریزنگاره‌های SEM نمونه‌های شماره ۳، ۶ و ۹ که در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس ساخته شده‌اند نیز افزایش اندازه‌ی ذره‌های توریم اکسید در دماهای بالاتر را نشان می‌دهد. از طرف دیگر افزایش دمای تجزیه‌ی گرمایی منجر به کاهش تخلخل ذره‌های ThO_2 می‌شود که این مسأله به تف‌جوشی ذره‌ها در دمای بالا مربوط است.

جدول ۶. مقدارهای متوسط نسبت علامت به اغتشاش برای مساحت

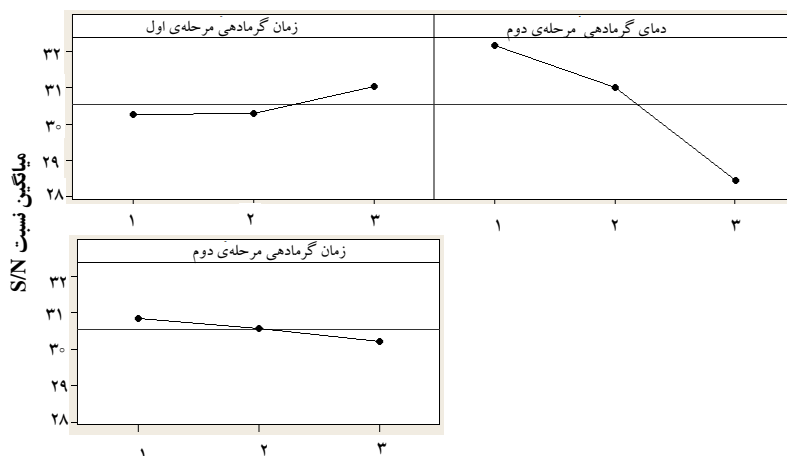
سطح خارجی ThO_2	
شماره‌ی آزمایش	S/N
۱	۳۱,۶۹
۲	۳۰,۹۹
۳	۲۸,۱۳
۴	۳۲,۲۱
۵	۲۹,۹۶
۶	۲۸,۷۴
۷	۳۲,۵۶
۸	۳۲,۰۶
۹	۲۸,۴۶

جدول ۷. بررسی مقدارهای متوسط S/N برای سطح‌های هر پارامتر براساس نتیجه‌های تجزیه‌ی تخلخل‌سنجی (BET)

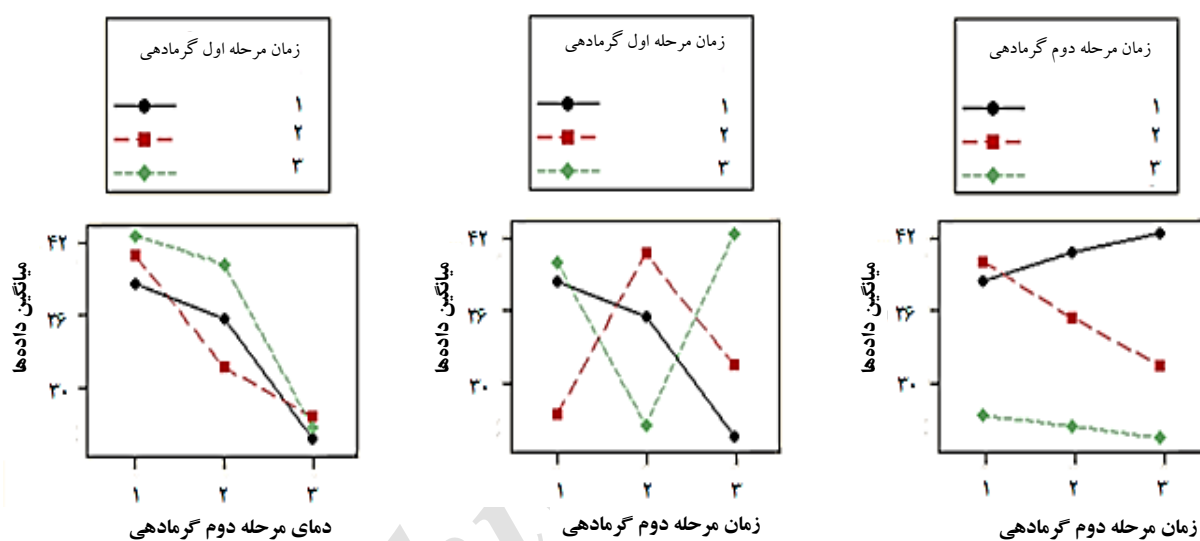
پارامتر	زمان گرمادهی مرحله‌ی اول	دمای گرمادهی مرحله‌ی دوم	زمان گرمادهی مرحله‌ی دوم
سطح ۱	۳۰,۲۷	۳۲,۱۵	۳۰,۸۳
سطح ۲	۳۰,۳۰	۳۱	۳۰,۵۶
سطح ۳	۳۱,۰۳	۲۸,۴۵	۳۰,۲۲
دامنه‌ی تغییرات	۰,۷۵	۳,۷۱	۰,۶۱
رتبه	۲	۱	۳

شکل ۷ تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های به دست آمده، افزایش زمان مرحله‌ی اول گرمادهی، منجر به افزایش ناچیز در مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 شده ولی افزایش زمان و دمای مرحله‌ی دوم گرمادهی سطح ذره‌ها را کاهش داده است، ضمناً اثر افزایش دما بسیار چشمگیر است. کاهش سریع مساحت سطح ویژه با افزایش دمای فرایند تجزیه‌ی گرمایی بیان‌گر پدیده‌ی نفوذ در داخل دانه است.

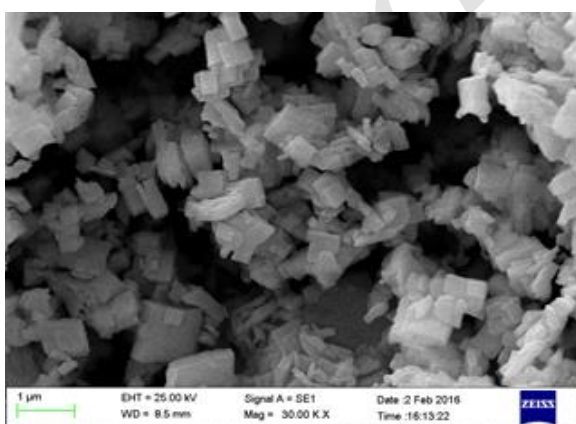
در شکل ۸ نیز اثر متقابل پارامترهای تأثیرگذار بر مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 نشان داده شده است. با توجه به این نمودار افزایش دما و زمان فرایند تجزیه‌ی گرمایی منجر به کاهش مساحت سطح خارجی توریم اکسید به دلیل تف‌جوشی ذره‌ها در دمای بالا می‌شود. با بررسی اثر متقابل پارامترهای زمان گرمادهی مرحله‌ی اول و دوم مشخص می‌شود که گرمادهی اولیه در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلسیوس باعث چسبیدن ذره‌ها به یک‌دیگر شده و



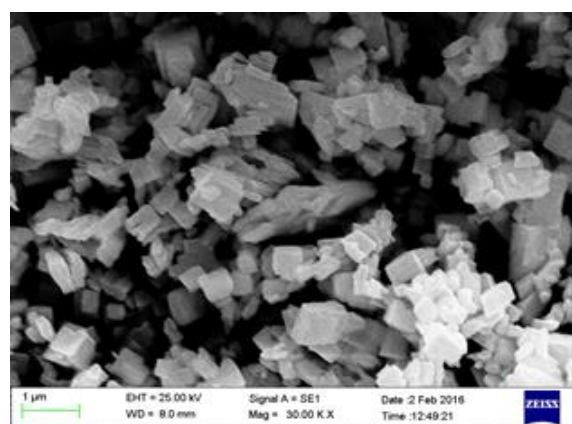
شکل ۷. تأثیر پارامترهای مختلف بر مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 .



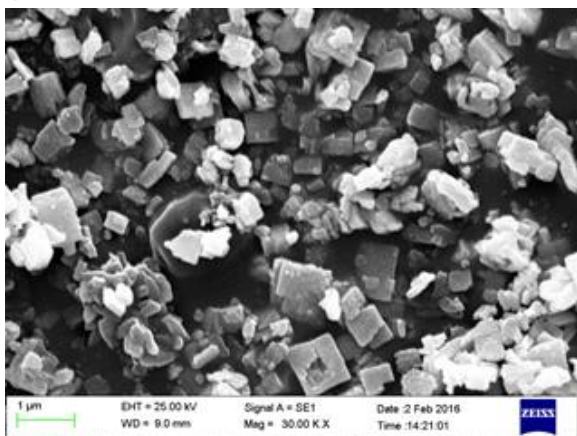
شکل ۸. اثر متقابل پارامترهای تأثیرگذار بر مساحت سطح خارجی ذره‌های ThO_2 .



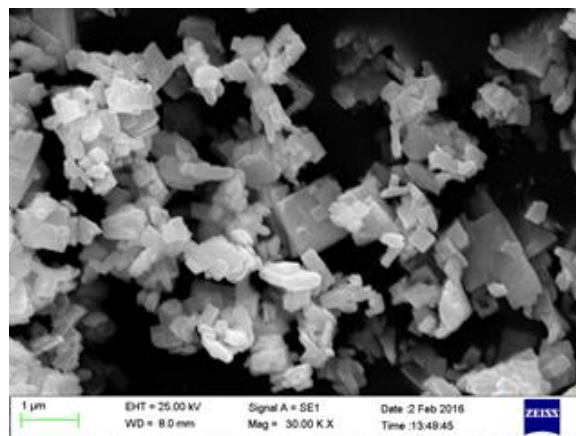
شکل ۱۰. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوشی (SEM) توریم اکسید ساخته شده در آزمایش شماره‌ی ۲ (بدون گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۴ ساعت گرمادهی در دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



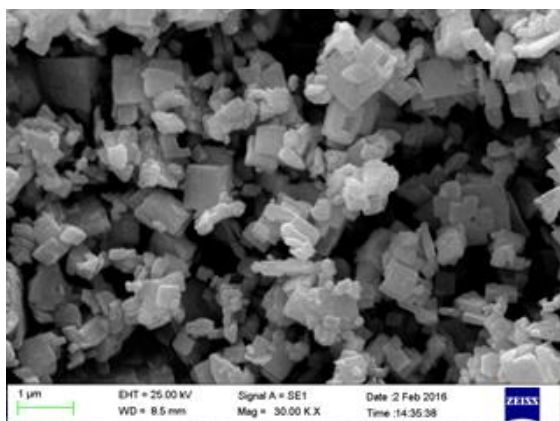
شکل ۹. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوشی (SEM) توریم اکسید ساخته شده در آزمایش شماره‌ی ۱ (بدون گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۲ ساعت گرمادهی در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



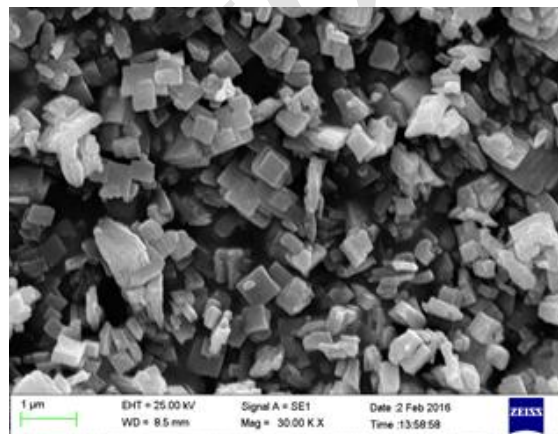
شکل ۱۴. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوششی (SEM) توریم اکسید به دست آمده در آزمایش شماره‌ی ۶ (۴ ساعت گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۲ ساعت گرمادهی در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



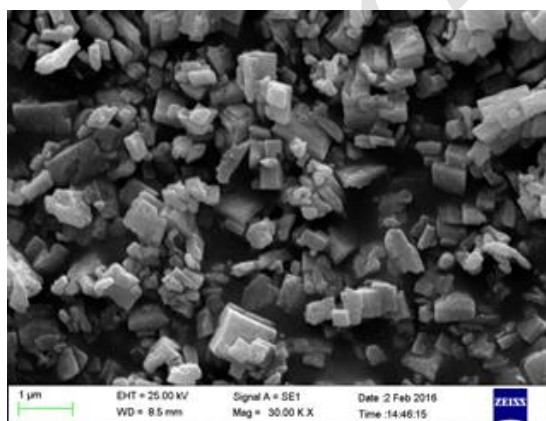
شکل ۱۱. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوششی (SEM) توریم اکسید تهیه شده در آزمایش شماره‌ی ۳ (بدون گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۸ ساعت گرمادهی در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



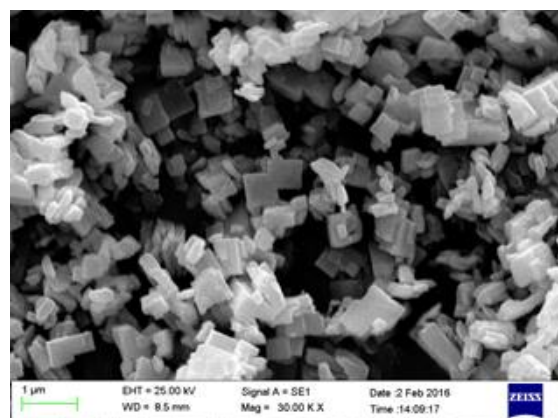
شکل ۱۵. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوششی (SEM) توریم اکسید به دست آمده در آزمایش شماره‌ی ۷ (۸ ساعت گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۸ ساعت گرمادهی در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



شکل ۱۲. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوششی (SEM) توریم اکسید حاصل از آزمایش شماره‌ی ۴ (۴ ساعت گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۴ ساعت گرمادهی در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



شکل ۱۶. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوششی (SEM) توریم اکسید تهیه شده در آزمایش شماره‌ی ۸ (۸ ساعت گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۲ ساعت گرمادهی در دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).



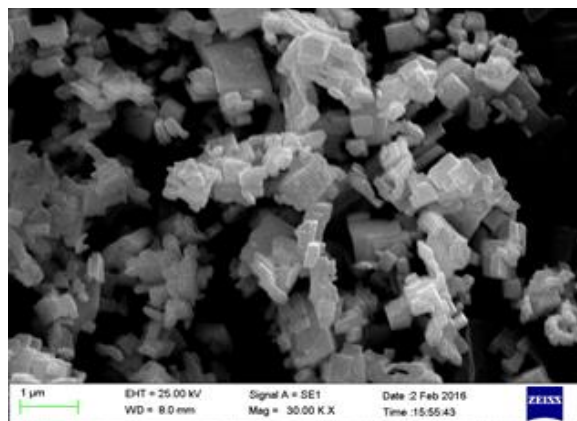
شکل ۱۳. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پوششی (SEM) توریم اکسید ساخته شده در آزمایش شماره‌ی ۵ (۴ ساعت گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۸ ساعت گرمادهی در دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).

مساحت سطح ویژه‌ی ذره‌های ساخته شده با افزایش دما مسأله‌ای است که حتماً باید مد نظر قرار بگیرد.

۵. بحث و نتیجه‌گیری

داده‌های تجربی به دست آمده نشان می‌دهد که پارامترهای بررسی شده تأثیر متفاوتی بر روی هر یک از مشخصه‌های مورد مطالعه دارند. بنابراین برای تعیین شرایط بهینه برای دست‌یابی به بیش‌ترین میزان خلوص فاز ThO_2 ، بیش‌ترین مساحت سطح خارجی و کوچک‌ترین اندازه برای ذره‌های ساخته شده باید تمامی پارامترها هم‌زمان با هم مورد بررسی قرار بگیرند.

با توجه به بررسی‌های انجام شده، مرحله‌ی گرمادهی اولیه در فرایند تجزیه‌ی گرمایی، باعث آب‌زدایی توریم اگزالات شده و نقش مؤثری در تولید توریم اکسید دارد. با توجه به داده‌های آزمایش‌ها، زمان ۴ ساعت به عنوان زمان بهینه برای مرحله‌ی اول گرمادهی پیشنهاد می‌شود. در مرحله‌ی دوم گرمادهی نیز افزایش دما منجر به افزایش درصد بلورینگی فاز ThO_2 شده ولی مساحت سطح ویژه‌ی ذره‌ها را کاهش می‌دهد. هم‌چنین زمان زیاد واکنش در این مرحله خلوص فازی را کاهش می‌دهد. بنابراین شرایط بهینه باید به نحوی انتخاب شود که توریم اکسید ساخته شده دارای بیش‌ترین خلوص و کم‌ترین اندازه‌ی ذره باشد. از این‌رو به نظر می‌رسد با انتخاب دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس برای فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات، علاوه بر دست‌یابی به خلوص مورد نظر، مساحت سطح ویژه‌ی ذره‌های تولید شده نیز بهینه می‌شود. بنابراین شرایط بهینه برای مرحله‌ی دوم گرمادهی، دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان ۴ ساعت است. از آن‌جایی‌که شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات در آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی مورد بررسی قرار نگرفته است، یک آزمایش در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلسیوس برای مرحله‌ی اول و دمای ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس برای مرحله‌ی دوم گرمادهی و در زمان ۴ ساعت برای هر دو مرحله انجام شد. مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منفذهای نمونه‌ی ساخته شده در شرایط بهینه با استفاده از تخلخل‌سنجی (BET) اندازه‌گیری و در جدول ۸ گزارش شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه‌ی $35.23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به دست آمده در شرایط بهینه بسیار نزدیک به داده‌های گزارش شده توسط آنانتاسیوان و همکاران [۹] است.



شکل ۱۷. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) توریم اکسید تولید شده در آزمایش شماره‌ی ۹ (۸ ساعت گرمادهی در مرحله‌ی اول، ۴ ساعت گرمادهی در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی دوم).

افزایش دمای فرایند تجزیه‌ی گرمایی در مرحله‌ی دوم تا ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس باعث افزایش اندازه‌ی متوسط ذره‌ها شده و بیش‌ترین میزان بلورینگی فاز ThO_2 در این دما به دست می‌آید. این امر یافته‌های پژوهش‌های هوبرت و همکاران [۵] را تأیید می‌کند. هم‌چنین این روند با داده‌های تخلخل‌سنجی (BET) که نشان‌دهنده‌ی کاهش قابل توجه مساحت سطح ویژه‌ی ذره‌های ساخته شده با افزایش دما است تطابق دارد.

ریزنگاره‌های SEM به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش دمای فرایند تجزیه‌ی گرمایی، بلورهای توریم اکسید ساخته شده به ذره‌های مکعب مانند که گوشه‌های آن (در محل برخورد ضلع‌ها) توسط صفحه‌ای تخت بریده شده تبدیل می‌شوند. این امر ناشی از رشد مطلوب بلورهای ThO_2 در دماهای بالاتر است. علاوه بر این، افزایش دما در فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات منجر به یکنواخت‌تر شدن توزیع اندازه‌ی ذره‌های توریم اکسید ساخته شده می‌شود.

براساس گزارش‌های موجود [۵]، توریم اکسید تولید شده با روش رسوب‌گیری اگزالات توریم دارای ساختار مکعبی شکل است که این ریخت می‌تواند به دلیل رشد هدفمند بلور پس از مرحله‌ی هسته‌زایی (نحوی قرارگیری یون‌های توریم اکسید در بلور) در این روش ساخت باشد. در این روش با توجه به انرژی آزاد سطح ذره‌ها، ساختار مکعبی از لحاظ ترمودینامیکی بیش‌ترین پایداری را دارد. علاوه بر این، افزایش دما در فرایند تجزیه‌ی گرمایی توریم اگزالات منجر به یکنواخت‌تر شدن توزیع اندازه‌ی ذرات توریم اکسید ساخته شده می‌شود. با این حال، کاهش سریع



پی‌نوشت‌ها

1. Thermogravimetric Analysis (TGA)
2. Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry (EGA-MS)
3. Shimadzu
4. Oxford Instrument
5. Brunauer-Emmett-Teller (BET)
6. Quantachrome Nova 2200
7. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
8. Rheometric Scientific

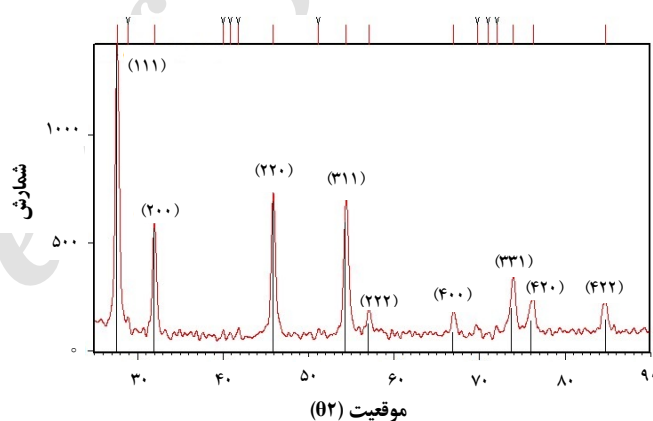
مرجع‌ها

- [1] V. Dekoussar, G.R. Dyck, A. Galperin, C. Ganguly, M. Todosow, M. Yamawaki, Thorium Fuel Cycle–Potential Benefits and Challenges, IAEA-TECDOC-1450, Vienna (2005).
- [2] J.K. Young, C.H. Bloomster, W.I. Enderlin, M.H. Morgenstern, M.Y. Ballinger, M.K. Drost, S.A. Weakley, Economics of Large-Scale Thorium Oxide Production: Assessment of Domestic Resources, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA (USA) (1980).
- [3] K.O. Johnsson, R.H. Winget, Pilot Plant Preparation of Thorium and Thorium-Uranium Oxides, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-2853; (1959).
- [4] R. d'Eye, P.G. Sellman, The Thermal Decomposition of Thorium Oxalate, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1 (1955) 143-48.
- [5] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, Effect of the Crystallinity on the Leaching of Thorium Dioxide, International conference Scientific research on the back-end of the fuel cycle for the 21. Century, (2000) 1-9.
- [6] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, B. Raj, Temperature Programmed Decomposition of Thorium Oxalate Hexahydrate, Journal of nuclear materials, 295 (2001) 281-89.
- [7] E. Oktay, A. Yayli, Physical properties of thorium oxalate powders and their influence on the thermal decomposition. Journal of nuclear materials, 288(1) (2001) 76-82.
- [8] N. Rajee, A. V. R. Reddy, Mechanistic aspects of thermal decomposition of thorium oxalate hexahydrate: a review. Thermochemica Acta, 505(1) (2010) 53-58.
- [9] K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, A. Singh, P.R. Vasudeva Rao, De-Agglomeration of Thorium Oxalate—a Method for the Synthesis of Sinteractive Thoria, Journal of nuclear materials, 306 (2002) 1-9.

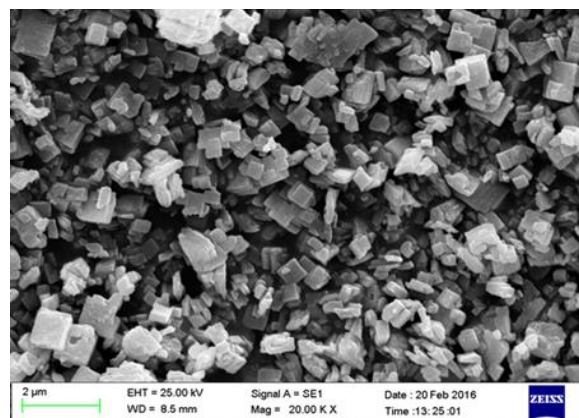
شکل ۱۸ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توریم اکسید ساخته شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. از طیف به دست آمده، درصد بلورینگی فاز ThO_2 در حدود ۹۵ درصد است. ریزنگاره‌ی SEM توریم اکسید ساخته شده در شرایط بهینه در شکل ۱۹ نشان داده شده است. این تصویر بیان‌گر نزدیکی اندازه و شکل ذره‌های ThO_2 ساخته شده با ذره‌های اگزالات اولیه است. ذره‌های توریم اکسید تولید شده در شرایط بهینه تقریباً مکعبی شکل بوده و نسبت لبه به ضخامت در آن‌ها ۳:۲ است. این ذره‌ها دارای اندازه‌ی متوسط ۳۵۰ نانومتر بوده و توزیع یکنواختی دارند.

جدول ۸. مساحت سطح ویژه، حجم و قطر منفذهای توریم اگزالات ساخته شده در شرایط بهینه

قطر متوسط حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	مساحت سطح ویژه ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
۶,۴۷۲	$۵,۶۲۱ \times ۱۰^{-۲}$	۳۵,۲۳



شکل ۱۸. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توریم اکسید ساخته شده در شرایط بهینه.



شکل ۱۹. ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) توریم اکسید ساخته شده در شرایط بهینه.



Archive of SID