

بررسی تاثیر فشار بر عملکرد غشاهای نانوفیلتر در تغلیظ و خالص سازی 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 جداسازی اورانیم، پتاسیم، کلسیم و آهن از محلول حاصل از فروشویی زیستی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم نشان داد که با افزایش فشار، شدت جریان محلول عبوری از هر سه غشا به صورت خطی افزایش می‌یابد. برای غشاهای NF-2 و DL، یک مقدار بیشینه برای ضریب پس‌زنی اورانیم در فشار 10 bar مشاهده شد در حالی که پس‌زنی اورانیم توسط غشای GE با افزایش فشار از 2/5 تا 10 bar، تقریباً ثابت می‌ماند. در مجموع، عملکرد غشای NF-2 بهتر از دو غشای دیگر بوده و با توجه به نتایج پس‌زنی و انتخاب‌پذیری به دست آمده، به نظر می‌رسد امکان استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون در تغلیظ و خالص سازی محلول فروشویی وجود دارد.

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

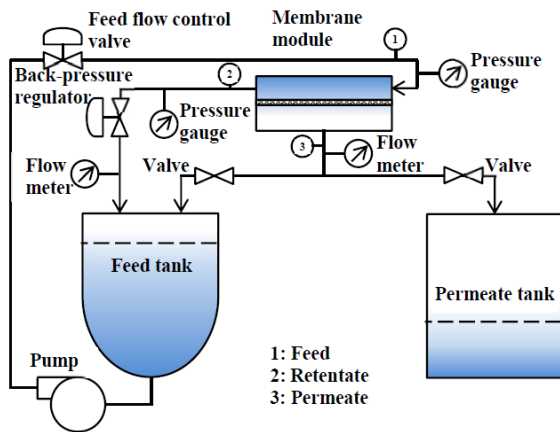
مقدمه:

یکی از فرآیندهای اصلی در مرحله‌ی کانه‌آرایی سنگ معدن اورانیم، تغلیظ و خالص سازی محلول فروشویی می‌باشد [1]. اگرچه فرآیندهای مرسوم که برای این منظور استفاده می‌شوند، معمولاً کارآمد بوده اما دارای خطراتی از نظر زیست محیطی و همچنین خطرات شغلی کار با آنها می‌باشند. این در حالی است که فناوری‌های غشایی دارای پتانسیل کاهش این خطرات بوده و بنابراین برای جداسازی اورانیم از محلول‌های آبی چه از بعد زیست محیطی و چه از بعد هیدرومتالورژیکی علاقه‌ی زیادی به خود جلب نموده‌اند [2]. با توجه به کمبود منابع، استحصال اورانیم از منابع کم‌عیار موجود در کشور امری ضروری است. لذا در این پژوهش، از ویژگی جداسازی انتخابی فرآیند نانوفیلتراسیون استفاده شد و ایده‌ای برای جداسازی انتخابی اورانیم به منظور خالص سازی محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم شکل گرفت. بنابراین به طور مشخص هدف از این پژوهش، بررسی اثر فشار عملیاتی بر روی عملکرد روش غشایی نانوفیلتراسیون به منظور استخراج اورانیم و خالص سازی محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم می‌باشد.

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 نموده‌اند. سیستم Dead-end نسبت به جریان متقاطع دارای مزایایی چون سادگی و حجم کم محلول مورد نیاز برای آزمایش می‌باشد اما از این سیستم در عملیات‌های با مقیاس بزرگ و صنعتی استفاده نمی‌شود لذا در این پژوهش، سیستم جریان متقاطع ترجیح داده شد. در شکل ۱ شمایی از سیستم مورد نیاز و اجزای آن آورده شده است. سطح موثر غشا در این سیستم $138/70 \text{ cm}^2$ می‌باشد. در این



شکل ۱- شمایی از سیستم آزمایشگاهی مورد نیاز

پژوهش، با برگشت دادن جریان محلول عبور نموده از غشا و جریان محلولی که از غشا عبور نموده است به مخزن خوراک اولیه، ترکیب جریان خوراک در طول آزمایش ثابت نگه‌داشته و پارامترهای مورد نظر یعنی شدت جریان و غلظت یون‌ها در محلول عبوری از غشا اندازه‌گیری می‌شد. همچنین، جهت انجام این پژوهش سه نوع غشا با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ تهیه شد. غلظت یون‌های موجود در محلول فرآیندی با استفاده از دستگاه ICP (مدل DV ۷۳۰۰، ساخت شرکت Optima) اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- مشخصات غشاهای تهیه شده جهت انجام پروژه

نوع غشا			مشخصات
NF-2	DL	GE	
Sepro	GE Osmonics	GE Osmonics	شرکت سازنده
صفحه‌ای، پلیمری	صفحه‌ای، پلیمری	صفحه‌ای، پلیمری	نوع غشا
پلی‌استر حمایت شده با یک بستر پلی‌سولفون	-	-	جنس ماده‌ی نگه‌دارنده
پلی‌آمید	-	-	جنس ماده‌ی سطح غشا
-	۱۵۰ تا ۳۰۰	۱۰۰۰	اندازه‌ی حفرات (دالتون)
۵۰ درصد NaCl ۹۸ درصد MgSO ₄	-	-	ضریب پس‌زنی*
فشار ۱۲۰۰ psi، دما ۵۰ °C pH بین ۳ تا ۱۰	pH بین ۲ تا ۱۱	pH بین ۲ تا ۱۱	محدودیت‌های عملیاتی
۱۵۰ psi در ۸۰ gfd	۱۰۰ psi در ۳۱ gfd	۴۰۰ psi در ۱۸ gfd	شدت جریان آب عبوری

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

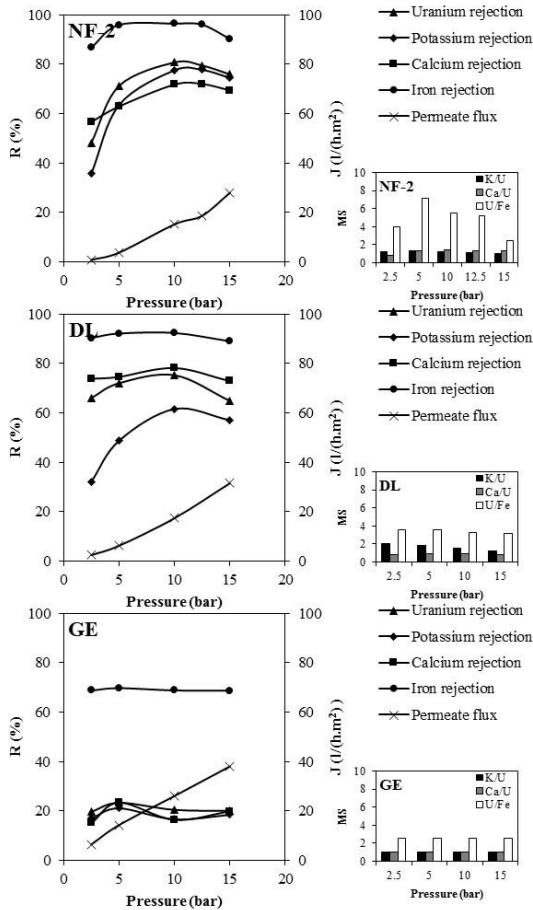
در این تحقیق از محلول حاصل از فروشویی زیستی سنگ معدن اورانیم ساغند استفاده شد. با توجه به اینکه محدوده‌ی pH مناسب برای غشاهای مورد استفاده در این پژوهش بالاتر از ۲ می‌باشد (جدول ۱) بنابراین برای جلوگیری از تخریب غشاهای، pH محلول فروشویی را با استفاده از محلول سود ۵ مولار در مقدار ۴ تنظیم شد. این افزایش 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 گسترده‌ای 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 می‌دهد که تغییر غلظت یون‌های اورانیم، پتاسیم و کلسیم کم بوده در حالی که تغییر غلظت یون آهن زیاد می‌باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد 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 (کمتر از ۳۰ درصد) اما از سوی دیگر، مقدار قابل توجهی از یون‌های مزاحم موجود در محلول و به‌ویژه 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 به‌عنوان نماینده‌ی کاتیون‌های تک‌ظرفیتی، دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی 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 پس‌زنی یون‌ها می‌باشد. پس‌زنی جزء i که با R_i نمایش داده می‌شود، از رابطه‌ی (۱) به دست می‌آید [۳]. در این رابطه، C_i^P غلظت جزء محلول i در جریان عبوری از غشا و C_i^F غلظت جزء i در جریان خوراک است. یکی دیگر از پارامترهای مهم در بررسی عملکرد یک غشا، شدت جریان عبوری از آن است. معمولاً فرض می‌شود که حفرات غشا دارای اندازه‌ی یکسانی هستند. با در نظر گرفتن این که حفرات غشا به صورت مویرگ‌های موازی با هم باشند، می‌توان شدت جریان حجمی محلول عبوری از غشا به ازای واحد سطح را بر اساس رابطه‌ی (۲) به دست آورد [۴]. در این رابطه، V حجم محلول عبوری در زمان t بوده و A سطح غشا می‌باشد. درصد عبور جزء i (T_i) از رابطه‌ی (۳) به دست می‌آید [۵]. مفهوم انتخاب‌پذیری غشا نسبت به دو ماده‌ی i و j که با $MS_{i/j}$ نشان داده می‌شود را می‌توان به صورت نسبت درصد عبور آن‌ها و هم می‌توان طبق رابطه‌ی (۴) به صورت تابعی از غلظت‌های جزء i و j در جریان‌های عبور نموده و خوراک نشان داد [۵].

$$R_i = \left(1 - \frac{C_i^P}{C_i^F}\right) \times 100 \quad (۱) \quad J = \frac{V}{t \times A} \quad (۲)$$

$$T_i = \frac{C_i^P}{C_i^F} \times 100 \quad (۳) \quad MS_{i/j} = \frac{T_i}{T_j} = \frac{C_i^P}{C_i^F} \times \frac{C_j^F}{C_j^P} \quad (۴)$$

نتایج:

در این پژوهش به بررسی اثر فشار بر عملکرد غشاهای NF-2، DL و GE پرداخته شد. نتایج در شکل ۲ آورده شده است. در این آزمایش شدت جریان محلول خوراک در مقدار ۴۰ l/h ثابت بود و فشار عملیاتی از



شکل ۲- تاثیر فشار بر روی عملکرد غشاهای

۲/۵ تا ۱۵ تغییر داده شد. با توجه به نتایج مشخص می شود که با افزایش فشار، شدت جریان محلول عبوری از هر سه غشا افزایش یافته اما تغییرات ضرایب پس زنی توسط غشاهای NF-2 و DL به نحوی است که در فشار ۱۰ bar شاهد مقدار بیشینه هستیم. در رابطه با غشای GE، نتایج نشان دهنده مقادیر نسبتاً ثابت برای ضرایب پس زنی یونها توسط این غشا با تغییر فشار است.

بحث و نتیجه گیری:

با افزایش فشار، اثرات رقابتی افزایش انتقال از طریق جابجایی و افزایش پلاریزاسیون غلظتی رخ داده و منجر به ایجاد روندهای متفاوتی برای ضرایب پس زنی اورانیم، پتاسیم، کلسیم و آهن توسط غشاهای نانوفیلتر شده است. به نحوی که برای مثال ضریب پس زنی یونها توسط غشای GE با افزایش فشار تقریباً ثابت بوده و در مقابل برای اورانیم شاهد مقادیر بیشینه ۸۰/۷۹ و

۷۵/۳۵ درصد به ترتیب برای غشاهای NF-2 و DL در فشار ۱۰ bar هستیم. وجود مقدار بیشینه برای ضرایب پس زنی یونها در فشار ۱۰ bar را می توان به این صورت توضیح داد که در فشارهای پایین، انتقال یونها (برای مثال اورانیم) از غشا از طریق نفوذ صورت گرفته و بنابراین ضرایب پس زنی کم می باشند. در فشار ۱۰ bar، انتقال یونها از غشا بیش تر از طریق جابجایی توده سیال صورت می گیرد. با افزایش بیش تر فشار، پلاریزاسیون غلظتی شروع به ظاهر شدن نموده و بنابراین ضرایب پس زنی به دلیل اثرات آن کاهش می یابند. مشابه نتایج به دست آمده برای غشای GE، در یک پژوهش دیگر که از غشای نانوفیلتر DK (ساخت شرکت GE Osmonics) در یک سیستم جریان متقاطع به منظور جداسازی کادمیم و روی از محلول آبی استفاده می شد نیز گزارش شده است [۶]. در این پژوهش پس از بررسی اثر فشار، مشخص شد که با افزایش

آن از ۰/۲ تا ۱ MPa، شدت جریان محلول عبوری از غشا و همچنین میزان عبور اجزای حل شده در محلول از غشا افزایش یافته و بنابراین ضرایب پس زنی فلزات کادمیم و روی تقریباً ثابت باقی مانده است. همان طور که انتظار می رود، ضریب پس زنی آهن توسط غشاهای NF-2، DL و GE از سایر یون ها بزرگ تر است. بزرگ تر بودن ضریب پس زنی کلسیم توسط غشای DL از ضریب پس زنی پتاسیم دور از انتظار نیست اما نکته ی جالب توجه این است که ضریب پس زنی کلسیم از ضریب پس زنی اورانیم توسط این غشا بزرگ تر بوده و همچنین در مواردی ضریب پس زنی کلسیم توسط غشای NF-2 کوچک تر از ضریب پس زنی پتاسیم است. این در حالی است که انتظار می رود که یون های تک ظرفیتی بیش تر از یون های دو ظرفیتی از غشاهای نانوفیلتر عبور کنند. البته بزرگ تر بودن ضریب پس زنی پتاسیم از کلسیم توسط تعدادی از غشاهای نانوفیلتر توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۷]. عملکرد غشاهای نانوفیلتر در سیستم های چند جزئی تابع پیچیده ای از برهم کنش های فیزیکی و شیمیایی بین غشا و اجزای محلول و پارامترهای دیگری که بر روی قابلیت انحلال و نفوذ اجزای محلول و آب از غشا تاثیر گذار است، می باشد. همچنین، با توجه به تاثیر گذاری اندازه و بار گونه ی حل شده در محیط بر ضریب پس زنی آن توسط غشای نانوفیلتر، بنابراین تحلیل بعضی از نتایج دشوار و در مواردی به نظر ناممکن است. کوچک تر بودن ضرایب پس زنی یون ها توسط غشای GE از غشاهای NF-2 و DL، به دلیل ساختار باز این غشا نسبت به ساختار فشرده ی دو غشای دیگر است. از نظر انتخاب پذیری، نتایج نشان داد که بیشینه ی انتخاب پذیری پتاسیم و کلسیم نسبت به اورانیم و انتخاب پذیری اورانیم نسبت به آهن برای غشای NF-2 به ترتیب برابر با ۱/۲۷، ۱/۴۷ و ۷/۱۸ و همچنین این مقادیر برای غشای DL به ترتیب برابر با ۲/۰۰، ۰/۹۱ و ۳/۵۷ است. غشای GE از نظر انتخاب پذیری پتاسیم و کلسیم نسبت به اورانیم مناسب نبوده اما بیشینه ی انتخاب پذیری اورانیم نسبت به آهن برای این غشا برابر با ۲/۵۷ می باشد. لازم به ذکر است که در اثر افزایش فشار، انتخاب پذیری پتاسیم نسبت به اورانیم برای دو غشای NF-2 و DL کاهش یافته اما در سایر موارد روند مشخصی برای تغییرات انتخاب پذیری غشاها دیده نمی شود. افزایش فشار باعث افزایش نسبتاً خطی در شدت جریان محلول عبوری از این غشاها شده است که دلیل آن افزایش نیروی محرکه و غلبه بر مقاومت غشا به سبب افزایش فشار است. بیشینه ی شدت جریان محلول عبوری از غشاهای NF-2، DL و GE به ترتیب برابر با ۲۸/۰۰، ۳۱/۵۸ و ۳۸/۱۱ l/(h.m²) است که در فشار ۱۵ bar اتفاق افتاده است. لازم به ذکر است که افزایش خطی در شدت جریان محلول عبوری از غشا با افزایش فشار توسط محققین دیگری نیز گزارش شده است [۸]. از نظر تئوری نیز می توان این پدیده را نشان داد [۹]. ارتباط بین شدت جریان محلول عبوری از غشا (J) با فشار از رابطه ی (۵) به دست می آید. در این رابطه، C^P و C^W غلظت نمک به ترتیب بر روی غشا و در جریان محلول عبوری از غشا است. برای به دست آوردن C^W برای جزء i می توان از مدل پلاریزاسیون غلظتی که در رابطه ی (۶) آورده شده است، استفاده نمود [۱۰]. در این رابطه، C^P_i و C^W_i غلظت جزء i به ترتیب بر روی غشا و در جریان محلول عبوری از غشا بوده

و C_i^F همان غلظت جزء i در جریان خوراک (یا توده‌ی سیال) است. همچنین، k_i ضریب انتقال جرم جزء i است. فرض می‌شود مقدار ضریب انتقال جرم به مراتب از شدت جریان عبوری از غشا بزرگ‌تر است [۹]، لذا رابطه‌ی (۷) قابل استنتاج است. از این رابطه، می‌توان گفت که C_i^W رابطه‌ای نسبتاً خطی با J دارد. C^W نیز همین وابستگی را داشته و در نتیجه، رابطه‌ی بین اختلاف فشار اسمزی ($\Delta\pi$) با شدت جریان محلول عبوری از غشا نیز خطی است. نهایتاً با توجه به رابطه‌ی (۵)، می‌توان گفت که شدت جریان محلول عبوری از غشا رابطه‌ای نسبتاً خطی با فشار روی غشا خواهد داشت. با توجه نتایج، غشاها در فشار ۱۰ عملکرد بهتری داشته و به نظر می‌رسد غشای NF-2 عملکرد بهتری نسبت به دو غشای دیگر دارد. در مجموع با مطالعه‌ی دقیق‌تر فرآیند نسبتاً جدید نانوفیلتراسیون، امکان استفاده از آن در بخش‌های مختلف چرخه‌ی سوخت، به ویژه به منظور تغلیظ و خالص‌سازی محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن کم‌عیار اورانیم وجود دارد.

$$J = L_p(\Delta P - \Delta\pi) = L_p[\Delta P - (C^W - C^P)RT] \quad (5)$$

$$\frac{C_i^W - C_i^P}{C_i^F - C_i^P} = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) \quad (6)$$

$$\frac{C_i^W}{C_i^F} = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) + \frac{C_i^P}{C_i^F} \left[1 - \exp\left(\frac{J}{k_i}\right)\right] \approx 1 + \frac{J}{k_i} \quad (7)$$

مراجع:

- [1] C.R. Edwards, A.J. Oliver, Uranium Processing: A Review of Current Methods and Technology, JOM, 52: 12-20 (2000).
- [2] A.M. St John, R.W. Catrall, S.D. Kolev, Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Journal of Membrane Science, 409-410: 242-250 (2012).
- [3] 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).
- [4] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, Desalination, 315: 2-17 (2013).
- [5] A. Favre-Reguillon, G. Lebizit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, Water Research, 42: 1160-1166 (2008).
- [6] S. Liu, Z. Li, C. Wang, A. Jiao, Enhancing both removal efficiency and permeate flux by potassium sodium tartrate (PST) in a nanofiltration process for the treatment of wastewater containing cadmium and zinc, Separation and Purification Technology, 116: 131-136 (2013).
- [7] Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, in, IAEA, pp. 27-44 (2004).
- [8] S. Mehdipour, V. Vatanpour, H.-R. Kariminia, Influence of ion interaction on lead removal by a polyamide nanofiltration membrane, Desalination, 362: 84-92 (2015).
- [9] B. Su, T. Wu, Z. Li, X. Cong, X. Gao, C. Gao, Pilot study of seawater nanofiltration softening technology based on integrated membrane system, Desalination, 368: 193-201 (2015).
- [10] A. Pérez-González, R. Ibáñez, P. Gómez, A.M. Urtiaga, I. Ortiz, J.A. Irbien, Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines, Journal of Membrane Science, 473: 16-27 (2015).