



مقایسه عریان سازی اورانیوم از آلومین ۳۳۶ بارگذاری شده بوسیله محلول سنتزی با دو عریان ساز اسیدی

سیده لیلا میرمحمدی، محمد حسن ملاح*، رضوان ترکمان، سید جابر صفدری

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای،

صندوق پستی: ۱۳۹۹-۱۴۱۵۵

چکیده:

هدف از این مقاله مقایسه فرایند عریان سازی اورانیوم [U(VI)] از آلومین ۳۳۶ بارگذاری شده توسط محلول سنتزی (فاز آلی سنتزی) توسط دو عریان ساز اسید پرکلریدریک و اسید نیتریک می‌باشد. بدین منظور دو پارامتر غلظت در محدوده ۰/۵ تا ۴ مولار و نسبت فاز آلی به آبی (O/A) از ۰/۵ تا ۳ بررسی شده است. برای بررسی این پارامترها از طرح عاملی CCD تحت روش رویه پاسخ (RSM) استفاده شده است. شرایط بهینه بدست آمده با معیار مصرف عریان ساز کمتر و راندمان بالاتر به ترتیب اسید نیتریک ۱ مولار با نسبت فاز ۱/۷ و اسید پرکلریدریک ۱ مولار با نسبت فاز ۲/۵۶ می‌باشد. در شرایط بهینه راندمان عریان سازی اسید نیتریک ۵۲/۳۲٪ و اسید پرکلریدریک ۶۰/۴۱٪ بدست آمد.

کلمات کلیدی: عریان سازی، اورانیوم U(VI)، روش رویه پاسخ، اسید نیتریک، اسید پرکلریدریک.

مقدمه:

پس از مرحله استخراج اورانیوم در حلقه "کانه آرایی و تولید کیک زرد"، اورانیوم بوسیله فرایند عریان سازی با یک محلول بازی، خنثی یا اسیدی مناسب از فاز آلی وارد فاز آبی می‌شود [۱]. انتخاب پارامترهای مهم و بهینه برای راندمان عریان سازی بالاتر، مصرف کمتر عامل عریان ساز و بازیافت بهتر فاز آلی به منظور اقتصادی نمودن فرایند از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این کار پژوهشی اثر پارامترهای موثر شامل غلظت و نسبت فاز عریان سازهای اسید نیتریک و اسید پرکلریدریک جهت عریان سازی اورانیوم از آلومین باردار شده از محلول سنتزی مورد بررسی قرار گرفته است، و سپس برای صحت سنجی عریان سازی روی فاز آلی باردار شده از استخراج محلول لیچ لیکور بندرعباس انجام گردید. موثرترین استخراج کننده اورانیوم از محلول‌های حاوی اسید سولفوریک آلومین ۳۳۶ رقیق شده در کروزن می‌باشد. در تحقیقات مختلف عمل عریان سازی از چنین استخراج کننده‌ای توسط عامل‌های مختلفی از قبیل اسید کلریدریک (HCl)، اسید سولفوریک (H₂SO₄)، آب اکسیژنه (H₂O₂)، آمونیاک (NH₃)، کربنات آمونیوم ((NH₄)₂CO₃)، کلرید آمونیوم (NH₄Cl)، اسید نیتریک (HNO₃) انجام شده است [۱۱-۲]. در سال‌های اخیر با رشد سریع هزینه



های آزمایش، انجام بهینه سازی با کمترین تعداد آزمایش، مسئله ای بسیار اساسی است. بنابر این در این پژوهش از روش رویه پاسخ^۱ برای بدست آوردن شرایط بهینه استفاده می‌گردد. روش رویه پاسخ قادر است تمام پارامترهای مورد نظر را همزمان مورد بررسی قرار دهد و اثر برهمکنش تمام پارامترها را نشان دهد. در این روش کمترین و بیشترین میزان هر عامل بترتیب با $-\alpha$ و $+\alpha$ نشان داده شده و مقادیر میانی با -1 ، 0 و $+1$ مشخص می‌گردند. CCD یک طرح کاربردی درجه دو در مدل رویه پاسخ می‌باشد [۱۷-۱۲].

روش کار :

فاز آبی مورد استفاده اسید نیتریک 60% و اسید پرکلریدریک و ایزودکانول بعنوان اصلاح کننده فاز آلی خریداری شده از کمپانی مرک می‌باشند. کروزن بعنوان رقیق کننده فاز آلی تولید شده در پالایشگاه تهران است. فاز آلی سنتزی و واقعی با غلظت 0/1 مولار آلومین ۳۳۶ (خریداری شده از کمپانی Henkle Ind) از تماس با محلول سولفات 0/۲۲ مولار سنتزی و لیچ لیکور بندر عباس به ترتیب حاوی حدود ۲۸۰ و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم قرار می‌گیرد. در ضمن فاز آلی سنتزی بدست آمده از استخراج محلول سنتزی تنها حاوی ۲۷۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم می‌باشد، در صورتی که فاز آلی واقعی که با محلول لیچ لیکور بندر عباس در تماس قرار گرفته است، علاوه بر حدود ۲۳۵ میلی گرم بر لیتر اورانیوم، حاوی حدود ۷۰ میلی گرم بر لیتر آهن نیز می‌باشد. برای اندازه‌گیری غلظت اورانیوم از فاز آبی از دستگاه طیفسنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی ICP-AES موجود در آزمایشگاه آنالیز استفاده شد.

برای تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از طرح عاملی از نرم افزار 7 Design-Expert استفاده شده است. برای این عریان‌سازها با دو پارامتر غلظت و نسبت فاز آلی، ۱۳ آزمایش با ۵ نقطه مرکزی طراحی شد. سطوح استفاده شده برای هر عامل با این عریان‌سازها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: عامل‌ها و سطوح استفاده شده در طرح عاملی مربوط به اسید نیتریک و اسید پرکلریدریک

سطح					واحد	پارامترها
(+α)	(+1)	(0)	(-1)	(-α)		
۴	۳/۴۹	۲/۲۵	۱	۰/۵	mol/L	A : غلظت
۳	۲/۶۳	۱/۷۵	۰/۸۷	۰/۵	-	B : نسبت فاز آلی به آبی

آنالیز^۲ (ANOVA) محقق را قادر می‌سازد تا انطباق مدل را با نتایج آماری بدست آمده ارزیابی کند و همچنین برای نشان دادن برهمکنش و اثر پارامترها بر روی راندمان عریان‌سازی می‌باشد. تایید انطباق مدل چند

¹ Response Surface Methodology (RSM)

² Analysis of variance



جمله‌ای با استفاده از ضریب تعیین^۱ (R^2) و مقدار صحیح^۲ آن با استفاده از F-test نشان داده شده است. خطای باقیمانده^۳، خطای خالص^۴ و عدم انطباق^۵ با استفاده از آزمایشات تکراری بدست می‌آید [۱۲].

نتایج :

آزمایشات ناپیوسته توسط آلومین ۳۳۶ بارگذاری شده سنتزی و محلول‌های عریان ساز انجام شده است. فاز آلی باردار با محلول‌های عریان‌ساز ۰/۵ تا ۴ مولار و نسبت فازی از ۰/۵ تا ۳ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت در تماس قرار داده شد. جدول ۲ حدود آزمایشات و پاسخ آنها را برای این عریان‌سازها نشان می‌دهد.

جدول ۲: نتایج طرح عاملی عریان‌سازی اورانیوم با محلول اسید نیتریک و اسید پرکلریدریک

ردیف	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	
(mol/L) غلظت	۳/۴۹	۲/۲۵	۴/۰۰	۲/۲۵	۱/۰۰	۰/۵۰	۳/۴۹	۲/۲۵	۲/۲۵	۲/۲۵	۲/۲۵	۲/۲۵	۱/۰۰	
(O/A)	۲/۶۳	۳/۰۰	۱/۷۵	۱/۷۵	۰/۸۷	۱/۷۵	۰/۸۷	۱/۷۵	۱/۷۵	۱/۷۵	۰/۵۰	۱/۷۵	۲/۶۳	
S% ^۶	HNO ₃	۳۱/۵۵	۲۳/۸۱	۳۵/۲۴	۴۱/۵۰	۶۱/۲۱	۵۸/۵۷	۵۳/۱۱	۴۲/۸۵	۳۶/۵۳	۴۶/۴۷	۶۶/۲۱	۴۳/۶۴	۴۲/۰۷
	HClO ₄	۵۴/۱۰	۶۵/۲۱	۶۲/۱۳	۵۳/۱۱	۵۵/۰۸	۵۳/۲۱	۶۹/۳۴	۵۴/۱۲	۵۳/۶۰	۵۳/۴۲	۷۵/۰۰	۵۲/۱۱	۶۳/۱۲

مطابق با مطالب ذکر شده به کمک این نرم افزار اثرات اصلی و برهمکنش بین عامل‌ها تعیین می‌شود. مدل عمومی کد گذاری شده برای طرح عاملی کامل برای اسید نیتریک S₁ و اسید پرکلریدریک S₂ بصورت زیر می‌باشد:

$$(S_1\%) = 0.42 - 0.065A - 0.13B - 0.006AB + 0.026A^2 + 0.017B^2 \quad (۱)$$

$$(\%S_2)^{-0.67} = 1.51 - 0.035A + 0.034B + 0.09AB - 0.11B^2 \quad (۲)$$

که A غلظت اولیه عریان‌ساز و B نسبت فازی می‌باشد. شکل ۱ (a,b) مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده درصد عریان‌سازی اورانیوم را به ترتیب برای اسید نیتریک و اسید پرکلریدریک توسط معادلات (۱) و (۲) نشان می‌دهد. مربع R^2 ۰/۹۲^۷ و ۰/۹۱ به ترتیب برای اسید نیتریک و اسید پرکلریدریک می‌باشند، که این R^2 به دلیل نزدیکی به یک، نشان‌دهنده انطباق خوب مدل با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشند.

¹ Coefficient of Determination

² Integral Significance

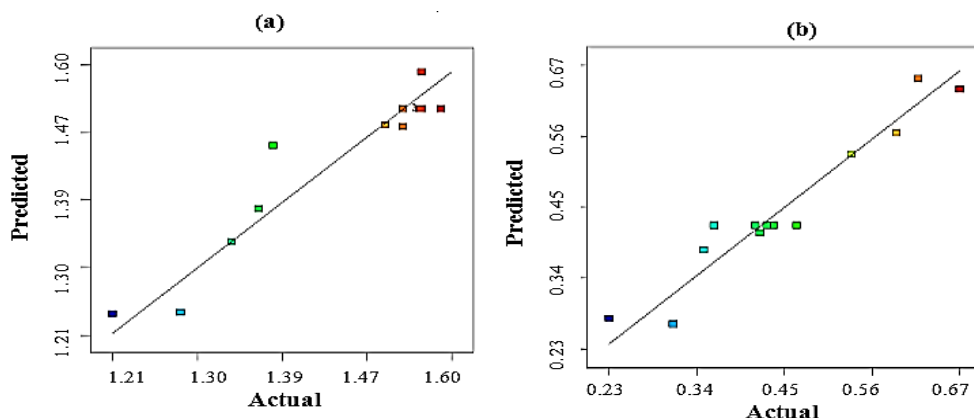
³ Residual Error

⁴ Pure Error

⁵ Lack-of-fit

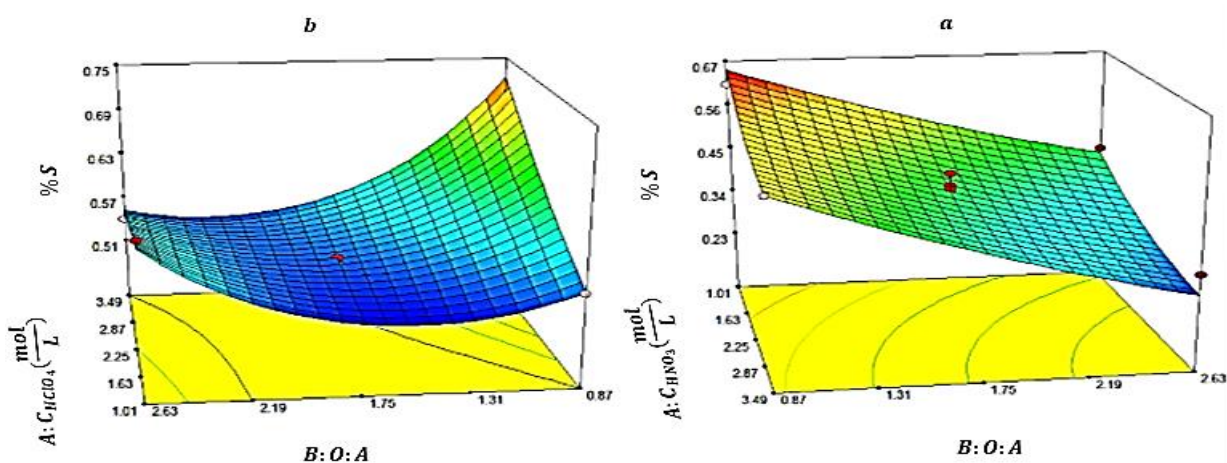
^۶ راندمان عریان‌سازی

⁷ Predicted R^2



شکل ۱: مقادیر واقعی و پیش بینی شده درصد عریان سازی اورانیوم با محلول‌های اسید نیتریک (a) و اسید پرکلریدریک (b)

حضور برهمکنش به این معناست که عامل‌ها می‌توانند بطور همزمان با هم روی پاسخ اثر بگذارند. مطابق شکل ۲ (a) در عریان سازی اورانیوم با محلول اسید نیتریک، هرچه غلظت و نسبت فازی کاهش یابد، افزایش راندمان عریان سازی مشاهده می‌شود. با توجه به ضرایب معادله (۱) (ضریب هم علامت A و B) مبنی بر اثر مستقیم هر دو پارامتر بر راندمان عریان سازی اورانیوم، و همچنین اثر مثبت برهمکنش این دو عامل این افزایش راندمان قابل توجیه است. بعبارتی برای بالا بردن راندمان عریان سازی اورانیوم بهتر است نسبت فازی و غلظت اسید نیتریک را کاهش داد. مطابق شکل ۲ (b) در عریان سازی اورانیوم با محلول اسید پرکلریدریک اگر تغییرات غلظت و نسبت فازی عکس هم باشند (ضریب غیر هم علامت A و B معادله (۲))، افزایش راندمان عریان سازی مشاهده می‌شود. پس در نتیجه بهتر است برای بالا بردن راندمان عریان سازی اورانیوم نسبت فازی را افزایش و غلظت اسید پرکلریدریک را کاهش داد.



شکل ۲: برهمکنش غلظت و نسبت فاز آلی به آبی بر راندمان عریان سازی اورانیوم. (a) اسید پرکلریدریک (b) اسید نیتریک



آخرین مرحله در یک طراحی آزمایش CCD پیش بینی و بهینه سازی شرایط آزمایش می‌باشد. در این پژوهش بهینه سازی پارامترها با معیار راندمان عریان سازی بالاتر و مصرف کمتر محلول عریان ساز انجام شده است. در جدول ۳ شرایط بهینه و مقایسه داده های آزمایشگاهی بدست آمده از فاز آلی بارگذاری شده با محلول واقعی و سنتزی را با داده های پیش بینی شده از طراحی آزمایش نشان داده شده است. تحت این شرایط بهینه آزمایشات روی فاز آلی واقعی که حاوی حدود ۷۰ میلی گرم بر لیتر آهن می‌باشد، انجام شده نشان داد مدل با داده های آزمایشگاهی تطبیق مناسبی دارد.

جدول ۳: مقایسه نتایج DOE با داده‌های آزمایشگاهی

درصد آهن عریان سازی شده از فاز آلی واقعی	درصد U(VI) عریان سازی شده از فاز آلی واقعی	درصد U(VI) عریان سازی شده از فاز آلی سنتزی	درصد U(VI) عریان سازی پیش بینی شده با DOE	غلظت (mol/L)	نسبت فازی (O/A)	محلول
۰/۱۶	۵۱/۱۱	۵۴/۷۱	۵۲/۳۱	۱	۱/۷	HNO ₃
۱/۶۹	۵۶/۶۲	۵۹/۰۸	۵۷/۵۳	۱	۲/۴	HClO ₄

درصد آهن مشکلات زیادی به ویژه در فرایندهای پیوسته و صنعتی ایجاد می‌کند. بنابراین ضروری است استخراج و عریان سازی آهن را کاهش داد. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که عریان سازی آهن با اسید پرکلریدریک دارای راندمان بالاتری می‌باشد. درست است که این میزان آهن بسیار کم می‌باشد اما در مقیاس صنعتی یا پیوسته این مقدار قابل توجه می‌باشد. پس بنابراین برای یک عریان سازی مناسب باید یک مرحله اضافی اسکراب آهن از فاز آلی وجود داشته باشد [۳]. همچنین در فرایند پیوسته یون کلر در فاز آلی تجمع یافته که منجر به کاهش کارایی آن می‌شود که باز مرحله ای اضافی برای بازیافت فاز آلی احتیاج می‌باشد.

بحث و نتیجه گیری :

محلول اسید نیتریک با اینکه میزان راندمان عریان سازی کمتری نسبت به اسیدپرکلریدریک دارد عریان ساز مناسب‌تری برای اورانیوم می‌باشد، زیرا خوردگی اسید نیتریک کمتر از اسید پرکلریدریک می‌باشد و ناخالصی کمتری (آهن) از فاز آلی جذب می‌کند. از طرفی یون کلر در عریان سازی با اسید نیتریک در فاز آلی تجمع می‌یابد که منجر به کاهش کارایی فاز آلی می‌شود که باز مرحله ای اضافی برای بازیافت فاز آلی احتیاج می‌باشد. از میان مدل‌های معنادار و تخمین‌های ریاضی روش رویه پاسخ یک روش بسیار مناسب برای بهینه سازی شرایط عریان سازی اورانیوم می‌باشد زیرا شرایط بهینه بهترین نتیجه را برای یک عریان سازی مناسب با صرف هزینه و زمان کمتر در مقایسه با روش‌های دیگر عریان سازی می‌دهد.



مراجع :

1. David J Crouse, 'Controlled Ph Stripping of Uranium from Amines', (Oak Ridge National Lab., Tenn., 1960).
2. DJ Crouse, and KB Brown, 'Amine Extract Processes for Uranium Recovery from Sulfate Liquors. Vol. I', (Oak Ridge National Lab., Tenn., 1955).
3. Do J Crouse, and KB Brown, *Amine Extraction Processes for Uranium Recovery from Sulfate Liquors*. Vol. 1 (Oak Ridge National Laboratory, 1956).
4. Atul Sharma, VV Tyagi, CR Chen, and D Buddhi, 'Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications', *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13 (2009), 318-45.
۵. نظری کامران و محمودی رقیه, 'جداسازی اورانیوم از محلول فروشویی آنومالی ۶ منطقه خششومی'.
6. FJ Hurst, and DJ Crouse, 'Recovery of Uranium from Amine Extractants with Ammonium Carbonate', (Oak Ridge National Lab., Tenn., 1961).
7. Jyothi Rajesh Kumar, Joon-Soo Kim, Jin-Young Lee, and Ho-Sung Yoon, 'Solvent Extraction of Uranium (VI) and Separation of Vanadium (V) from Sulfate Solutions Using Alamine 336', *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 285 (2010), 301-08.
8. Ramadevi, G., et al., Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012. 294(1): p. 13-18.
9. Zhu, Z. and C.Y. Cheng. A review of uranium solvent extraction: Its present status and future trends. in ALTA 2011 Uranium Conference, May. 2011.
10. Rydberg, J., Solvent extraction principles and practice, revised and expanded. 2004: CRC Press.
11. CA Morais, LA Gomiero, W Scassiotti Filho, and H Rangel, 'Uranium Stripping from Tertiary Amine by Sulfuric Acid Solution and Its Precipitation as Uranium Peroxide', *Minerals engineering*, 18 (2005), 1331-33.
12. Shaun M Purcell, Naomi R Wray, Jennifer L Stone, Peter M Visscher, Michael C O'Donovan, Patrick F Sullivan, Pamela Sklar, Douglas M Ruderfer, Andrew McQuillin, and Derek W Morris, 'Common Polygenic Variation Contributes to Risk of Schizophrenia and Bipolar Disorder', *Nature*, 460 (2009), 748-52.
13. Tarley, C.R.T., et al., Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchemical journal*, 2009. 92(1): p. 58-67.
14. Hadavifar, M., et al., *Fenton and photo-Fenton treatment of distillery effluent and optimization of treatment conditions with response surface methodology*. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010. 5(3): p. 454-464.
15. A Dean, and D Voss, 'Response Surface Methodology', *Design and analysis of experiments* (1999), 483-529.
16. S Demim, N Drouiche, A Aouabed, T Benayad, O Dendene-Badache, and S Semsari, 'Cadmium and Nickel: Assessment of the Physiological Effects and Heavy Metal Removal Using a Response Surface Approach by L. Gibba', *Ecological engineering*, 61 (2013), 426-35.
17. Mojtaba Hadavifar, Ali Akbar Zinatizadeh, Habibollah Younesi, and Maedeh Galehdar, 'Fenton and Photo-Fenton Treatment of Distillery Effluent and Optimization of Treatment Conditions with Response Surface Methodology', *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5 (2010), 454-64