

بررسی تأثیر غلظت بر عملکرد نانوفیلتراسیون در استخراج اورانیم از محلول فروشویی

قاسمی ترک آباد، مرتضی - کشتکار، علیرضا* - صفدری، سید جابر - صحبت زاده لنبر، هژبر

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای

چکیده:

بررسی عملکرد سه غشای نانوفیلتر در تغلیظ و خالص‌سازی محلول حاصل از فروشویی زیستی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم توسط سیستم آزمایشگاهی Dead-end نشان داد که رفتار این غشاها در مقابل اثرات ناشی از تغلیظ محلول متفاوت می‌باشد. با کاهش حجم از ۱۰ تا ۸۰ درصد، شدت جریان عبوری از غشاها کاهش یافته اما رفتار غشاها از نظر تغییرات ضرایب پس‌زنی به‌نحوی بود که ضریب پس‌زنی اورانیم توسط غشای PES-2 افزایش یافته ولی در غشاهای NF-1 و NF-2 شاهد کاهش ضریب پس‌زنی با افزایش غلظت بودیم. با توجه به نتایج پس‌زنی و انتخاب-پذیری، به‌نظر می‌رسد امکان استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون در تغلیظ و خالص‌سازی محلول فروشویی وجود دارد.

کلمات کلیدی: اورانیم، محلول فروشویی، نانوفیلتراسیون، جداسازی، غشا

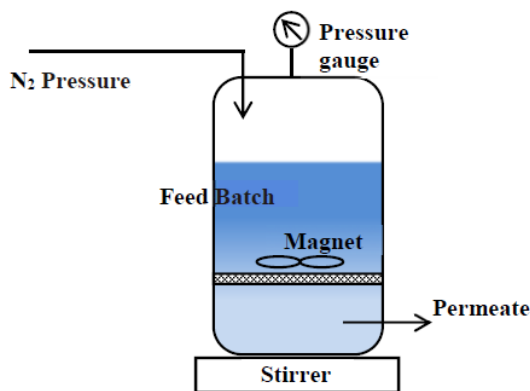
مقدمه:

از فناوری نانوفیلتراسیون می‌توان در تفکیک یونی استفاده نمود زیرا یکی از مشخصه‌های منحصر به فرد این فناوری، امکان تفکیک یون‌ها بر اساس اندازه و بار آنها می‌باشد. این موضوع یکی از مزیت‌های مهم و از دلایل رشد تجاری سریع این فناوری است [۱-۳]. اگرچه پژوهش‌های مختلفی در رابطه با استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون در حذف و بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی گزارش شده‌است، اما تاکنون در رابطه با بررسی امکان استفاده از این فرآیند در جداسازی انتخابی اورانیم از محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن، فعالیت هدف‌دار و مشخصی صورت نگرفته است. این درحالی است که اخیراً گزارش‌های در رابطه با امکان استفاده از فرآیندهای غشایی در هیدرومتالورژی و تولید فلزات از محلول فروشویی ارائه شده‌است. بنابراین در این پژوهش، به بررسی اثر تغلیظ محلول فرآیندی بر روی عملکرد روش غشایی نانوفیلتراسیون به‌منظور تغلیظ و خالص‌سازی محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم پرداخته شد.

روش کار:

یکی از بخش‌های این پروژه، طراحی و ساخت یک سیستم آزمایشگاهی غشایی می‌باشد. معمولاً محققان در بحث فرآیندهای غشایی با نیرومحرکه‌ی فشار، از دو مفهوم سیستم آزمایشگاهی Dead-end و سیستم

آزمایشگاهی جریان متقاطع استفاده نموده اند. سیستم Dead-end نسبت به جریان متقاطع دارای مزایایی چون سادگی و حجم کم محلول مورد نیاز برای آزمایش می باشد اما از این سیستم در عملیات های با مقیاس بزرگ



شکل ۱- شمایی از سیستم مورد نیاز

و صنعتی استفاده نمی شود. در این پژوهش به دلیل مشکلات کار با مواد رادیواکتیو، سیستم Dead-end ترجیح داده شد. در شکل ۱ شمایی از سیستم مورد نیاز آورده شده است. مدول غشایی ساخته شده، دارای حجم ۰/۵ l بوده که در هر آزمایش ۲۵۰ ml محلول داخل آن ریخته و جهت جلوگیری از پدیده ی پلاریزاسیون غلظتی توسط مگنت و همزن به هم زده می شد. سطح موثر غشا دایره ای به قطر ۳ cm بوده و فشار مورد نیاز توسط کپسول نیتروژن تامین می شد.

همچنین، جهت انجام این پژوهش سه نوع غشا با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ تهیه شد. غلظت یون- های موجود در محلول فرآیندی با استفاده از دستگاه ICP (مدل DV ۷۳۰۰، ساخت شرکت Optima) اندازه گیری شد.

جدول ۱- مشخصات غشاهای تهیه شده جهت انجام پروژه

نوع غشا			مشخصات
NF-2	NF-1	PES-2	
Sepro	Sepro	Sepro	شرکت سازنده
صفحه ای، پلیمری	صفحه ای، پلیمری	صفحه ای، پلیمری	نوع غشا
پلی استر حمایت شده با یک بستر پلی سولفون	پلی استر حمایت شده با یک بستر پلی سولفون	متعلق به سازنده	جنس ماده ی نگه دارنده
پلی آمید	پلی آمید	پلی اتر سولفون	جنس ماده ی سطح غشا
-	-	۲۰۰۰	اندازه ی حفرات (دالتون)
۵۰ درصد NaCl ۹۸ درصد MgSO ₄	۹۰ درصد NaCl ۹۹/۵ درصد MgSO ₄	-	ضریب پس زنی*
فشار ۱۲۰۰ psi، دما ۵۰ °C و pH بین ۳ تا ۱۰	فشار ۱۲۰۰ psi، دما ۵۰ °C و pH بین ۳ تا ۱۰	فشار ۱۵۰ psi، دما ۵۰ °C و pH بین ۲ تا ۱۰	محدودیت های عملیاتی
۱۳۵ l/(h.m ²)	۱۱۰ l/(h.m ²)	-	شدت جریان آب عبوری

* تحت شرایط آزمایش فشار ۱۵۰ psi، غلظت ۲۰۰۰ mg/l و دمای ۲۵ °C

در این تحقیق از محلول حاصل از فروشویی زیستی سنگ معدن اورانیم ساغند استفاده شد. با توجه به اینکه محدوده pH مناسب برای غشاهای مورد استفاده در این پژوهش بالاتر از ۲ می باشد (جدول ۱) بنابراین برای جلوگیری از تخریب غشاهای pH محلول فروشویی را با استفاده از محلول سود ۵ مولار در مقدار ۴ تنظیم شد. این افزایش pH منجر به رسوب بخش قابل توجهی از یونهای موجود در محلول شد به نحوی که غلظت اورانیم، پتاسیم، کلسیم و آهن پیش از تنظیم pH برابر با ۳۷، ۱۲۲، ۷۷۱ و ۳۸۹۶ ppm بود که پس از تنظیم pH به مقادیر ۲۶، ۱۰۸، ۷۰۶ و ۴ ppm رسید. لازم به ذکر است که محلول مورد استفاده همانند سایر محلولهای فروشویی حاوی طیف گسترده ای از آنیونها و کاتیونهای بوده که با افزایش pH آن از ۲ به ۴، مقدار قابل توجهی رسوب ایجاد شد. نتایج حاصل از آنالیز محلول نشان می دهد که تغییر غلظت یونهای اورانیم، پتاسیم و کلسیم کم بوده در حالی که تغییر غلظت یون آهن زیاد می باشد. بنابراین، به نظر می رسد تشکیل حجم زیادی رسوب حاوی یونهایی نظیر آهن در محلول منجر به اندکی کاهش در غلظت عناصری نظیر اورانیم، پتاسیم و کلسیم شده است. بنابراین، اگرچه این تنظیم pH منجر به رسوب و از دست دادن مقداری از اورانیم موجود در محلول شد اما از سوی دیگر، مقدار قابل توجهی از یونهای مزاحم موجود در محلول و به ویژه یون آهن که کنترل و حذف آن موضوع بسیار مهمی در معدنکاری و صنعت استخراج فلزات است، حذف و محلول آمادهی استفاده در فرآیند نانوفیلتراسیون شد. لازم به ذکر است، یونهای پتاسیم، کلسیم و آهن به ترتیب به عنوان نمایندهی کاتیونهای تک ظرفیتی، دو ظرفیتی و سه ظرفیتی انتخاب شد و عملکرد فرآیند نانوفیلتراسیون در جداسازی این سه یون و یون اورانیل از محلول فروشویی مورد بررسی قرار گرفت. از پارامترهای مورد استفاده در بررسی عملکرد یک غشا، ضریب پس زنی یونها می باشد. پس زنی جزء i که با R_i نمایش داده می شود، در سیستمهای Dead-end از رابطه (۱) به دست می آید [۴]. در این رابطه، C_i^p غلظت جزء محلول i در جریان عبوری از غشا و C_i^c غلظت جزء i در جریانی است که از غشا عبور ننموده است. یکی دیگر از پارامترهای مهم در بررسی عملکرد یک غشا، شدت جریان عبوری از آن است. معمولاً فرض می شود که حفرات غشا دارای اندازهی یکسانی هستند. با در نظر گرفتن این که حفرات غشا به صورت مویرگهای موازی با هم باشند، می توان شدت جریان حجمی محلول عبوری از غشا به ازای واحد سطح را بر اساس رابطه (۲) به دست آورد [۵]. در این رابطه، V حجم محلول عبوری در زمان t بوده و A سطح غشا می باشد. همچنین، می توان مقاومت هیدرولیکی غشا در برابر جریان آب خالص (R_M) و مقاومت در برابر انتقال به دلیل پدیدهی گرفتگی و ایجاد لایه رسوب بر روی غشا (R_F) را مطابق با رابطه (۳) به دست آورد [۶]. در این رابطه، μ_p ویسکوزیتهی دینامیکی محلول عبوری از غشا می باشد. R_M را می توان با آزمایش بر روی آب خالص محاسبه نمود. درصد عبور جزء i (T_i) از رابطه (۴) به دست می آید [۷]. مفهوم انتخاب پذیری غشا نسبت به دو مادهی i و j که با MS_{ij} نشان داده می شود را می توان به صورت

نسبت درصد عبور آن‌ها از غشا و هم می‌توان طبق رابطه‌ی (۵) به صورت تابعی از غلظت‌های جزء i و j در جریان‌های عبور نموده و جریان عبوری از غشا نشان داد [۷]. پارامتر مهم دیگر، کاهش حجم می‌باشد که به صورت نسبت حجم محلول عبوری از غشا (V_P) به حجم اولیه‌ی خوراک (V_F) تعریف می‌شود [۸].

$$R_i = \left(1 - \frac{C_i^P}{C_i^C}\right) \times 100 \quad (1) \quad J = \frac{V}{t \times A} \quad (2)$$

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_p (R_M \times R_F)} \quad (3) \quad T_i = \frac{C_i^P}{C_i^C} \times 100 \quad (4)$$

$$MS_{i/j} = \frac{T_i}{T_j} = \frac{C_i^P}{C_i^C} \times \frac{C_j^C}{C_j^P} \quad (5)$$

نتایج:

با بررسی اثر پارامتر کاهش حجم بر روی عملکرد غشاها اطلاعاتی در رابطه با اثر افزایش غلظت محلول فرآیندی بر روی ضریب پس‌زنی، انتخاب‌پذیری و مقاومت در برابر انتقال به‌دلیل پدیده‌ی گرفتگی و ایجاد

لایه‌ی رسوب بر روی غشا (R_F) حاصل خواهد شد.

این آزمایش در فشار ۲۰ bar انجام شد. نتایج در

شکل ۲ آورده شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که با

کاهش حجم از ۱۰ تا ۸۰ درصد، شدت جریان

محلول عبوری از غشاها (به‌ویژه غشاهای پلی-

آمیدی) کاهش یافته اما رفتار غشاها از نظر تغییرات

ضرایب پس‌زنی یون‌ها متفاوت می‌باشد به‌نحوی که

ضریب پس‌زنی اورانیم توسط غشای PES-2

افزایش یافته ولی در غشاهای NF-1 و NF-2 شاهد

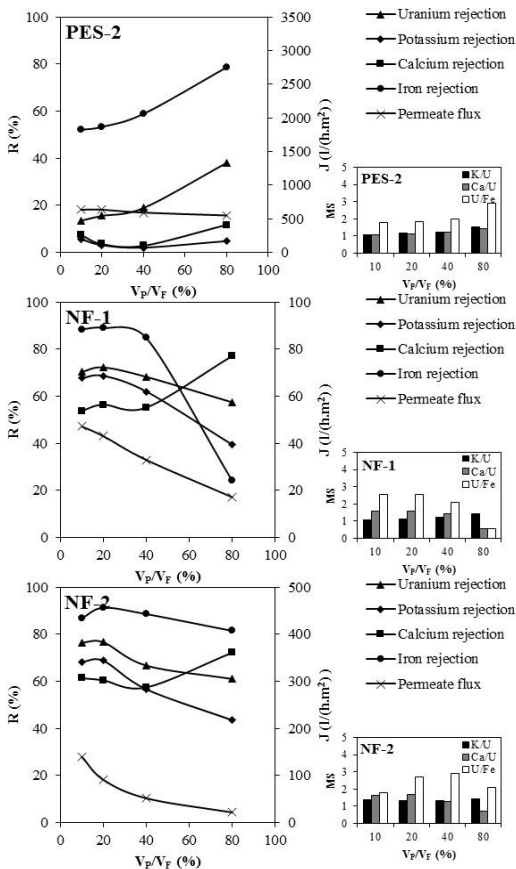
کاهش ضریب پس‌زنی اورانیم با افزایش غلظت

هستیم. همچنین برای بررسی امکان گرفتگی غشاها

در اثر تماس با محلول، به ازای کاهش حجم‌های

مختلف مقاومت در برابر انتقال به‌دلیل پدیده‌ی

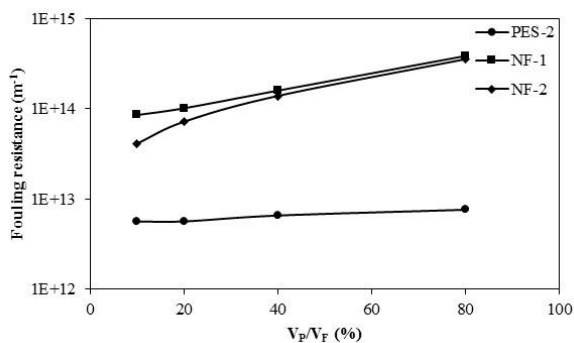
گرفتگی محاسبه شد (شکل ۳).



شکل ۲- اثر کاهش حجم خوراک بر عملکرد غشاها

بحث و نتیجه گیری:

علت اینکه در غشای PES-2 با تغلیظ محلول فرآیندی، ضریب پس زنی اورانیم افزایش یافته است می تواند به دلیل جذب یون ها بر روی سطح غشا باشد. اما از یک نگاه دیگر، افزایش غلظت یون ها در محلول می تواند از دو طریق بر روی ضرایب پس زنی غشاها تاثیر بگذارد. هنگامی که غلظت یک یون در محلول اطراف یک

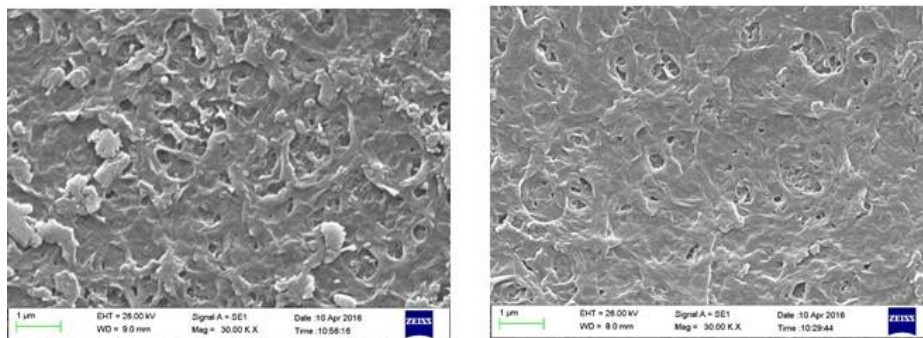


غشا افزایش می یابد، نیروی های الکترواستاتیک مابین غشا و یون های موجود در محلول ضعیف تر می شود. همچنین، نیروی محرکه ی غلظت برای انتقال یون از غشا افزایش می یابد که باعث افزایش نفوذ یون و انتقال آن از غشا می شود. بنابراین این دو موضوع می تواند باعث کاهش پس زنی یون ها توسط غشا شود [۹]. همچنین، با تغلیظ محلول، فشار اسمزی افزایش یافته و این فشار اسمزی

شکل ۳- مقادیر R_F در کاهش حجم های مختلف

متعاقبا منجر به کاهش شدت جریان محلول عبوری از غشا می شود و بنابراین با کاهش میزان عبور حلال از غشا، ضریب پس زنی غشا نیز کاهش می یابد. زیرا، رقیق شدن محلول باقی مانده بر روی غشا منجر به کاهش ضریب پس زنی یون ها از غشا می شود [۱۰]. علت اینکه در غشاهای NF-1 و NF-2 با تغلیظ محلول، ضریب پس زنی اورانیم کاهش یافته اما ضریب پس زنی کلسیم افزایش می یابد می تواند به این دلیل باشد که برای یون های کلسیم پدیده ی جذب یون ها بر روی سطح غشاها رخ داده است اما برای اورانیم مکانیسم های مربوط به کاهش ضریب پس زنی با افزایش غلظت محلول که شرح داده شد، صادق است. در رابطه با مقادیر انتخاب پذیری غشاها، مشاهده می شود که انتخاب پذیری یون های پتاسیم و کلسیم نسبت به اورانیم و انتخاب پذیری اورانیم نسبت به آهن توسط غشای PES-1 با افزایش غلظت محلول، افزایش می یابد و به مقادیر بیشینه ی خود یعنی به ترتیب ۱/۵۴، ۱/۴۲ و ۲/۹۰ می رسد. اما، رفتار دو غشای پلی آمیدی با افزایش غلظت محلول نسبتا پیچیده می باشد. برای مثال، در غشای NF-1 با تغلیظ محلول فرآیندی، انتخاب پذیری پتاسیم نسبت به اورانیم افزایش یافته در حالی که انتخاب پذیری کلسیم نسبت به اورانیم و انتخاب پذیری اورانیم نسبت به آهن کاهش می یابد. از نتایج به دست آمده مشخص است که شدت جریان محلول عبوری از غشاها با تغلیظ محلول کاهش می یابد. علت این مشاهده را می توان به دلیل جذب و یا رسوب یون ها بر روی سطح غشا و کاهش در اندازه ی موثر حفرات غشاها و همچنین افزایش در میزان فشار اسمزی دانست [۱۰]. لازم به ذکر است که مقاومت غشاها در برابر انتقال به دلیل پدیده ی گرفتگی یا همان R_F ، شامل هم گرفتگی برگشت پذیر و هم گرفتگی برگشت ناپذیر می شود [۶]. نتایج نشان می دهد که مقاومت هر سه غشا در برابر

انتقال به دلیل پدیده‌ی گرفتگی با افزایش غلظت محلول، افزایش می‌یابد و غشای PES-2 به مراتب کم‌تر از دو غشای پلی‌آمیدی تمایل به گرفتگی دارد. دلیل آن را می‌توان به ساختار باز آن نسبت داد. همچنین، علی‌رغم میل کم‌تر غشای NF-2 به گرفتگی نسبت به غشای NF-1، اما تغییرات مقاومت غشای NF-2 در برابر انتقال به دلیل پدیده‌ی گرفتگی شدیدتر از غشای NF-1 است. تمایل بیش‌تر غشای NF-1 به گرفتگی می‌تواند به دلیل آب‌گریزی بیش‌تر آن نسبت به غشای NF-2 و داشتن زبری سطح بیش‌تر باشد. زیرا، افزایش خاصیت آب‌دوستی و کاهش زبری سطح آن از جمله راه‌های کاهش پدیده‌ی گرفتگی غشاها می‌باشد [۲]. تصویر



شکل ۴- تصویر SEM از غشای NF-1 قبل از تماس با محلول (سمت راست) و بعد از تماس (سمت چپ)

SEM از غشای NF-1 نشان‌دهنده‌ی این است که سطح آن دارای زبری بالایی است (شکل ۴). همچنین، از تصاویر SEM غشاها پس از اینکه در تماس با محلول قرار گرفته‌اند، تغییراتی که ناشی از تشکیل مقداری رسوب بر روی سطح می‌باشد، دیده می‌شود. در نهایت با توجه به نتایج این پژوهش، به نظر می‌رسد با مطالعه‌ی دقیق‌تر فرآیند نسبتاً جدید نانوفیلتراسیون، امکان استفاده از آن در بخش‌های مختلف چرخه‌ی سوخت، به ویژه به منظور تغلیظ و خالص‌سازی محلول فروشویی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم وجود دارد.

مراجع:

- [1] J. Tanninen, S. Platt, A. Weis, M. Nyström, Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions, *Journal of Membrane Science* 240: 11–18 (2004).
- [2] B. Van der Bruggena, M. Manttari, M. Nystrom, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Separation and Purification Technology*, 63: 251-263 (2008).
- [3] M. Montalvillo, V. Silva, L. Palacio, J.I. Calvo, F.J. Carmona, A. Hernández, P. Prádanos, Charge and dielectric characterization of nanofiltration membranes by impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, 454: 163–173 (2014).
- [4] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 43: 2317-2348 (2009).
- [5] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315: 2-17 (2013).

- [6] E. Negaresh, A. Antony, M. Bassandeh, D.E. Richardson, G. Leslie, Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration, *Chemical Engineering Research and Design*, 90: 576–583 (2012).
- [7] A. Favre-Reguillon, G. Lebuizit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Research*, 42: 1160-1166. (2008)
- [8] A. Arkell, H. Krawczyk, J. Thuvander, A.-S. Jönsson, Evaluation of membrane performance and cost estimates during recovery of sodium hydroxide in a hemicellulose extraction process by nanofiltration, *Separation and Purification Technology*, 118: 387–393 (2013).
- [9] F. Chang, W. Liu, X. Wang, Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As(III) rejection under various operational conditions, *Desalination* 334: (2014) 10–16.
- [10] C.V. Gherasim, P. Mikulášek, Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination*, 343: 67-74 (2014).