الملخص العربى

الملخص العربى

تعد الطاقه النوويه هى البديل الرئيسى لمصادر الطاقه التقليديه، وأصبحت الصناعات النوويه ذات ثقل هام ونوعى لتطوير منظومه الصناعة فى كافة التطبيقات. ولهذا كان انشاء المحطات والمفاعلات النوويه تمثل بعدا رئيسيا فى هذا الاتجاه. وفى هذا الإطار كان الاهتمام بالدراسات والبحوث المتصله للحفاظ على البيئة من الآثار المترتبة على استخدام مثل هذه التقنيات الحديثه. وحيث أن المفاعلات النوويه تنتج أحجام متزايده من النفايات المشعة السائلة وخاصة ذات المستوى الإشعاعي المتوسط والمنخفض والتى تحتوى على العديد من النظائر مثل الصوديوم- ٢٢ والسيزيوم-١٣٤ والسيريوم-١٤٢ والكوبلت-٦٠ وغيرها من النظائر. كل هذه النواتج التى تمثل تأثيرا بالغ الخطوره نظرا لتنوع فترات عمر النصف لهذه النظائرولتواجدها بكميات متزايده، ولذلك كان الاهتمام لمعالجة مثل تلك النواتج والتخلص منها والتحفظ عليها.

وفى هذا الإطار برز تطبيق المبادلات الأيونيه كأحد أهم الطرق المستخدمه فى معالجة نواتج الإنشطار النووي لما تتميز به تلك المواد من ثبات كيميائى وحرارى واشعاعى.

وفى هذه الرساله تم تحضير المبادل الأيونى سيليكات الحديديك في ثلاث صور على حسب النسب الو زنيه للمتفاعلات(الحديد والسيليكون) وقد تم دراسة ميكانيكية استخدامها فى معالجة بعض نواتج الإنشطار النووي وقد تمت دراسة خواص هذه المواد وطريقة تكوينها كما تم تعيين سعة التبادل الأيونى لها ومعاملات التوزيع لأيونات الصوديوم والسيزيوم والكوبلت والسيريوم فى ظروف مختلفه.

و الرساله فى مجملها تحتوى على ثلاثة أبوابٍ رئيسيةٍ هى، المقدمة، الجزء العملى وأخيراً النتائج ومُناقشتها.

١- الباب الأول (المقدمة):

و يَتضمّنُ، موجز عن تاريخ المبادالات الأيونيه، ثم المقارنه بين المبادلات العضويه وغير العضويه، و كذلك تصنيف المبادلات غير العضويهِ مع شرح موجز لكل نوع، ثم استعراض خصائص المبادلات الأيونيه غير العضويه وثباتها اتجاه الحراره و الإشعاع و تميزها على الراتنجات العضويه ، وموجز عن نظرية التبادل الآيوني، ثم أضواء عن الأبحاث المنشوره على المبادلات الأيونيه غير العضويه المختلفه مثل أملاح الفوسفات ، الأرزينات، التيتانات،الأنتيمونات، المولبيدات ثم انتقل الحديث ليركز على السيليكات و عرض شامل لاستخدامها كمبادل أيونى غير عضوي حيث ظهر من الأبحاث أن سيليكات الحديديك لم تستخدم حتى الأن كمبادل آيونى غير عضوى. و فى نهاية هذا الجزء تم عرض امكانية اعادة استخدام المبادّل الآيونى، وعرض بعض ألأستخدامات للمبادلات الأيونيه غير العضويه فى التكنولجيا النوويه و امكانية تطوير هذه المبادلات لتؤدى الغرض المنوط لها ، و كذلك ايضاح فكره شامله عن الغرض من البحث.

٢- الباب الثاني(العملى):

وقد اشتمل هذا الجزء على وصف المواد الكيميائيه المستخدمه و درجه نقاوتها، بالإضافة إلى الطرق المستخدمه لتحضير الموادِ المُشعّةِ. و كذلك وصف الأجهزه المستخدمه و طرق التحليل الكيميائيه المستخدمه في هذا العمل.أيضا اشتمل هذا الجزء على وصف دقيق لتحضير سيليكات الحديديك فى صورها المختلفه و هي سيليكات الحديديك الأولى و الثانيه و الثالثه (FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III) عند الظروف المختلفه. و أخيرا تضمن هذا الباب وصف العمود الكروموتوجرافى المستخدم فى العمل.

٣- الباب الثالث(النتائج و مناقشتها):

و فيه تم استعراض النتائج التى تم الحصول عليها و مناقشتها ، و ينقسم هذا الباب إلى الأجزاء التاليه:

٣-١ تحضير ووصف سيليكات الحديديك:

تم تحضير سيليكات الحديديك فى صورتها الأولى (Na-form) كمبادل آيونى باضافة محاليل من كلوريد الحديديك الى سيليكات الصوديوم للحصول على سيليكات الحديديك ذات نِسَب مختلفه (١,٠، ٠,٥ و٢,٠) ويعبر عنها بالرموز FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III على التوالي. هذه المركبات تكون فى صوره حبيبيه ومناسبةِ للإستِعْمال في العمودِ.

ثم تم دراسة الخواص الكيميائيه و الفيزيائيه لسيليكات الحديديك المحضره بنسبها المختلفه (FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III) وذلك باستخدام طرق التحليل الحرارى DTA-TG والأشعه السينيه و تحت الحمراء و أيضا الثبات الكيميائى.

تم دراسة خاصية الثبات الكيميائى لسيليكات الحديديك المحضره (FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III) وذلك فى المحاليل المائيه وكذلك المحاليل الحمضيه لكل من حمض النيتريك و حمض الهيدروكلوريك فى مدى(٠,١-٣ M) ووجد أن هذه المواد عديمة الذوبان فى الماء و فى المحاليل الحمضيه حتى تركيز ١مولر بينما هذه المواد تذوب جزئيا فى تركيز ٢ مولر وتذوب تماما فى تركيز ٣ مولر من المحاليل الحمضيه و كان ترتيبهم بالنسبه للثبات الكيميائى فى جميع الأوساط كالآتى

$$FeSi\text{-}III < FeSi\text{-}I < FeSi\text{-}II$$

وربما تعزى قابلية الذوبان لهذه الموادِ المُحَضّرةِ الى زيادة نسبة الحديد على السيليكون والعكس صحيح بالنسبه للحديد. ومن ناحية أخرى فقد تم دراسة طيف الاشعه تحت الحمراء لسيليكات الحديديك المحضره (FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III). ووجد أن الأطياف لهذه المواد لها نفس السلوك تقريباً مَع اَختلافُ جزيئى نتيجه لظروف التحضير و الأختلاف فى نسبة الحديد على السيليكون فى هذه المواد وكذلك لاختلاف المحتوى المائى.

أيضا تم دراسة الاشعه السينيه لهذه المواد المحضره(FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III) في درجاتِ حرارة التجفيف المختلفةِ (٥٠، ٢٠٠، ٤٠٠، ٦٠٠ و٨٥٠°م) ووجد أن جميعها غير متبلوره عند جميع الظروف ، وليس هناك تغيير في تركيبِ المواد المُحَضّرةِ بزيَادَة درجةِ حرارة التجفيف حتى ٨٥٠ °م.

وبدراسة طرق التحليل الحرارىDTA-TG لهذه المواد المحضره (FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III) قد وجد أن هذه المواد لها ثبات و إستقرار حراري عالي حتى ١٠٠٠ °م وكانت نسبة المحتوى المائى من خلال قياسات التحليل الحرارى الوزنى (TG) كالأتى

FeSi-II (١٤,٧٥ %) < FeSi-I (٢٢ %) < FeSi-III(٢٣,٤ %)

إنّ نِسَبَ الماءَ لهذه المواد مدعومة مِنْ التحليل بأستخدام الأشعه تحت الحمراء. هذا وقد تم دراسة كيناتيكية فقد الماء للمُرَكَّبات المحضره (FeSi-I، FeSi -II، FeSi -III) و ذلك باستخدام التحليل الحرارى التفاضلى (DTA) من القمه الأولى لمنحنى DTA لكل مركب. أيضا تم حساب طاقة التنشيط(E_a) لعملية نزع الماء لكل مركب لتكوين المركبات اللامائيةِ المقابله وكانت القِيَم المنخفضة لطاقة التنشيط (E_a) تعنى سهولة فقد جزيئات الماء أثناء التسخيين وكذلك أمكن حساب أن هذه التفاعلات فى الحاله الصلبه ووجد أنها من الدرجه الأولى.

٣-٢ سعة التبادل الآيوني:

و قد تم دراسة سعة التبادل الآيوني لآيونات السيزيوم، الصوديوم، الكوبالت على سيليكاتِ الحديديك الأولى و الثانيه و الثالثه(FeSi-I، FeSi -II , FeSi -III) في كلتا الحالتين(Na-form و H-form) عند درجاتِ حرارة التجفيف المختلفة)٥٠، ٢٠٠، ٤٠٠، ٦٠٠ و ٨٥٠ °م) ، ووجد أن سعة الآيوناتِ المدروسه على سيليكاتِ الحديديك الأولى و الثانيه و الثالثهِ تزيدُ بزيادةِ نسبة السليكون على الحديد (Si/Fe) و تأخذ هذا الترتيب:

FeSi-II > FeSi-I > FeSi-III

وقد يحدث ذلك نتيجه لزيادة الحامضيه للموادِ بزيَادَة السيليكونَ التي قدْ تُؤدّي إلى زيادةِ قوة الترابط الأليكتروستاتيكى بين الأيونات و المبادل الأيونى.

إنّ سعة التبادل الآيوني مِنْ الآيونات الموجبةِ المدروسةِ ينقص تناقصا طفيفا بزيَادَة درجاتِ حرارة التجفيف مِنْ ٥٠ إلى ٢٠٠ °م ثم تنقص بدرجه عاليه و سريعه بالتسخين المستمر إلى ٨٥٠ °م ولا تغييرَ صارمَ يَحْدثُ في الهيكل السطحي، و ذلك لفقد جزيئات الماء غير المرتبطه (free water) و الذي قدْ يَعملُ كمواقع للتبادل الأيونىَ. وفى هذه الدراسه أيضا تم تحديد الصوره المثلى لجميع المبادلات المحضره، حيث تبين أن جميع المبادلات تظهر تميزا واضحا فى عملية التبادل وهى فى صورتها الأولى (Na-form) وقبل المعالجه بأى حمض وربما يرجع ذلك لميل هذه المواد الشديد لأيون الهيدروجين مما يفقد صورتها الهيدروجينيه خاصية التبادل الأيونى نسبيا.

٣-٣ معامل التوزيع

وهنا قد تم تقييم التبادل على سيليكاتِ الحديديك المحضره (FeSi -III , FeSi -II ،FeSi-I) و معرفة أفضلها فى فصل آيونات السيزيوم، الصوديوم، الكوبالت والسيريوم. ثم دراسة معاملات التوزيعَ لكُلّ الآيونات تحت الظروف المختلفةِ من درجات الحراره والتجفيف و وجد أنها تزداد بزيَادَة pH فى المحلول. ووجد أن أفضل هذه المواد المحضره هى سيليكات الحديديك الثانيه حيث أن الإمتصاص يَزيدُ بزيادةِ نسبة السليكون على الحديد (Si/Fe) و تأخذ هذا الترتيب:

$$FeSi\text{-}II > FeSi\text{-}I > FeSi\text{-}III$$

و قد تم رسم العلاقه بين (pH) للمحلول مع لوغارتم معامل التوزيع (K_d) لآيونات السيزيوم، الصوديوم، الكوبالت والسيريوم. و كانت علاقة خطيّة مع ميل أصغر من تكافؤ الآيونات الموجبةِ المدروسةِ. و هذا وضح أن عملية التبادل الأيونى انحرفت عن العمليه المثاليه و كانت عملية التبادل تزداد بزيادة درجة حرارة التفاعل من ٢٥ الى ٦٥ ±١ °م مما يعنى أن عملية التبادل الأيونى هى عمليه ماصه للحراره و كان ترتيب الأنتقائيه تزداد فى هذا الترتيب

السيزيوم > السيريوم > الكوبالت > الصوديوم

ومن ناحية أخرى تم دراسة تأثير الإشعاع على سليكات الحديديك الثانيه (FeSi-II) كأفضل مبادل فى هذه المواد و وجد أن معامل التوزيع يتأثر تأثيراً طفيفا يمكن أن يهمل. مما يعكس أنّ سيليكات الحديديك كمبادل أيونى لها مقاومةِ جيّدة جداً ضدّ الإشعاع.

٣-٤ الدِراسات الكيناتيكيه:

و قد تم دراسة كيناتيكيه التبادل لعناصر (السيزيوم و الكوبالت) لهذه الماده بعد تهيئة الظروف الملائمة لدِراسَة آليةِ الإنتشار داخل الحبيبات كوسيلة تجارب منفصله محدده و قد تمت هنا دراسة تأثير حجم الحبيبات على سرعة التفاعل و تأثير تركيزات المحاليل التى تحتوى على الايونات المستبدله (السيزيوم و الكوبالت) على سيليكات الحديديك (FeSi-I ، FeSi-II) و تأثير درجة حرارة التفاعل و أيضا تأثير حرارة التجفيف. وقد تم التوصل الى ان التقليب و اختلاف تركيز الأيون فى المحلول الخارجى لا تؤثر على سرعة التفاعل، وكلما قل حجم الحبيبات للمتبادل كلما زادت سرعة التفاعل، واتضح من تلك الدراسه ان معدل التفاعل يزداد بزيادة درجة حرارة التفاعل من ٢٥ -٦٥ °م و ذلك نتيجه لزيادة حركة الأيونات بزيادة حرارة التفاعل. و قد تم حساب طاقة التنشيط (E_a) و الأنتروبى (ΔS) و الانتشار(D_o) لأيونات السيزيوم و الكوبالت على سيليكات الحديديك (FeSi-I , FeSi-II) المسخنه عند ٥٠، ٢٠٠، ٤٠٠ °م عند درجات حراره ٢٥، ٤٥، ٦٥ °م وو جد أن القيم السلبيه للأنتروبى (ΔS) تُشيرُ بأنّ التبادل يَحْدثُ بلا تغييرَ هامّ في التركيبِ الداخلي

لسيليكاتِ الحديديك و أن النظام فى حالة ثبات عال.

٣-٥ معادلات المنحنيات متساوية الحراره

وقد تم دراسة امتصاص أيونات الصوديوم و السيزيوم و الكوبالت على سيليكات الحديديك (FeSi-I , FeSi-II) عند درجات حراره ٢٥، ٤٥، ٦٥ °م لتركيزات مختلفه (٥*١٠^-٤ - ١٠^-٢مولر) ووجد أنها جميعا تتبع لمعادلة لانجمير وبرسم العلاقه بين تركيز الاتزان للأيوناتِ / كمية الآيوناتِ الممتزه (C/W) مع تركيز الاتزان (C) لأيونات الصوديوم و السيزيوم و الكوبالت على سيليكات الحديديك(FeSi-I , FeSi-II) أعطت علاقاتَ خطيّة و تتبع قاعدة لانجمير. منْ هذه النتائج يتأكد لنا أن امتصاص هذه الأيونات على سيليكات الحديديك الأولى و الثانيه يكون امتصاصا كيميائيا.

٣-٦ دراسة الفصل بأستخدام العمود

وأخيرا تم دراسه احتماليه باستخدام FeSi-II المحضره لفصل بعض النيوكليدات المشعة من مخلوط يحتوى على عناصر الصوديوم و السيزيوم و الكوبالت كل منهما تركيزه ١٠^-٣ مولر عند درجة حموضه متعادله (neutral pH) باستخدام أعمده كروماتوجرافيه ممتلئه بسيليكات الحديديك FeSi-II. وقد تبين من هذه الدراسه امكانية الفصل لعناصر المخلوط كما على الترتيب التالى

السيزيوم > الكوبالت > الصوديوم

هذا مما يعد بمستقبل هام لهذه السلسله من المركبات المحضره فى مجالات متعددة ذات أهميه تطبيقيه.