

ارسال برای انتشار

بهینه سازی شرایط احیای U(VI) به U(IV) از طریق طراحی آزمایش به روش آرایش متعامد

محمد رضا رضوانیان زاده، محمود فیروز زارع، علیرضا خانچی، محمد قنادی مراغه

آزمایشگاه جابربن حیان، سازمان انرژی اتمی ایران

یدالله یمینی^{*}، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم، بخش شیمی

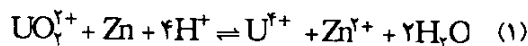
چکیده

احیای U(VI) (اورانیل) به U(IV) (اورانوس) در فرآیندهای هسته‌ای و رادیوشیمیایی از اهمیت بسزایی برخوردار است. حضور یونهای نیتрат در احیای اورانیل مزاحم بوده و منجر به اکسید شدن مجدد اورانوس به اورانیل می‌شود. در این تحقیق، سعی شده است اثرهای بازدارندگی یونهای نیترات در عمل احیا با بهینه‌سازی عوامل مؤثر در احیا به روش طراحی آزمایش از راه آرایش متعامد به حداقل خود برسد. ابتدا اثرهای دما، غلظت اسید، مقدار روی و زمان واکنش با استفاده از آرایش متعامد سه سطحی با ماتریس $OA_9(3^4)$ بدون در نظر گرفتن برهمکنشهای عاملها، مطالعه شده‌اند. سپس مقادیر دقیق عاملها با آرایش متعامد در سطحی با ماتریس $OA_8(2^7)$ انتخاب شدند و علاوه بر اثرهای عوامل اصلی، برهمکنشهای آنها نیز مورد بررسی قرار گرفتند. سرانجام، شرایط بهینه احیای U(VI) به U(IV) پیشنهاد شد.

۱- مقدمه

[۸ و ۱۲]، الکتروشیمیایی [۱۳ و ۱۴]، پیلای موضعی هیدروژن-اورانیل [۱۵ و ۱۶] و احیای شیمیایی [۶ و ۱۷ و ۱۸] اشاره کرد.

از میان روشهای ارائه شده، احیای شیمیایی به کمک فلزاتی مانند روی، به دلیل سادگی روش و ارزان بودن آن از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این روش فلز روی به صورت دانه ریز (گرانول) به محیط اسیدی حاوی یون اورانیل اضافه و طی واکنش (۱) یون اورانوس آزاد می‌شود.



برای جدا کردن یون اورانوس از محیط واکنش، سود یا آمونیاک به محیط اضافه می‌کنند؛ هیدروکسید اورانوس به صورت رسوب از محیط خارج و پس از صاف کردن در اسیدنیتریک حل می‌شود. برای پایدار کردن محلول نیترات اورانوس حاصل، پایدارکننده‌هایی مانند هیدرازین، اوره، یا سولفامیک اسید به محلول اضافه می‌شود [۳]. در گزارش‌هایی که ارائه شده‌اند، غالباً احیای نمکهای

در فرآیندهای هسته‌ای، U(IV) در احیای برخی از رادیونوکلوئیدها به منظور استخراج و جداسازی آنها از پسمانهای هسته‌ای اهمیت بسزایی دارد [۱].

یکی از مهمترین احیاءکننده‌ها که در این فرآیندهای هسته‌ای بکار می‌رود $Fe(SO_4NH_4)_2$ است. این معرف در محیط اسیدنیتریکی بر اثر اکسایش Fe(II) به Fe(III) موجب احیای یون موردنظر می‌شود، همچنین از طریق اکسایش یون سولفامات به سولفات سبب احیای یون مزاحم نیتروس به نیتروژن می‌گردد. مهمترین محدودیت در استفاده از این ترکیب در فرایندهای هسته‌ای، تولید نمک غیرفرار سولفات آهن آلوده به ماده رادیوآکتیو است که باید به صورت پسمان و با صرف هزینه زیاد نگهداری شود. از احیاکننده‌های دیگر می‌توان به هیدرازین و هیدروکسیل آمین اشاره کرد. مهمترین عیب این ترکیبات سرعت بسیار کم واکنش احیا در حضور آنها است.

محلول اورانوس نیترات به عنوان بهترین جایگزین برای احیاکننده‌های پیش‌گفته معرفی شده است [۲]، و کارهای زیادی در جهت تهیه و مطالعه پایداری آن صورت گرفته است [۳ و ۷]. از راههای تهیه اورانوس نیترات می‌توان به روشهای فتوشیمیایی

فاکتوریال همه فاکتورهای مؤثر در پاسخ ابتدا شناسایی و ترکیب آنها در نظر گرفته می شود سپس آزمایشها انجام می گیرند. مهمترین عیب این روش از آنجا ناشی می شود که با افزایش تعداد عوامل مؤثر در آزمایش، تعداد آزمایشها به صورت تصاعد هندسی افزایش می یابد. این عیب با روش «فاکتوریال جزئی»^۵ به شیوه Pladgett-Burman [۲۴ و ۲۵] یا با آرایش متعامد^۶ (OA) قابل حل است [۲۶ و ۲۷]. در آرایش متعامد می توان برای هر فاکتور سه سطح در نظر گرفت، لذا نتایج حاصل از این روش نسبت به شیوه ای که برای هر فاکتور فقط دو سطح در نظر می گیرد کاملتر است.

در آرایش متعامد، آرایشها طوری ترتیب داده می شوند که براساس آزمایشهایی که انجام می گیرند، اثر هر عامل جداگانه و برهمکنشهای برخی عوامل از پاسخها استخراج شوند. به عنوان مثال، اگر بخواهیم اثر هفت عامل و هر عامل با دو سطح را مطالعه کنیم از ماتریس $OA_{28}(2^7)$ که متعلق به ماتریس 2^8 است استفاده می کنیم و اگر عاملها را در سه سطح بررسی کنیم از ماتریس $OA_{27}(3^4)$ که از لحاظ نظری متعلق به ماتریس 3^4 است استفاده می کنیم.

در این تحقیق، طراحی آزمایش با آرایش متعامد به منظور بهینه کردن شرایط مؤثر در احیای U(VI) به U(IV) انجام گرفت. اثرهای دما، مقدار اسید، مقدار روی و زمان واکنش بر احیای U(VI) به U(IV)، با آرایش متعامد که در آن برای هر عامل سه سطح در نظر گرفته شده بود، بررسی شد. برای این منظور، از یک ماتریس $OA_{27}(2^7)$ بدون در نظر گرفتن برهمکنشها استفاده شد. به کمک آزمایشهای اولیه مقادیر دقیق تر عاملها انتخاب و آزمایشهای ثانویه با آرایش متعامد دو سطحی با ماتریس $OA_{18}(2^6)$ و با در نظر گرفتن برهمکنشها طراحی شدند. سرانجام شرایط بهینه برای احیای U(VI) پیشنهاد شد.

غیرنیترا ته اورانیل (نظیر سولفات اورانیل) گزارش شده است. در این روش ابتدا نمک نیترات با اضافه کردن اسید سولفوریک و حرارت دادن محلول در دماهای بالا تا مرحله خشک، به نمک سولفات تبدیل می شود و احیای این نمک با پودر روی صورت می گیرد. احیای مستقیم نیترات اورانیل به روش شیمیایی، هر چند به دلیل حذف مراحل تبدیل نمکهای دیگر قبل از احیا، ممکن است از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد ولی از لحاظ عملی غیرممکن تلقی شده است [۶]. ولی گزارشهای بعدی نشان داده اند که احیای مستقیم نیترات اورانیل به روش الکتروشیمیایی امکان پذیر است [۱۳ و ۱۴]. بنابراین احیای مستقیم نیترات اورانیل به روش شیمیایی نیز محتمل است. برای بررسی امکان احیای نیترات اورانیل به نیترات اورانوس سعی شد تمام شرایط آزمایشی مؤثر بر احیا در نظر گرفته شوند و با روشهای آماری، آزمایشهای لازم در جهت بهینه سازی عوامل طراحی گردند.

در فرآیندهای شیمیایی، معمولاً برای رسیدن به حداکثر محصول، بهینه سازی عوامل آزمایشی امری الزامی است. برای بهینه سازی عوامل مؤثر در این فرآیندها می توان از دو روش متداول (کلاسیک) و آماری استفاده کرد. در روش متداول، ابتدا یک عامل را تغییر می دهند تا حداکثر محصول بدست آید و بقیه عوامل را ثابت می گیرند. سپس تحت شرایط بهینه و ثابت عامل اول، عامل دیگر را تغییر می دهند و این عمل تا بهینه شدن همه عوامل ادامه می یابد. اشکال این روش، تعداد زیاد آزمایشهای مورد نیاز برای بهینه سازی و همچنین عدم امکان آن در نشان دادن برهمکنشهای احتمالی عوامل است.

دو روش آماری برای طراحی آزمایش عبارتند از: روشهای «پی در پی»^۱ و «همزمان»^۲. در روش پی در پی (نظیر بهینه سازی مختلط) سطح پاسخ در نظر گرفته شده و سعی می شود مسیر به سوی شرایط بهینه پیموده شود. اشکال این روش در این است که ممکن است در سطح پاسخ در نظر گرفته شده برای یک آزمایش بیش از یک قله وجود داشته باشد [۲۰]. اشکال دیگر این روش، ضعف آن در مواردی است که سطوح پاسخ ابعادشان زیاد است.

روشهای بهینه سازی همزمان، نظیر طراحی مخلوط^۳ [۲۱] و فاکتوریال^۴ [۲۲ و ۲۳]، معایب پیش گفته را ندارند. در روش

۱- Sequential

۲- Simultaneous

۳- Mixture design

۴- Factorial

۵- Fractional Factorial

۶- Orthogonal Array

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

نیترات اورانیل شش آبه، پرمنگنات پتاسیم، اسید اوگزالیک، پودر روی، محلول آمونیاک ۲۵٪، اسید سولفوریک غلیظ، اسید نیتریک ۷۰-۶۹٪، همه با بالاترین درجه خلوص از شرکت مرک تهیه شد. در همه مراحل از آب دوبار تقطیر شده و بی یون استفاده شد.

۲-۲- ابزار کار

اندازه گیری میزان جذب محلول ها به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر carry-5 در «سیلهای» کوارتزی و در طول مسیر ۱cm، انجام گرفت. دمای واکنشگر (رآکتور) با تثبیت کننده دما، مدل RK20Lauda، و با دقت $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ تنظیم شد.

۲-۳- روش کار

روش عمومی احیای نیترات اورانیل به نیترات اورانوس بدین ترتیب بود:

۲۵ میلی لیتر محلول نیترات اورانیل ۰/۲۵ مولار به بالن نشانه دار ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد. ۱۲/۵ میلی لیتر محلول اسید سولفوریک ۳ مولار به آن اضافه و حجم کل محلول با اضافه کردن آب مقطر به ۴۰۰ میلی لیتر رسانده شد. بالن به حمام منتقل و سپس ۲/۹ گرم روی به آن اضافه و با بهمزن مکانیکی به مدت ۳۰ دقیقه بهم زده شد. پس از این مدت محلول فوراً به وسیله کاغذ صافی صاف شد تا روی اضافی از محلول جدا شود. به محلول زیر صافی ۳۵ میلی لیتر محلول آمونیاک اضافه شد تا یونهای اورانوس به صورت $\text{U}(\text{OH})_4$ رسوب کرده و از محیط خارج شوند. رسوبهای حاصل با صافی جدا و در مقداری اسید سولفوریک ۱ مولار حل شد و حجم نهایی محلول با اضافه کردن اسید سولفوریک به ۲۵۰ میلی لیتر رسید. ۵۰

جدول ۱- آرایش متعامد $\text{OA}_4(3^4)$ برای بهینه کردن شرایط در احیای UO_2^{2+}

ردیف	ستون	M (گرم) جرم Zn	C (مولار) غلظت H_2SO_4	t (دقیقه) زمان	T ($^{\circ}\text{C}$) دما	درصد تبدیل اورانیل به اورانوس
۱	۱	۲/۵	۰/۷	۱۵	۱۵	۶۲/۴
۲	۲	۲/۵	۱/۰	۳۰	۲۵	۶۷/۵
۳	۳	۲/۵	۱/۳	۴۵	۳۵	۶۱/۶
۴	۴	۳/۵	۰/۷	۳۰	۳۵	۹۲/۶
۵	۵	۳/۵	۱/۰	۴۵	۱۵	۹۷/۴
۶	۶	۳/۵	۱/۳	۱۵	۲۵	۹۱/۷
۷	۷	۴	۰/۷	۴۵	۲۵	۹۷/۳
۸	۸	۴	۱/۰	۱۵	۳۵	۹۵/۳
۹	۹	۴	۱/۳	۳۰	۱۵	۹۷/۶

میلی لیتر از این محلول با پرمنگنات پتاسیم ۰/۱۴۸ نرمال عیارسنجی شد. تغییر رنگ محلول ابتدا از سبز به زرد و در پایان عمل از زرد به ارغوانی است.

۳- روش بهینه سازی

در این روش اثر چهار متغیر دما، زمان واکنش، غلظت اسید سولفوریک و میزان روی در مقدار درصد احیای اورانیل به اورانوس (به عنوان پاسخ) بررسی شد. این عاملها در پاسخ آزمایش بیشترین اثر را دارند. در کار اولیه برای هر متغیر سه سطح در نظر گرفته شد و از بهمکنش متغیرها صرف نظر شد.

انتخاب سه سطح برای هر متغیر براساس تجارب قبلی صورت گرفت. جدول ۱ ترتیب انجام آزمایشها را برای سطوح انتخابی نشان می دهد.

۳-۱- محاسبه تاثیر متوسط عاملها

جدول ۱ نشان می دهد که برای هر عامل سه سطح در نظر گرفته شده است. اگر برای مقدار Zn، غلظت H_2SO_4 ، زمان و دما به ترتیب سطح به صورت (Z_1, Z_2, Z_3) و (H_1, H_2, H_3) و (t_1, t_2, t_3) و (T_1, T_2, T_3) و پاسخهای (Y_1, Y_2, Y_3) در نظر گرفته شود، می توان اثر متوسط هر عامل را در پاسخها محاسبه کرد. به عنوان مثال اثر متوسط Zn در پاسخ بدین صورت محاسبه می شود:

$$\bar{Z} = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3}{3} = \frac{62/4 + 67/5 + 61/6}{3} = 63/8$$

$$\bar{Z} = \frac{Y_2 + Y_5 + Y_7}{3} = \frac{92/6 + 97/4 + 91/7}{3} = 93/9$$

$$\bar{Z} = \frac{Y_7 + Y_8 + Y_9}{3} = \frac{97/3 + 95/3 + 97/6}{3} = 96/73$$

جدول ۲- اثر متوسط عاملها بر پاسخ

عاملها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	اختلاف سطوح ۱ و ۲	اختلاف سطوح ۱ و ۳	اختلاف سطوح ۲ و ۳
Z	۶۳/۸	۹۳/۹	۹۶/۸	۲۰/۱	۳۲/۹	۲/۹۵
H	۸۴/۱	۸۶/۲	۸۳/۶	۲/۶	-۰/۵	-۳/۱
t	۸۳/۱	۸۵/۹	۸۵/۴	۲/۸	۲/۳	-۰/۵
T	۸۵/۸	۸۵/۵	۸۳/۲	-۰/۳	-۲/۶	-۲/۳

۳-۳- بررسی سهم نسبی متغیرها در پاسخ

سهم نسبی عاملها در پاسخ، با مقایسه واریانس آنها قابل تشخیص است. بدین منظور از تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده می شود. برای تجزیه و تحلیل واریانس باید کمیت‌های درجه آزادی، مجموع مربعات، متوسط مربعات و غیره محاسبه شود. این کمیت‌ها در اینجا با علامت‌های زیر معرفی شده‌اند:

V = متوسط مربعات (واریانس)

S = مجموع مربعات

S_k = خالص مجموع مربعات

f = درجه آزادی

e = خطا (آزمایشی)

F = نسبت واریانس

P = درصد سهم شدن

T = کل (نتایج)

N = تعداد آزمایشها

$C.F.$ = فاکتور تصحیح

n = کل درجات آزادی

نتایج محاسبات ANOVA در جدول ۳ ارائه شده است.

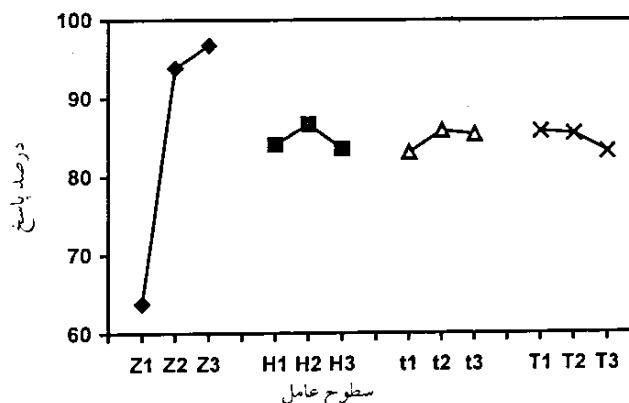
جدول ۳- جدول ANOVA برای طراحی آزمایش

عاملها	f	مجموع مربعات	واریانس	F	P
Z	۲	۱۹۹۶/۴	۹۹۸/۲	۱۵۸/۹	۹۷/۵
H	۲	۱۲/۹	۶/۵	۱/۰	۰/۰۲
t	۲	۱۳/۶	۶/۸	۱/۱	۰/۰۵
T	۲	۱۲/۶	مجموع		
خطا	۰	۱۲/۶	۶/۳		۲/۵
کل	۸	۲۰۳۵/۵			

به همین ترتیب اثر متوسط عاملهای دیگر محاسبه و در جدول ۲

ارائه شده‌اند.

برای نمایش آسانتر اثر عاملهای اصلی بر پاسخ آزمایش (درصد اوراتیل تبدیل شده به اورانوس)، از رسم پاسخ بر حسب سطح عاملها استفاده شده است (شکل ۱).



شکل ۱- اثر عاملها در سه سطح بر پاسخ آزمایشها

شکل ۱ نمایش می‌دهد که با افزایش روی از Z_1 تا Z_3 ، پاسخ افزایش یافته است. با افزایش اسیدسولفوریک از H_1 تا H_3 پاسخ افزایش یافته ولی، با ادامه افزایش اسید به H_3 ، پاسخ کاهش یافته است.

۳-۲- بررسی کیفی نتایج

هدف طراحی آزمایش ممکن است رسیدن به پاسخ بزرگ یا پاسخ خیلی کوچک باشد. در کارخانه، هدف رسیدن به یک پاسخ حداکثر (بازدهی صد درصد) است. با توجه به شکل ۱، در صورتی که هیچ برهمکنشی بین عاملها نباشد، پاسخ حداکثر تحت شرایط $Z_3H_2t_2T_1$ یا $Z_3H_2t_2T_1$ حاصل خواهد شد. یعنی بهتر است مقدار روی ۴ گرم، غلظت اسیدسولفوریک ۱ مولار، زمان ۳۰ دقیقه و درجه حرارت $15^{\circ}C$ یا $25^{\circ}C$ انتخاب شود. باید توجه داشت که این مقادیر تنها برای احیای ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۵ مولار از $UO_2(NO_3)_2$ در نظر گرفته شده است.

برای رسیدن به این مقدار نیاز به انجام آزمایشهای بیشتری است به همین منظور در کار بعدی با توجه به مقادیر بدست آمده طراحی دیگری صورت گرفت.

۴- طراحی با در نظر گرفتن برهمکنشها

نتایج قسمت اول نشان می‌دهند که در بازده تبدیل اورانیل به اورانوس، مقدار روی بیشترین اثر را دارد. به همین جهت، در این قسمت کار سعی شده است برهمکنشهای ZH ، Zt و ZT مطالعه شود.

برای تهیه جدولی که امکان مطالعه برهمکنشهای عاملها را فراهم سازد بدین ترتیب عمل شده است: ابتدا جدولی که ستونهای آن به تعداد مجموع عاملها و برهمکنشها بود رسم شد. عاملهای اصلی به دلخواه در ستونها وارد شدند و محل برهمکنشها با توجه به روش تاگوجی [۲۸] تعیین گردید. با توجه به اینکه مجموع تعداد عاملها و برهمکنشهای آنها ۷ تا است و برای هر عامل دو سطح در نظر گرفته شده بود، برای مطالعه اثرهایشان از آرایش متعامد $OA_8(2^7)$ استفاده شد. نتایج این مطالعات در جدول ۴ مندرج است. برای تجزیه و تحلیل دقیقتر نتایج مندرج در این جدول، اثر پارامترها در پاسخ محاسبه و نتایج حاصل در جدول ۵ گزارش شده‌اند و نشان می‌دهند که Zn ، غلظت H_2SO_4 ، برهمکنش ZnT و t به ترتیب بیشترین اثر را دارند؛ همچنین عامل دما و برهمکنشهای ZnH و ZnT کمترین اثر را در پاسخ دارند.

جدول ۴- بررسی اثر عاملها و برهمکنش آنها با استفاده از آرایش متعامد OA_8

ردیف	ستون	H	Z	ZH	t	T	Zt	ZT	درصد تبدیل اورانیل به اورانوس
۱	۱	۰/۶	۲/۹	۱	۱۰	۲۰	۱	۱	$74/3(\pm 0/4)^*$
۲	۲	۰/۶	۲/۹	۱	۳۰	۴۰	۲	۲	$78/1(\pm 0/7)$
۳	۳	۰/۶	۳/۷	۲	۱۰	۲۰	۲	۲	$89/9(\pm 0/3)$
۴	۴	۰/۶	۳/۷	۲	۳۰	۴۰	۱	۱	$90/2(\pm 0/9)$
۵	۵	۱	۲/۹	۲	۱۰	۴۰	۲	۱	$84/6(\pm 0/3)$
۶	۶	۱	۲/۹	۲	۳۰	۲۰	۱	۲	$82/8(\pm 0/8)$
۷	۷	۱	۳/۷	۱	۱۰	۴۰	۲	۱	$95/9(\pm 0/4)$
۸	۸	۱	۳/۷	۱	۳۰	۲۰	۱	۲	≈ 100

*- اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف از استاندارد برای سه بار تکرار آزمایش می‌باشند.

در ستون آخر جدول ۳، سهم شرکت هر یک از عاملها در نتیجه آزمایش که از رابطه $P = \frac{S_A}{S_T} \times 100$ بدست آمده درج شده است. نتایج جدول نشان می‌دهد که مقدار روی بیشترین اثر و دما کمترین اثر را بر نتیجه آزمایشها دارند.

هدف کار حاضر، دسترسی به حداکثر بازده بوده است. نتایج مطالعات بر روی عاملهای اصلی نشان می‌دهند که شرایط بهینه آزمایش در حالت $Z_1H_1t_1T_1$ اتفاق می‌افتد. در طراحی تاگوجی^۸ معمولاً دستیابی به شرایط بهینه با طراحی ساده مقدور نیست، زیرا آزمایشهای تاگوجی تنها تعداد محدودی از کل آزمایشهای طراحی فاکتور یال را شامل می‌شوند. طبق قاعده‌ای که معمول است شرایط بهینه از رابطه زیر حساب می‌شود.

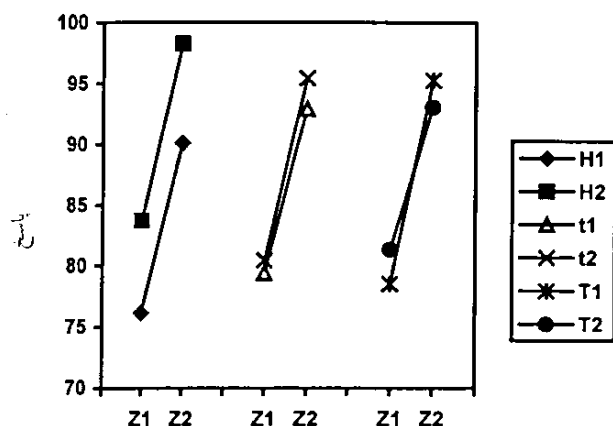
$$Y_{Opt} = \frac{T}{N} + (\bar{Z}_r - \frac{T}{N}) + (\bar{H}_r - \frac{T}{N}) + (\bar{t}_r - \frac{T}{N}) + (\bar{T}_r - \frac{T}{N}) \quad (2)$$

در این رابطه، T مجموع نتایج آزمایشها، N تعداد کل نتایج (۹ نتیجه)، $\bar{Z}_r$ ، $\bar{H}_r$ ، $\bar{t}_r$ ، $\bar{T}_r$ نتایج متوسط در شرایط t_1 و T_1 و Z_1 و H_1 و Y_{Opt} نتیجه کار در شرایط بهینه است.

$$Y_{Opt} = (\frac{763/358}{9}) + (96/75 - \frac{763/358}{9}) + (86/7 - \frac{763/358}{9}) + (85/9 - \frac{763/358}{9}) + (85/8 - \frac{763/358}{9})$$

$$Y_{Opt} = \approx 100\%$$

چنین نتیجه‌ای در هیچ یک از آزمایشها مشاهده نمی‌شد؛ بنابراین



عامل

شکل ۲- مطالعه برهمکنشهای Z و عاملهای دیگر بر پاسخ آزمایشها

این شکل به وضوح وجود برهمکنشهای Z-T و Z-t را نشان می‌دهد. از طرفی H_1 و H_2 بیانگر عدم وجود برهمکنش بین Z و H است. یعنی اگر $2/9$ گرم روی به محلول اسید سولفوریک با غلظتهای $0/6$ و 1 مولار اضافه شود با افزایش غلظت اسید، بازده واکنش افزایش می‌یابد. همین روند برای مقدار $3/7$ گرم روی نیز مشاهده می‌شود. این موضوع از آنجا ناشی می‌شود که Zn و H_2SO_4 مستقیماً در واکنش احیای اورانیل شرکت دارند و با افزایش غلظت هر کدام از آنها واکنش بیشتر در جهت تولید اورانوس پیش می‌رود.

با در نظر گرفتن برهمکنشها، شرایط بهینه به صورت $Z_2H_2t_2T_1$ است. یعنی، بر طبق آزمایشهای انجام شده، برای رسیدن به حداکثر بازده در احیای محلول $0/25$ مولار اورانیل، باید غلظت اسید سولفوریک 1 مولار، مقدار روی $3/7$ گرم، زمان 30 دقیقه و دما $20^\circ C$ انتخاب شود. نتایج آزمایش نشان می‌دهند که بدلیل کندبودن سرعت واکنش احیا، زمان 10 دقیقه برای تبدیل کامل اورانیل به اورانوس کافی نیست و با افزایش زمان واکنش، بازده واکنش افزایش می‌یابد. از طرفی به دلیل گرم‌تر شدن واکنش، کاهش دما موجب افزایش سرعت واکنش شده و بازده واکنش افزایش می‌یابد.

جدول ۵- تجزیه و تحلیل آزمایشهای احیای اورانیل به اورانوس

ردیف	ستون	متوسط سطح ۱	متوسط سطح ۲	اختلاف سطح او ۲
H		۸۳/۱	۹۱/۰	۷/۹
Z		۷۷/۰	۹۴/۲	۱۷/۲
ZH		۸۷/۲	۸۶/۹	-۰/۳
t		۸۶/۲	۸۸/۰	۱/۸
T		۸۶/۹	۸۷/۲	۰/۳
Zt		۸۷/۴	۸۶/۷	-۰/۷
ZT		۸۵/۸	۸۸/۳	۲/۵

جدول ۶ نیز نتایج محاسبات آماری را بر اثر پارامترهای مختلف در پاسخ نمایش می‌دهد. نتایج این جدول به صورت روشنتری نتایج جدول ۵ را تایید می‌کنند.

۵- مطالعه برهمکنشها

تعیین وجود برهمکنشها مستلزم تفسیر دقیق نتایج است. در این بررسی، ZH و Zt و ZT بیانگر برهمکنشهای H با t و T با Z، از ستونهای مربوط به عامل H, t, T و Z در دو سطح Z قابل استخراجند. مراحل استخراج اطلاعات بدین ترتیب است:

ابتدا (H_1Z_1) از نتایجی که حاوی H_1 و Z_1 هستند استخراج می‌شوند. باید توجه داشت که (H_1Z_1) مقدار متوسط عامل HZ در سطح یک گزارش شده در جدول ۴ نیست. برای نشان دادن این منظور از عبارت $(HZ)_1$ استفاده می‌شود. در این بررسی از ستونهای ۳، ۶ و ۷ جدول ۴ استفاده نمی‌شود و فقط از ستونهایی که در آنها عاملهای منفرد قرار دارند استفاده می‌گردد. به عنوان مثال H_1Z_1 از نتایج آزمایشهای ۱ و ۲ قابل استخراج است:

$$(H_1Z_1) = \frac{74/26 + 78/11}{2} = 76/185$$

به همین ترتیب داریم:

$H_1Z_2 = 90/09$	$Z_1t_1 = 79/43$	$Z_1T_1 = 78/55$
$H_2Z_1 = 83/72$	$Z_1t_2 = 80/47$	$Z_1T_2 = 81/36$
$H_2Z_2 = 98/23$	$Z_2t_1 = 92/90$	$Z_2T_1 = 95/27$
	$Z_2t_2 = 95/42$	$Z_2T_2 = 93/05$

با رسم نتایج فوق شکل ۲ حاصل می‌شود.

جدول ۶- تجزیه و تحلیل واریانس

ردیف	عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	F	درصد
۱	H	۱	۱۳۲/۸	۱۳۲/۸	۷۱۷/۹	۲۲/۴
۲	Z	۱	۴۰۳/۷	۴۰۳/۷	۳۵۹/۱	۷۳/۸
۳	ZH	۱	۰/۲	۰/۲	۱/۱	۰/۰
۴	t	۱	۶/۴	۶/۴	۳۷/۱	۱/۱
۵	Z	۱	۰/۲	۰/۲	-	-
۶	Zt	۱	۱/۱	۱/۱	۶/۳۶	۰/۱۷
۷	ZT	۱	۱۲/۲	۱۲/۶	۷۳/۸	۲/۳
۸	خطا	۰	۰/۲	۰/۲		۰/۲
۹	کل	۷	۵۴۶/۰			۱۰۰/۰

۶- نتیجه گیری

با توجه به آزمایشهای انجام گرفته و نتایج حاصل از آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- تحت شرایط بهینه می توان مستقیماً نیترات اورانیل را به نیترات اوراتوس احیاء کرد. چنین کاری از صرف انرژی زیاد و زمان طولانی برای تبدیل نیترات اورانیل به سولفات اورانیل ممانعت می کند.

۲- با صرف ۳/۷ گرم روی در دمای ۲۰°C و در مدت ۳۰ دقیقه می توان ۲۵ml محلول ۰/۲۵ مولار نیترات اورانیل را در محیط اسید سولفوریک ۱ مولار با بازدهی ۱۰۰٪ احیاء کرد.

۳- با طراحی آزمایش به روش آماری، می توان با انجام حداقل آزمایشها به شرایط بهینه دسترسی پیدا کرد.

با توجه به نتایج فوق اگر مقدار بهینه جواب محاسبه شود داریم:

$$Y_{Opt} = \bar{T} + (\bar{Z}_T \bar{T}_1 - \bar{T}) + (\bar{H}_T - \bar{T}) + (\bar{t}_T - \bar{T})$$

با توجه به مقادیر:

$$\bar{T} = ۸۷/۰۸, \bar{Z}_T \bar{T}_1 = ۹۵/۲۷, \bar{H}_T = ۹۰/۹۸, \bar{t}_T = ۸۷/۹۷$$

داریم:

$$Y_{Opt} = ۸۷/۰۸ + (۹۵/۲۷ - ۸۷/۰۸) + (۹۰/۹۸ - ۸۷/۰۸) + (۸۷/۹۷ - ۸۷/۰۸)$$

$$Y_{Opt} \simeq ۱۰۰$$

این نتیجه تقریباً برابر با نتیجه آزمایش شماره ۸ است. پس بر طبق آزمایشهای انجام شده برای رسیدن به حداکثر بازده می توان با شرایط $Z_T H_T t_T T_1$ کار کرد.

References

1. J.A. Flanary, "Solvent extraction separation of uranium and plutonium from fission products by means of tributyl phosphate" Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful uses atomic energy, 1955, Geneva, 9, 528-31 (1956).
2. E.N. Jenkins and R.J.W. Streeton, AERE-R3158 (1959).
3. R.J.W. Streeton and E.N. Jenkins, AERE-R3938 (1962).
4. Z.M. Zhou, Y.J. Zhang and H.F. Du, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 188, 177 (1994).
5. A.L. Slade. DP-554 (1961).
6. R.S.Ondrejcin, DP-554 (1961).
7. Z. Kolarik, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1633 (1981).
8. J.T. Bell and S.R. Buxton, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1575 (1979).
9. J.T. Bell and M.R. Billings, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2529 (1975).
10. A. Ohyoshi and K. Ueno, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 379 (1974).
11. J.P. Tuchagues, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1469 (1974).
12. H. Jingxin, Z. Xianye, D. Yufu, Z. Zhihong and X. Honggui, J. Less. Comm. Metals, 122, 287 (1986).
13. E.G. Orbaugh and R.C. Propst, DP-1549 (1980).
14. F.C. Miller, B.W. Hildebrandt and R.M. Cassidy, AECL-8256, (1984).
15. N. Furuya and M. Shibata, J. Electroanal. Chem. 267, 321 (1989).
16. N. Furuya and M. Shibata, Nihon Genshiryoka Gakkaishi, 32, 101 (1990).
17. J.R. Clement, Analytical Chemistry of the manhattan project, 1, 54 (1950).
18. P.N. Palei, "Analytical chemistry of uranium" pp. 21-23, 71-76, (1970).
19. J. Wieling, Dijkstra, C.K. Mesink, J.H.G. Jonkman. P.M.J, Coenegracht, C.A.A. Duineveld and D.A. Dooranbos, J.Chromatogr., 629, 181 (1993).
20. J.C. Berridge, J. Chromatogr., 485, 3 (1989).
21. P.M.J. Coenegracht, A.K. Smilde, H.J. Metting and D.A. Doormos, J. Chromatogr., 485, 195 (1989).
22. Y. Hu and D.L. Massart, J. Chromatogr., 485, 311 (1989).
23. P.J. Oles, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 76, 615 (1993).
24. J. Vindevogel and P. Sandra, Anal. Chem., 63, 1530 (1991).
25. M. mulholland and J. Waterhous, Chromatographia, 25, 769 (1988).
26. P. Oles, G. Gates, S. Kensinger, J. Patchell, D. Schumacher, T. Shower and A. Silcox, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 73, 724 (1991).
27. P.Oles and A. Yankovich, LC-GC, 7, 579 (1989).
28. K.R. Ranjit, "A primer on the Taguchi method", Van Nostrand Reinhold, USA, (1990).

ORTHOGONAL ARRAY DESIGN FOR THE OPTIMIZATION OF REDUCTION of U(VI) TO U(IV)

*M.R. Rezvanianzadeh, M. Firooz zareh, A.R. Khanchi, M. Ghannadi Maragheh,
Jaber Ibn Hayan Lab, AEOI, P.O. Box 14155-4494, Tehran-Iran
Y. Yamini, Corresponding author, P.O. Box 14155-4838*

Abstract

The reduction of U(VI) to U(IV) is of great importance in nuclear and radioanalytical process. Presence of nitrate ions interfere in the reduction process and oxidizes U(IV) to U(VI).

In this work it has been tried to minimize the inhibiting effect of nitrate ions by using orthogonal array design to optimize the parameters that affect the reduction of U(VI) to U(IV). The effects of temperature, acid concentration, amount of zinc and reaction time were studied first by three-level orthogonal array design with an $OA_9(3^4)$ matrix without considering the interaction between the parameters.

Exact levels of the parameters were then chosen and experiments were carried out by designing a two level orthogonal array with an $OA_8(2^7)$ matrix and the interaction effects were taken into consideration.

Finally, the optimum conditions for the reduction of U(VI) to U(IV) were proposed.