

فروشوی اورانیوم از پسماندهای واحدهای تولیدکننده اسفنج زیر کونیوم

آژده، سحر^(۱) - هاشمی، سید محمد حسین*^(۲) - صمدفام، محمد^(۱) - فرهادی، امیر حسین^(۲)

^(۱) دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده انرژی، گروه چرخه سوخت

^(۲) شرکت سوخت راکتورهای هسته ای

چکیده:

خوراک ورودی کارخانه تولید اسفنج زیرکونیوم حاوی مقادیری اورانیوم است. پسماند کف کوره‌های کلریناسیون مناسب‌ترین پسماند از لحاظ میزان غلظت اورانیوم و همچنین کل پسماند تولیدی را دارا می‌باشد. براساس آزمایشات انجام شده، بهترین حلال فرآیند فروشویی، اسید نیتریک تعیین گردید. پس از انجام آزمایشات طراحی شده با روش تاگوچی در نرم افزار مینی تب، بهترین شرایط از لحاظ بازدهی برای فرآیند فروشویی در نسبت مایع به جامد: ۲۰، غلظت اسید: ۴ مولار، دمای واکنش ۶۰ درجه سانتیگراد و زمان همزدن ۴ ساعت تعیین گردید که در این شرایط میزان بازده استخراج اورانیوم به ۹۵ درصد رسید.

کلمات کلیدی: مدیریت پسماند، بازیابی اورانیوم، فروشویی، تاگوچی

مقدمه :

نگاه به منابع جایگزین ثانویه برای تولید مواد هسته ای امری ضروری است. خوراک ورودی کارخانه تولید اسفنج زیرکونیوم خاک زیرکن می‌باشد که به طور میانگین حاوی ۲۰۰ ppm عنصر اورانیوم است. با توجه به میزان اورانیوم موجود در محصول اسفنج زیرکونیوم که حدود ۳ ppm بوده انتظار می‌رود که مابقی اورانیوم در واحدهای مختلف به صورت پسماند مایع و جامد خارج گردد [۲] که پس از بررسی کامل پسماندهای واحدهای مختلف تولید اسفنج زیرکونیوم، بیشترین مقدار اورانیوم در پسماندهای کف کوره‌های واحد کلریناسیون اولیه یافت گردید. میزان اورانیوم در این پسماندهای جامد بین ۷۰۰-۵۰۰ ppm می‌باشد. که این پسماندها هم از لحاظ میزان غلظت اورانیوم و هم از لحاظ تناژ تولیدی سالیانه از اهمیت بالاتری برخوردار است. به نظر می‌رسد که بازیافت اورانیوم از این پسماندها نه تنها دارای صرفه اقتصادی بوده بلکه در راستای اهداف زیست محیطی نیز موثر واقع می‌شود. در زمینه بازیابی اورانیوم از پسماندهای واحدهای مختلف تولید اسفنج زیرکونیوم به صورت مستقیم پژوهشی منتشر نشده است. اما با توجه به این که پسماند کف کوره‌های واحد کلریناسیون اولیه به صورت جامد می‌باشد، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه بازیابی و استخراج اورانیوم در ماتریس‌های مختلف انجام گرفته است. به عنوان مثال می‌توان به پژوهش گادجا و همکاران [۲] در سال ۲۰۱۵ اشاره کرد. در این پژوهش غلظت اورانیوم موجود در جامد مورد آزمایش ۱۳۱۶-۴ ppm بوده است و ترکیبات آن بیشتر شامل سیلیسیم اکساید می‌باشد و لیچینگ با آب، اسیدنیتریک و آمونیوم کلرید نیز انجام شد. به این نتیجه دست یافتند که هرچه میزان نسبت مایع به جامد افزایش پیدا کند بازده استخراج اورانیوم نیز



افزایش می‌یابد. لاجر و همکاران [۳] به این نتیجه رسیدند که بیشترین انحلال در غلظت‌های ۱۳ و ۱۴ مولار اسید نیتریک رخ داده است. همچنین برای بررسی اثر دما، دماهای ۰-۲۵-۵۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. در پژوهش آوارو و همکاران [۴] میزان غلظت اورانیوم ۳۵۰ ppm بوده و بقیه ترکیبات شامل سیلیکات‌های نامحلول در اسید و کربنات محلول بوده است و بیشترین بازده استخراج اورانیوم توسط اسید نیتریک ۹۰ درصد بوده است.

روش کار :

در این پژوهش، ابتدا میزان اورانیوم را در پسمان‌های تولید شده در کارخانه تولید اسفنج زیرکونیوم (ZPP) شناسایی شد. سپس بر اساس نتایج آنالیز، بهترین پسمان از نظر میزان اورانیوم تولیدی در سال و همچنین مقدار غلظت اورانیوم انتخاب گردید و در نهایت بهترین روش مناسب جهت بازیابی اورانیوم تعیین شد.

جدول ۱: تجهیزات و وسایل و دستگاه‌های آنالیز مورد استفاده

ردیف	تجهیز/وسایل/دستگاه آنالیز	ردیف	تجهیز/وسایل/دستگاه آنالیز
۱	ترازوی الکتریکی با دقت ± 0.01	۸	بوته چینی و بوته پلاتینی
۲	دستگاه گریندینگ	۹	دستگاه کراشر
۳	دستگاه همزن مغناطیسی و مگنت	۱۰	کوره تحت خلاء تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد
۴	دستگاه PH متر	۱۱	دستگاه ICP (Inductively Coupled Plasma)
۵	شیشه‌آلات مرسوم آزمایشگاهی	۱۲	دستگاه XRF (X-Ray Fluorescence)
۶	دماسنج مغناطیسی	۱۳	دستگاه XRD (X-Ray Diffraction)
۷	کاغذ فیلتر معمولی و ash less	۱۴	دستگاه PSA (Particle Size Analyzer)

جدول ۲: آنالیز ICP پسماند جامد مورد نظر

Hf	U	Zr	Si	Fe	Ca
٪۰/۵۸	۶۳۰ ppm	٪۲۰/۴	٪۲۵	۰/۳۲٪	٪۰/۴۴

جدول ۳: آنالیز XRF پسماند جامد مورد نظر

SiO ₂	P ₂ O ₅	ZrO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
٪۱۵	٪۰/۲	٪۳۶/۹	٪۷/۷	٪۰/۶	٪۲/۱	٪۰/۲
Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	HfO ₂	Cl	Y ₂ O ₃	Na ₂ O
٪۳/۲	٪۰/۸	٪۰/۳	٪۰/۸	٪۳۰	٪۱/۷	٪۰/۲

جدول ۴: آنالیز PSA پسماند جامد مورد نظر



اندازه ذرات	مقدار (μm)
Mode	257/8
Median	225/9
Arithmetic Mean	244/7

انجام آزمایش‌های مربوط به لیچینگ با حلال‌های مختلف:

جهت یافتن بهترین حلال برای لیچینگ اورانیوم، آزمایش‌های لیچینگ با حلال‌های اسیدی و قلیایی و آب انجام شد. اسیدهای مورد استفاده: سولفوریک اسید (۱۸ و ۹ مولار)، نیتریک اسید (۱۴ و ۷ مولار)، هیدروکلریدریک اسید (۱۲ و ۶ مولار)، تیزاب سلطانی (۳ حجم اسید کلریدریک، ۱ حجم اسید نیتریک و ۵۰٪ رقیق)، مخلوط آمونیوم سولفات و اسیدسولفوریک می‌باشد. حلال‌های قلیایی مورد استفاده: مخلوط ۸٪ (درصد جرمی) سدیم هیدروکسید و ۱۸٪ سدیم کربنات، سدیم هیدروکسید ۱۰٪ جرمی، سدیم کربنات ۱۰٪ جرمی، آمونیوم بی‌کربنات ۱۰٪ جرمی، پتاسیم کربنات ۱۰٪ جرمی، مخلوط سدیم کربنات با سدیم بی‌کربنات ۱۰٪ جرمی می‌باشد. لیچینگ آب در دمای محیط و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام گردید. شرایط آزمایش‌های اولیه لیچینگ به صورت، دمای واکنش: دمای محیط، دورهمزن: ۶۲۵rpm، میزان پسماند جامد: ۵ گرم، زمان همزدن: ۲ ساعت انتخاب شد. میزان حلال ۱۵۰ سی‌سی از هر حلال در نظر گرفته شد.

انتخاب بهترین حلال فرآیند لیچینگ:

از میان حلال اسیدی، اسید نیتریک با غلظت متوسط و از میان حلال‌های قلیایی، آمونیوم بی‌کربنات ۱۰٪ جرمی انتخاب گردید و به منظور انتخاب یکی از این دو حلال، دو آزمایش لیچینگ با شرایط یکسان انجام شد که شرایط آزمایش همانند قبل بود. براساس نتایج بدست آمده اسید نیتریک با غلظت متوسط بهترین بازده جهت استخراج اورانیوم را داشته و به عنوان حلال مورد نظر تعیین گردید.

انجام طراحی آزمایش جهت یافتن شرایط بهینه لیچینگ:

بر اساس مطالعات صورت گرفته، مهمترین پارامترهایی که بر روی فرآیند لیچینگ موثر می‌باشند و سطوح ارائه شده در نرم‌افزار مینی‌تپ در جدول ۶ آمده است.

جدول ۵: نتایج بازده فروشویی با حلال‌های مختلف

تیزاب سلطانی (غلیظ)	اسید کلریدریک (۱۲ مولار)	اسید نیتریک (۱۴ مولار)	اسید سولفوریک (۱۸ مولار)



بازده %	۷۱/۴۲	۶۶/۶۷	۷۱/۴۳	۶۶/۵۴
	اسید سولفوریک (۹ مولار)	اسید نیتریک (۷ مولار)	اسید کلریدریک (۶ مولار)	تیزاب سلطانی (رقیق)
بازده %	۷۱/۴۲	۷۶/۳۹	۳۹/۵۲	۳۲/۳۸
	آمونیم بی کربنات ۱۰٪	سدیم کربنات ۱۰٪	سدیم هیدروکسید ۱۰٪	مخلوط ۸٪ سدیم هیدروکسید و ۱۸٪ سدیم کربنات
بازده %	۴۷/۶۲	۳۰	۳۰/۹۵	۳۰
	آب در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد	آب در دمای محیط	مخلوط سدیم کربنات و سدیم بی کربنات ۱۰٪	پتاسیم کربنات ۱۰٪
بازده %	۶۶/۵۷	۳۳/۳۸	۳۹/۵۲	۳۷/۱۴

نتایج :

با استفاده پارامترهای ارائه شده در جدول ۶ در نرم‌افزار مینی‌تب، ۱۶ آزمایش جهت بدست آوردن بهترین شرایط فرآیند لیچینگ طراحی شد و مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آزمایشات طراحی شده به روش تاگوچی در جدول ۷ ارائه شده است. بر اساس خروجی نرم افزار مینی تب تاثیر پارامترها بر بازده استخراج به ترتیب: ۱- نسبت مایع به جامد ۲- دما ۳- غلظت ۴- زمان می‌باشد.

جدول ۶- سطوح پارامترهای فرآیند لیچینگ

ردیف	پارامتر	سطوح مورد آزمایش
۱	زمان	۶-۴-۲-۰/۵ ساعت
۲	غلظت حلال اسید نیتریک	۷-۴-۲-۰/۵ مولار
۳	نسبت فاز مایع به جامد	۱۰-۷-۴-۱ گرم بر لیتر
۴	دما	۸۰-۶۰-۴۰-۲۵ درجه سانتیگراد

علت مهم بودن پارامتر نسبت مایع به جامد به دلیل بهبود انتقال جرم می باشد. پارامتر دما بیشتر بر روی شکسته شدن پیوندهای ترکیبات و افزایش قدرت نفوذ به درون ذرات اثر می گذارد. غلظت اسید هم بر روی قدرت اکسندگی و انحلال اورانیوم و خارج کردن اورانیوم از طریق پیوندهای قوی تر موثر می باشد. بهترین شرط بهینه بدست آمده از سری آزمایشات طراحی شده به روش تاگوچی از لحاظ میزان استخراج اورانیوم به صورت: زمان فرآیند: ۴ ساعت، غلظت اسید نیتریک: ۴ مولار دمای فرآیند: ۶۰°C، نسبت مایع به جامد: ۱۰ می‌باشد.

جدول ۷: آنالیز ICP لیچینگ‌های طراحی شده مینی تب با اسید نیتریک



شماره آزمایش	زمان (ساعت)	غلظت (مولار)	دما °C	نسبت مایع به جامد	غلظت اورانیوم (ppm)	غلظت زیرکونیوم (g/l)	درصد استخراج اورانیوم
۱	۰/۵	۰/۵	۲۵	۱	۱۰۱	۷/۴	۱۶
۲	۰/۵	۲	۴۰	۴	۴۶	۲/۲	۲۹
۳	۰/۵	۴	۶۰	۷	۳۱	۱/۸	۳۴
۴	۰/۵	۷	۸۰	۱۰	۳۰	۳/۴	۴۸
۵	۲	۰	۴۰	۷	۲۹	۱	۳۲
۶	۲	۲	۲۵	۱۰	۷۳	۲/۳	۲۴
۷	۲	۴	۸۰	۱	۱۰۹	۲/۸	۱۷
۸	۲	۷	۶۰	۴	۶۷	۱۰	۴۲
۹	۴	۰	۶۰	۱۰	۲۷	۰/۸۴	۴۳
۱۰	۴	۲	۸۰	۷	۴۲	۲/۴	۴۷
۱۱	۴	۴	۲۵	۴	۵۳	۷/۱	۳۴
۱۲	۴	۷	۴۰	۱	۷۷	۲/۳	۱۲
۱۳	۶	۰	۸۰	۴	۷۰	۲/۷	۴۴
۱۴	۶	۲	۶۰	۱	۹۲	۲/۱	۱۵
۱۵	۶	۴	۴۰	۱۰	۳۱	۳/۲	۴۹
۱۶	۶	۷	۲۵	۷	۲۶	۱/۷	۲۹

شرایط بهینه بالا از طریق نمودارهای بدست آمده از نرم افزار تاگوچی بدست آمده است. جهت اطمینان بیشتر یکبار غلظت شرایط بهینه و یکبار میزان مایع به جامد آن افزایش داده شد تا بتوان اثر این تغییرات بر روی میزان بازدهی شرایط بهینه بدست آمده با استفاده از روش تاگوچی را، بررسی کرد که نتایج آن در جدول ۸ و شکل ۱ ارائه شده است.

بحث و نتیجه گیری :

با انجام موازنه جرم مشخص شد که مناسب‌ترین پسمان از لحاظ میزان غلظت و کل اورانیوم تولیدی انتهای کف کوره‌های واحد کلریناسیون می‌باشد که بیشتر اورانیوم ورودی در این پسمان تجمع یافته است. همچنین بیشترین ترکیبات پسماند مورد نظر کربن، زیرکونیوم، سیلیس و کلر بوده و غلظت اورانیوم در حد ppm می‌باشد. بهترین اسید جهت لیچینگ اورانیوم اسید نیتریک ۷ مولار انتخاب گردید. با توجه به طراحی آزمایش به روش تاگوچی مهم‌ترین پارامترهای موثر بر روی لیچینگ به ترتیب اهمیت به صورت زیر تعریف شدند:

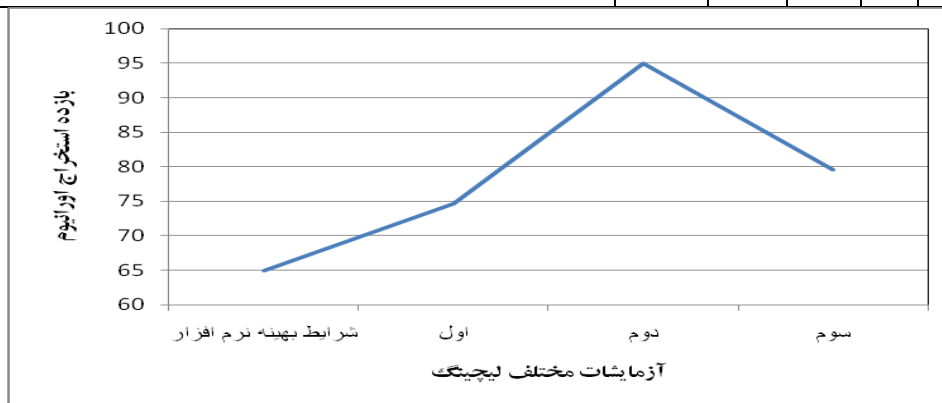
۱- نسبت مایع به جامد ۲- دما ۳- غلظت ۴- زمان



بهترین شرایط بهینه بدست آمده جهت فروشویی عبارت است از: نسبت مایع به جامد: ۲۰، غلظت اسید: ۴ مولار، دمای واکنش ۶۰ درجه سانتیگراد و زمان همزدن ۴ ساعت که در این شرایط میزان بازده استخراج اورانیوم به ۹۵ درصد رسید.

جدول ۸: آنالیز ICP عناصر در شرایط آزمایش‌های متفاوت جهت افزایش بازده لیچینگ شرایط بهینه بدست آمده از آزمایشات طراحی شده به روش تاگوچی

عناصر (mg/l)	Zr	Hf	Al	U	U بازده
حالت بهینه: (دما: ۶۰ °C، زمان: ۴ ساعت، L/S: ۱۰، غلظت اسید: ۴ مولار)	۷۴۶	۱۱	۱۴۱	۴۴	۶۵
آزمایش ۱: (دما: ۶۰ °C، زمان: ۴ ساعت، L/S: ۲۰، غلظت اسید: ۴ مولار)	۱۰۶۰	۱۰/۵	۵۳	۱۰	۷۴
آزمایش ۲: (دما: ۶۰ °C، زمان: ۴ ساعت، L/S: ۱۰، غلظت اسید: ۷ مولار)	۳۳۴۸	۷۰۵	۱۶۷	۵۰	۹۵
آزمایش ۳: (دما: ۶۰ °C، زمان: ۴ ساعت، L/S: ۲۰، غلظت اسید: ۷ مولار)	۱۶۱۰	۱۴/۷	۵۱	۱۶	۷۹



شکل ۱: بازده استخراج اورانیوم در شرایط مختلف بهینه لیچینگ

مراجع:

1. AGENCY, I.A.E., Predisposal Management of Radioactive Waste from Nuclear Power Plants and Research Reactors. IAEA Safety Standards Series. ۲۰۱۶, Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
2. Gajda, D., et al., Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic sandstones. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, ۲۰۱۵. ۳۰۳(۱): p. ۵۲۹-۵۲۱
3. Lacher, J., J. Salzman, and J. Park, Dissolving uranium in nitric acid. Industrial & Engineering Chemistry, ۱۹۶۱. ۵۳(۴): p. ۲۸
4. Avvaru, B., et al., Sono-chemical leaching of uranium. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, ۲۰۰۸. ۴۷(۱۲): p. ۲۱۱۳-۲۱۰۷