

بررسی میزان استخراج اورانیم از محلول‌های آبی توسط غشای مایع امولسیون‌ی در حالت پیوسته و ناپیوسته

پریسا ظاهری^{۱*}، بابک اعرابی اردهالی^۲

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران
۲. آزمایشگاه فرایندهای جداسازی و نانو تکنولوژی، پردیس فنی فومن، دانشکده فنی، دانشگاه تهران- ایران

چکیده:

در پژوهش حاضر، یک سامانه غشای مایع امولسیون‌ی حاوی ۲- تنویل‌تری‌فلوئورواستون (TTA) بعنوان استخراج‌گر، اسپن ۸۰ به‌عنوان سورفکتانت و محلول هیدروکلریک اسید به‌عنوان فاز درونی برای استخراج اورانیم از محلول‌های آبی رقیق به کار گرفته شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که بیش‌ترین میزان استخراج اورانیم در حالت ناپیوسته در غلظت ۰/۰۰۲۵ مول بر لیتر ۲- تنویل‌تری‌فلوئورواستون، pH ۵، ۲ درصد وزنی سورفکتانت اسپن ۸۰، سرعت همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه، نسبت عملیاتی (نسبت حجمی امولسیون به خوراک) ۱:۱۰ و نسبت حجمی فاز درونی به فاز غشا معادل ۱ به‌دست می‌آید. از شرایط عملیاتی بهینه به‌دست آمده در حالت ناپیوسته برای استخراج پیوسته اورانیم در یک دستگاه میکسر ستلر افقی استفاده شد و نتایج حاصل از آن با سیستم استخراج حلالی در همان دستگاه مقایسه گردید. این مقایسه نشان داد که درصد استخراج اورانیم در سیستم غشای مایع امولسیون‌ی ۳۳/۹ درصد بیشتر از سیستم استخراج حلالی در شرایط آزمایشگاهی یکسان است.

کلیدواژه‌ها: غشای مایع امولسیون‌ی، استخراج اورانیم، ۲- تنویل‌تری‌فلوئورواستون، میکسر ستلر

Evaluation of uranium extraction from aqueous phases using emulsion liquid membrane in batch and continues modes

Parisa Zaheri^{1*}, Babak Arabi Ardehali²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box 11365/8486, Tehran, Iran
2. Separation Processes & Nanotechnology Lab, Faculty of Caspian, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, an emulsion liquid membrane system containing 2-Thenoyltrifluoro-acetone (TTA) as a carrier, Span 80 as a surfactant and HCl solution as an internal phase was applied for the extraction of uranium from dilute aqueous solutions. The results showed that the maximum extraction of uranium in the batch system is obtained at 0.0025 M TTA, pH 5, 2 wt.% of the Span 80, stirring speed of 300 rpm, treat ratio of 1:10 and internal to membrane phase volume ratio of 1:1. The optimized operating conditions in the batch mode were used for continuous extraction of uranium in a horizontal mixer-settler extractor and the obtained results were compared with that of solvent extraction results in the same conditions. The results showed that the extraction efficiency of uranium in the emulsion liquid system is higher than the solvent extraction system.

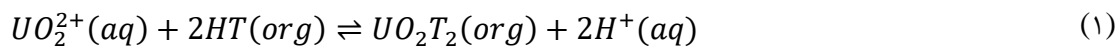
Keywords: Emulsion liquid membrane, Uranium extraction, Mixer settler, 2-Thenoyltrifluoroacetone

Email: pzaheri@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

اورانیم عنصر اصلی مورد استفاده در راکتورهای هسته‌ای به عنوان سوخت است که باعث می‌شود از نظر استراتژیک بسیار ارزشمند باشد. همچنین به دلیل نیمه عمر طولانی و ملاحظات زیست محیطی ضروری است که اورانیم از پساب‌های صنعتی تأسیسات هسته‌ای حذف شود. بنابراین استخراج موثر اورانیم از پساب‌ها و همچنین محلول‌های فروشویی حاصل از کانسنگ‌های اورانیم یکی از موضوعات مورد توجه دانشمندان هسته‌ای است [۱].

روش غشای مایع به دلیل استخراج و بازیابی همزمان در یک مرحله، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی کمتر، مصرف انرژی کمتر، استفاده اقتصادی از استخراج‌کننده‌های گران‌قیمت و فاکتور جداسازی بالا همواره مورد توجه بسیاری از محققان بوده است [۲]. از میان انواع روش‌های غشای مایع، غشای مایع امولسیون به دلیل سطح انتقال جرم زیاد و در نتیجه تسریع فرایند جداسازی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این غشای مایع امولسیونی قابلیت استفاده در تجهیزات استخراج حلالی از قبیل ستون‌های استخراج را نیز دارد. بطور مثال کارایی این غشا در ستون‌های RDC و Oldshue-Rushton توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۳ و ۴]. این نوع غشا با پراکنده کردن یک فاز درونی در یک فاز آلی (فاز غشا) برای تشکیل امولسیون ساخته می‌شود. انتخاب نوع استخراج‌گر در این غشا تاثیر زیادی بر میزان استخراج دارد. چندین نوع استخراج‌گر توسط محققان برای بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به استخراج اورانیم توسط TOPO، D2EHPA، TBP، Alamine336 و Aliquat336 اشاره کرد [۵ تا ۷]. همچنین ظاهری و همکاران^۱ از استخراج‌گر TTA برای استخراج اورانیم توسط غشای مایع امولسیونی استفاده کردند و نشان دادند در حضور ۰/۰۲ مول بر لیتر TTA، استخراج کامل اورانیم در عرض یک دقیقه انجام می‌شود [۸]. دی و همکاران^۲ با مطالعه استخراج تعادلی اورانیم توسط TTA نشان دادند که واکنش استخراج بصورت زیر می‌باشد [۹]:



همچنین این واکنش استخراج و بازیابی اورانیم در سیستم غشای مایع امولسیونی را کنترل می‌کند. در این کار تحقیقاتی استخراج اورانیم از محلول آبی توسط استخراج‌گر ۲- تنویل‌تری‌فلوئورواستون (TTA) انجام شد و اثر عواملی از قبیل غلظت سورفکتانت، سرعت همزن، نسبت عملیاتی و نسبت حجمی فاز درونی به فاز غشا بر میزان استخراج مورد بررسی قرار گرفت. از شرایط آزمایشگاهی بهینه برای استخراج اورانیم در یک دستگاه میکسر ستلر افقی استفاده شده است.

۲. مواد و معرفیها

آب مقطر به عنوان حلال فاز آبی در ساخت امولسیون و تهیه خوراک استفاده شد. کروزن صنعتی به عنوان حلال فاز غشا در ساخت امولسیون، از بازار داخلی تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. سورفکتانت سوربیتان مونوآلثات یا اسپن ۸۰ از طرف جهاد دانشگاهی دانشکده فنی دانشگاه تهران تأمین شد. حامل استفاده شده در فاز غشا با نام ۲- تنویل‌تری‌فلوئورواستون (TTA) با فرمول شیمیایی $C_8H_5F_3O_2S$ ، هیدروکلریک اسید ۳۲ درصد به عنوان عامل بازیابی‌کننده در فاز درونی، استیک اسید و سدیم هیدروکسید برای تهیه بافر و همچنین نمک نیترات اورانیل $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ برای تهیه خوراک از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. برای افزایش پایداری امولسیون از پایدار کننده پلی ایزوبوتیلن (PIB) تهیه شده از شرکت آلدریج استفاده شد.

¹ Zaheri et al.

² Day et al.

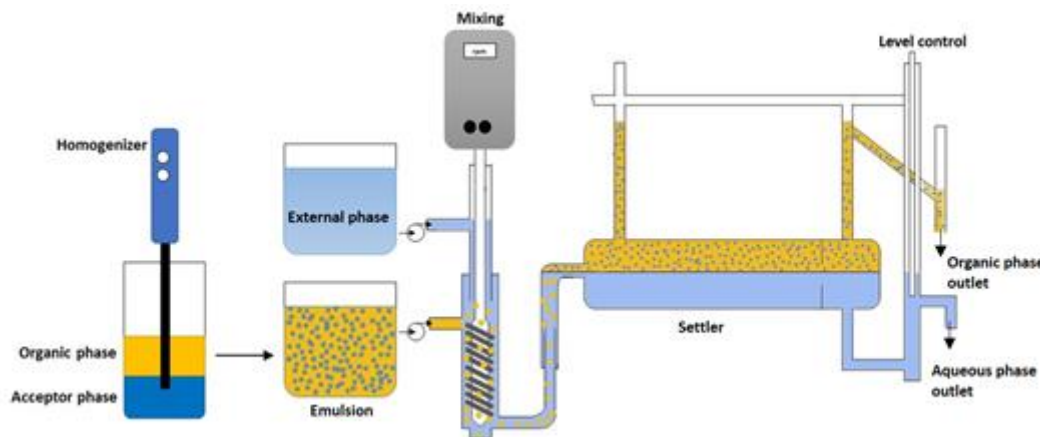
۳. روش کار

برای ساخت امولسیون، ابتدا دو فاز آلی و آبی به صورت جداگانه با مشخصات مورد نیاز آماده‌سازی شدند. سپس برای همگن‌سازی و تشکیل امولسیون، فاز آبی با نسبت حجمی مشخص به تدریج به فاز آلی اضافه شده و توسط همگن‌ساز ULTRA-TURRAX IKA T18 ساخت آلمان با دور ۱۱۰۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شدند تا یک امولسیون شیری رنگ حاصل شود.

در این پژوهش میزان استخراج غشای مایع امولسیونی از ۱۰۰ cc محلول آبی نیترات اورانیل با غلظت ۲۵ ppm اورانیم بررسی شده است. پس از آماده شدن امولسیون و خوراک، این دو فاز با نسبت حجمی مشخص در یک بشر در تماس با یکدیگر قرار داده شده و توسط همزن با دور ۳۰۰ rpm مخلوط شدند تا جداسازی صورت گیرد. پس از گذشت ۵ دقیقه از اختلاط دو فاز، همزن خاموش شده و محتویات بشر به قیف جداکننده منتقل شد تا دو فاز امولسیون و خوراک از هم جدا شوند. سپس برای تعیین میزان استخراج اورانیم توسط رابطه زیر، از محلول آبی داخل قیف جداکننده برای آنالیز ICP نمونه‌گیری شد.

$$Ex (\%) = \frac{C_t - C_0}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن‌ها C_t و C_0 به ترتیب غلظت اورانیم فاز خوراک در آغاز و پایان فرایند می‌باشد. به منظور بررسی عملکرد غشای مایع امولسیونی در فرایند استخراج پیوسته از دستگاه میکسر ستلر افقی (شکل ۱) استفاده شد. در این آزمایش‌ها به جای نسبت عملیاتی، نسبت دبی حجمی امولسیون و خوراک برابر با ۱:۱۰ در نظر گرفته شد و خوراک با دبی ۱۰۰ و امولسیون با دبی ۱۰ میلی لیتر در دقیقه وارد سیستم شدند. با تعریف زمان صفر از لحظه ورود امولسیون به سیستم، در طول آزمایش از خروجی فاز آبی ستلر نمونه‌گیری شد تا میزان استخراج اورانیم به دست آید. نمونه‌گیری‌ها با فاصله‌های زمانی ۵ دقیقه انجام شدند و آزمایش تا زمان ۳۰ دقیقه ادامه یافت.

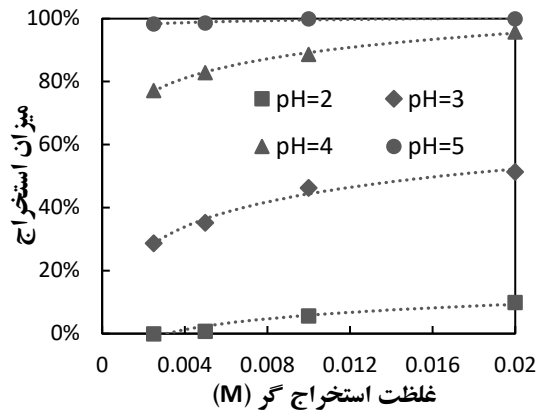


شکل ۱. شماتیک دستگاه میکسر ستلر

۳. نتایج و بحث

۳.۱ اثر غلظت استخراج‌گر و pH مناسب خوراک

برای تعیین غلظت مناسب استخراج‌گر TTA و pH مناسب فاز خوراک برای فرایند استخراج، اثر این دو پارامتر مطابق با شکل ۲ بررسی شد. همانطور که دیده می‌شود در مقادیر pH پایین (طبق معادله واکنش ۱)، یون‌های هیدروژن به شدت مانع از تشکیل کمپلکس یون‌های اورانیل با TTA شده و در نتیجه میزان استخراج کاهش می‌یابد. همچنین در مقدار pH برابر با ۵، با استفاده از ۰/۰۰۲۵ مول بر لیتر ماده استخراج‌گر، میزان استخراج ۹۸/۳ درصد است که با در نظر گرفتن یک فرایند کم‌هزینه انتخاب خوبی به نظر می‌رسد.



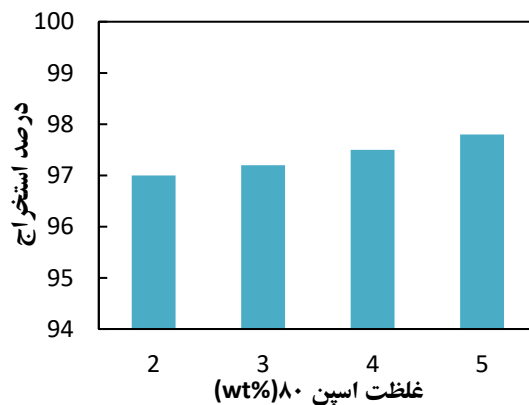
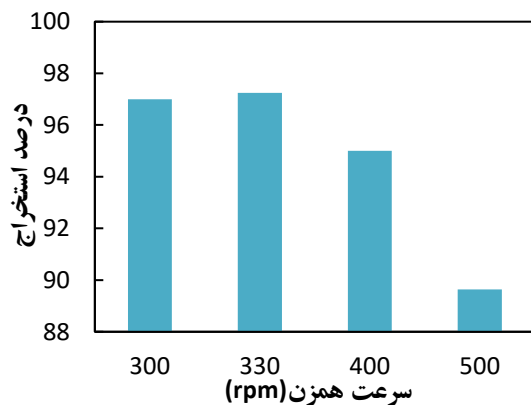
شکل ۲. اثر غلظت استخراج گر و pH بر میزان استخراج اورانیم

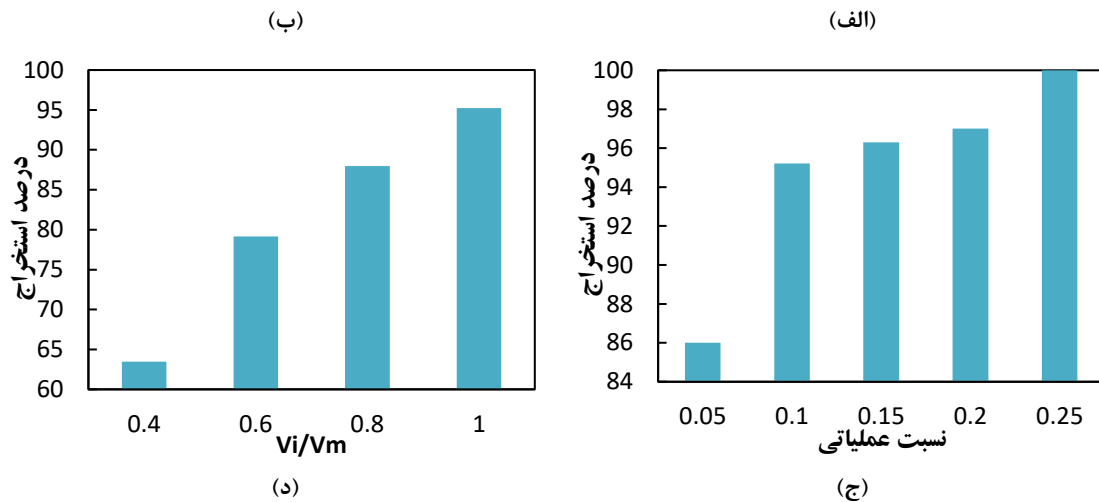
۲.۳ اثر غلظت سورفکتانت، سرعت همزن، نسبت عملیاتی و نسبت حجمی فاز درونی به غشا در شکل (۳-الف) میزان استخراج اورانیم در غلظت‌های مختلف سورفکتانت اسپین ۸۰ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود غلظت سورفکتانت تأثیر چندانی بر میزان استخراج اورانیم ندارد و در همه‌ی غلظت‌ها میزان استخراج بالای ۹۷ درصد است. در غلظت‌های بیش‌تر سورفکتانت، میزان استخراج اندکی افزایش یافته و به مقدار ۹۹/۲ درصد رسیده است. زیرا با افزایش غلظت سورفکتانت، کشش بین سطحی امولسیون و فاز خارجی کاهش می‌یابد که باعث کاهش اندازه گلبول‌های امولسیون و در نتیجه افزایش سطح انتقال جرم می‌شود [۱۰].

تأثیر سرعت همزن بر میزان استخراج اورانیم در شکل (۳-ب) نشان می‌دهد که با بالا رفتن سرعت همزن، میزان استخراج در ابتدا اندکی افزایش یافته و پس از آن در سرعت‌های بالاتر کاهش می‌یابد. با افزایش سرعت همزن اندازه‌ی قطره‌ها کاهش یافته که باعث فراهم شدن سطح بیش‌تری برای انتقال جرم می‌شود و در نتیجه میزان استخراج افزایش می‌یابد [۱۱]. با ادامه‌ی افزایش سرعت همزن، میزان شکست امولسیون افزایش یافته در نتیجه میزان استخراج کم‌تر می‌شود.

میزان استخراج اورانیم در نسبت‌های عملیاتی ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ در شکل (۳-ج) گزارش شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، با افزایش نسبت عملیاتی، میزان استخراج گر موجود و همچنین سطح تماس با فاز خارجی زیاد شده و باعث افزایش نرخ استخراج می‌شود.

همان‌طور که در شکل (۳-د) مشاهده می‌شود، با افزایش میزان فاز درونی موجود در امولسیون، میزان جداسازی افزایش می‌یابد. این امر ناشی از نازک‌تر شدن ضخامت لایه‌ی غشا و در نتیجه کوتاه شدن مسیر نفوذ کمپلکس می‌باشد. در این سیستم، گرانروی فاز غشا به سبب حضور پایدارکننده PIB بالا است. در نتیجه با افزایش ضخامت این لایه، شار انتقال جرم کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش میزان فاز درونی در امولسیون، ظرفیت گلبول‌ها برای بازیابی اورانیم افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه بازده استخراج بالا می‌رود [۱۲].

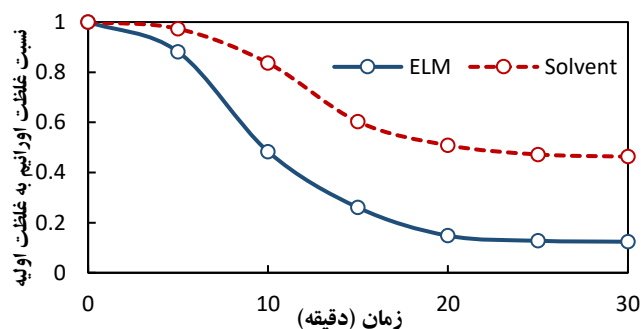




شکل ۳. اثر پارامترهای الف- غلظت سورفکتانت، ب-سرعت همزن، ج-نسبت عملیاتی و د- نسبت حجمی فاز درونی به غشا بر میزان استخراج اورانیم

۳.۳ عملکرد امولسیون در سیستم استخراج پیوسته

در شرایط بهینه بدست آمده از آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته، عملکرد غشای مایع امولسیونی در یک دستگاه میکسر ستلر افقی یک مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفت و با عملکرد استخراج حلالی مقایسه شد. نتایج بدست آمده در شکل ۴ نشان می‌دهد بعد از گذشت مدت زمان ۳۰ دقیقه، که شرایط در خروجی دستگاه میکسر ستلر پایدار می‌شود، مقدار C_1/C_0 برای غشای مایع امولسیونی برابر با ۰/۱۲۳۷ و برای استخراج حلالی برابر با ۰/۴۶۳۱ می‌شود. محاسبات انجام شده توسط رابطه ۲ نشان می‌دهد که درصد استخراج توسط سیستم غشای مایع امولسیونی ۳۳/۹۱ درصد بیشتر می‌باشد و در مقایسه با سیستم استخراج حلالی عملکرد بهتری داشته است.



شکل ۴. تغییرات غلظت اورانیم در خروجی دستگاه میکسر ستلر برای سیستم‌های غشای مایع امولسیونی و استخراج حلالی

۴. نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی استخراج اورانیم از محلول‌های آبی توسط غشای مایع امولسیونی مطالعه شد و اثر عوامل موثر بر میزان کارایی آن بررسی شد. کارکرد بهینه این سیستم در غلظت TTA برابر با ۰/۰۲۵ مولار، pH ۵، غلظت ۲ درصد وزنی سورفکتانت اسپن ۸۰، سرعت همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه، نسبت عملیاتی ۱:۱۰ و نسبت حجمی فاز درونی به غشا معادل با ۱ بدست آمد. در این شرایط ۹۵/۲ درصد از اورانیم استخراج شد. با اعمال شرایط بهینه بدست آمده در حالت ناپیوسته، عملکرد سیستم غشای مایع امولسیونی در یک دستگاه میکسر ستلر افقی نیز بررسی و با سیستم استخراج حلالی مقایسه گردید. نتایج بدست آمده نشان دادند که بازده غشای مایع امولسیونی ۳۳/۹ درصد بیشتر از استخراج حلالی بوده است که نشان دهنده کارآمد بودن سیستم غشای مایع امولسیونی در سیستم‌های پیوسته می‌باشد.

۶. مراجع

1. S. Abdi, M. Nasiri, A. Mesbahi, M. H. Khani, Investigation of Uranium (VI) Adsorption by Polypyrrole, *J. Hazard. Mater.* 332 (2017) 132-139.
2. P. Zaheri, H. Abolghasemi, T. Mohammadi, and M. G. Maraghe, Dysprosium pertraction through facilitated supported liquid membrane using D2EHPA as carrier, *Chem. Pap.* 69 (2015) 279-290.
3. L. Zeng, Y. Zhang, Q. Liu, L. Yang, J. Xiao, X. Liu, *et al.*, Determination of mass transfer coefficient for continuous removal of cadmium by emulsion liquid membrane in a modified rotating disc contactor, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 452-462.
4. S. C. Lee and H. C. Kim, Batch and continuous separation of acetic acid from succinic acid in a feed solution with high concentrations of carboxylic acids by emulsion liquid membranes, *J. Mem. Sci.* 367 (2011) 190-196.
5. P. S. Kulkarni, Recovery of uranium(VI) from acidic wastes using tri-n-octylphosphine oxide and sodium carbonate based liquid membranes, *Chem. Eng. J.* 92 (2003) 209-214.
6. P. S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, and S. K. Ghosh, Liquid Membrane Process for the Selective Recovery of Uranium from Industrial Leach Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3118-3125.
7. M. S. El Sayed, Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process, *Hydrometallurgy*, 68 (2003) 51-56.
8. P. Zaheri and R. Davarkhah, Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4064-4068.
9. R. A. Day and R. M. Powers, Extraction of Uranyl Ion from Some Aqueous Salt Solutions with 2-Thenoyltrifluoroacetone, *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1954) 3895-3897.
10. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, New York: Van Nostrand Reinhold (1992).
11. V. Kislik, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, first ed., the Netherlands, Elsevier, (2010).
12. Y. Park, A. H. P. Skelland, L. J. Forney, and J.-H. Kim, Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process, *Water Res.* 40 (2006) 1763-1772.