

بازیابی اورانیوم از پساب کارخانه فرآوری اورانیوم با استفاده از برج بستر ثابت رزین سیلیکاژل در مقیاس پایلوت

ناظم ذکریاپور*، محمدحسن صادقی، مهرزاد عبدی، شکیب رفیعی

سازمان انرژی اتمی، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۹۵۷-۸۱۴۶۵

چکیده

هدف مطالعه حاضر بررسی پایلوت جداسازی اورانیوم از پساب کارخانه فرآوری اورانیوم با استفاده از برج بستر ثابت رزین سیلیکاژل است. نتایج نشان داده است که، جهت زدایش یون کربنات در ابتدا از اسید نیتریک و سپس به منظور جداسازی آهن به فرم رسوب هیدروکسید آهن از محلول آمونیاک می‌توان استفاده کرد. منحنی ایزوترم جذب رزین سیلیکاژل بیانگر مقادیر $4/5 h$ و $11 h$ به ترتیب برای زمان شکست و زمان اشباعیت رزین بود. مقدار ظرفیت جذب رزین سیلیکاژل تا نقطه شکست و زمان اشباع شدن رزین به ترتیب برابر $20 mg U/g silica gel$ و 32 محاسبه شد. طول مصرف شده بستر $4/4 cm$ ، معادل 63 درصد طول بستر، بدست آمد.

کلید واژه‌ها: بازیابی اورانیوم، پساب، برج بستر ثابت، رزین سیلیکاژل

۱. مقدمه

چرخه سوخت هسته‌ای شامل تعداد زیادی فرآیند مختلف شیمیایی-معدنی است. برخی از این فرآیندها پساب-هایی با غلظت‌های متفاوتی از اورانیوم تولید می‌کنند. این پساب‌ها بسته به نوع فرآیندی که از آن تولید شده‌اند،



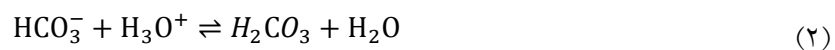
دارای ناخالصی‌های متفاوتی از جمله آهن، نیکل، کروم، سدیم و فلئور هستند. با توجه به ملاحظات زیست محیطی، غلظت اورانیوم در پساب‌های قابل انتقال به پسمانداری بایستی کمتر از ۲ ppm باشد، از این رو بازیابی اورانیوم از این پساب‌ها یکی از وظایف واحدهای صنعتی فرآوری اورانیوم است.

رزین‌های تبادل یونی یکی از روش‌های بازیابی اورانیوم از پساب فرآیندهای فرآوری اورانیوم است. مطالعات زیادی در زمینه بازیابی اورانیوم از پساب‌های صنعتی با استفاده از رزین‌های تبادل یونی انجام شده است [۱، ۲، ۳]. سندا و همکاران [۴] بازیابی اورانیوم از پساب‌های صنعتی حاوی آمونیوم فلوراید را بررسی و جداسازی قابل توجه‌ای از اورانیوم فلوراید را با تعیین مناسب مقدار pH و نرخ پساب عبوری از ستون رزین گزارش کرده است. ناسیمتو و همکاران [۵] بازیابی اورانیوم از پساب‌های اسیدی حاوی ۱۰ mg/l اورانیوم را بررسی و به بارگیری اورانیوم ۲۸ g/l توسط رزین و احیا ۹۴ درصدی رزین دست یافته‌اند. لادیرا و موریس [۶] تاثیر کربنات، فلوراید، و آمونیوم را بر میزان بارگیری اورانیوم توسط رزین‌های تبادل یونی بررسی و نشان داده‌اند که غلظت اورانیوم نسبت به دیگر یون‌ها، مهم‌ترین عامل در این فرآیند جداسازی است. نتایج آن‌ها نشان داده است که غلظت‌های زیاد کربنات و فلوراید، بر جذب اورانیوم بر سطح رزین مزاحمت ایجاد می‌کنند در حالی که غلظت آمونیوم هیچ تاثیر مخربی بر فرآیند جذب اورانیوم ندارد. در اصل با وجود انتخاب پذیری بالاتر رزین برای یون اورانیل کربنات نسبت به یون‌های کربنات و فلوراید، اگر غلظت این دو یون بالا باشد سایت‌های سطح رزین را کاملاً پر می‌کنند [۷].

در این تحقیق نتایج پایلوت برج بستر ثابت از رزین‌های سیلیکاژل جهت بازیابی اورانیوم از پساب کارخانه فرآوری اورانیوم بررسی شده است. جهت آماده‌سازی این پساب، پیش از تزریق به برج، فرآیندهای زدایش یون کربنات و آهن نیز در نظر گرفته شد.

۲. روش کار

مشخصات پساب مورد بررسی در جدول ۱ آمده است. همانگونه که مشخص است غلظت یون کربنات پساب مورد بررسی نسبتاً زیاد است. با توجه به این نکته که غلظت بالای یون کربنات سبب کاهش شدید میزان بارگیری اورانیوم توسط رزین سیلیکاژل خواهد شد [۶]، ابتدا به این پساب اسید نیتریک (۵۵ درصد جرمی) تا $\text{pH}=2$ ، حدود ۵ درصد حجم پساب، افزوده شد. افزایش اسید نیتریک تا $\text{pH}=2$ با توجه به واکنش‌های تعادلی (۱، ۲، ۳) سبب از بین رفتن کامل یون کربنات پساب خواهد شد. غلظت اورانیوم بعد از افزایش اسید نیتریک $1/7 \text{ g/l}$ بود.



با توجه به اینکه این پساب حاوی مقادیر بسیار بالای آهن بود، به منظور ترسیب آهن به فرم هیدروکسید آهن و جداسازی این ناخالصی با استفاده از فیلتراسیون، در مرحله دوم به پساب محلول آمونیاک تا $\text{pH}=7$ افزوده شد. ضمن آنکه pH بهینه برای جذب اورانیوم توسط رزین سیلیکاژل حدود ۷ است. به علت هم رسوبی اورانیوم دی‌اورانات به همراه هیدروکسید آهن، غلظت اورانیوم بعد از عملیات ترسیب آهن به $1/5 \text{ g/l}$ کاهش یافت.

در نهایت پساب اصلاح شده با دبی $3/5 \text{ l/h}$ به برج پایلوت طراحی شده، تزریق شد. مقدار سیلیکاژل استفاده شده در بستر ثابت 1150 g بود. در حین فرآیند بازیابی به فواصل زمانی نیم ساعت از خروجی برج و همچنین برای حصول از ثابت بودن غلظت اورانیوم خوراک، از خوراک به صورت تصادفی نمونه گیری انجام شد. عملیات خوراک‌دهی تا نقطه شکست منحنی ایزوترم (غلظت اورانیوم در محلول خروجی حدود 2 ppm) ادامه یافت.



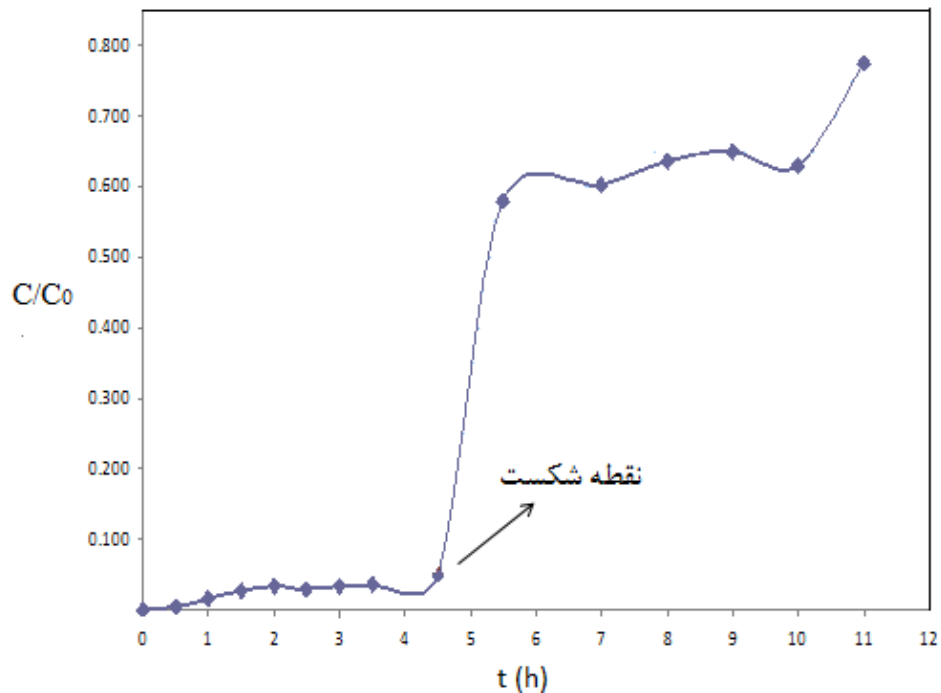
پس از پایان خوراک‌دهی ابتدا جهت کاهش مقدار غلظت یون فلوراید در محصول نهایی حاصل از احیا برج، بستر سیلیکاژل چندین بار به صورت ناپیوسته با آب شستشو داده شد. آب توان زدایش اورانیوم از سطح رزین سیلیکاژل را ندارد و با این عمل تنها پساب مانده روی رزین شسته می‌شود. سپس جهت احیای برج، اسید نیتریک رقیق چند نوبت به برج تزریق شد. غلظت فلوراید و اورانیوم و حجم محصول نهایی به ترتیب ppm ۱۰۰ و ۶/۲ g/l و ۳/۴ l بود. ترکیب اورانیوم در محصول بدست آمده به فرم اورانیل نترات است.

جدول ۱. مشخصات پساب مورد بررسی

pH	سدیم (g/l)	آهن (g/l)	کربنات (g/l)	فلوراید (g/l)	اورانیوم (g/l)
۸	۰/۲	۶	۰/۳	۴	۱/۸

۳. نتایج

در شکل (۱) منحنی ایزوترم جذب اورانیوم توسط رزین سیلیکاژل نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نقطه شکست در زمان ۴/۵ h رخ داده و زمان اشباع شدن برج ۱۱ h است.



شکل ۱. منحنی ایزوترم جذب اورانیوم توسط رزین سیلیکاژل

ظرفیت جذب سیلیکاژل با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می شود.

$$w^* = \frac{Q * t^* * C_0}{m_s} \quad (۴)$$

در این رابطه، w^* ظرفیت جذب سیلیکاژل تا نقطه اشباع بر حسب (mg U/g silica.)، Q دبی خوراک بر حسب (lit/h)، t^* زمان اشباع شدن سیلیکاژل بر حسب (h)، و m_s مقدار سیلیکاژل مورد استفاده بر حسب (g) هستند.

مقدار t^* برابر است با مساحت بالای منحنی ایزوترم جذب اورانیوم توسط رزین سیلیکاژل است که با استفاده از رابطه (۵) محاسبه می‌شود.

$$t^* = \int_0^{11} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (5)$$

مقدار t^* با استفاده از روش انتگرال‌گیری ذوزنقه‌ای از منحنی شکل (۱)، $6/88$ h بدست آمد. مقدار ظرفیت جذب رزین سیلیکاژل با استفاده از رابطه (۴)، 32 mg U/g silica gel محاسبه شد.

ظرفیت جذب سیلیکاژل تا نقطه شکست (w_b) با استفاده از رابطه (۶) محاسبه می‌شود.

$$w_b = \frac{Q * t_b * C_0}{m_s} \quad (6)$$

در این رابطه مقدار t_b با استفاده از رابطه (۷) محاسبه می‌شود.

$$t_b = \int_0^{4.5} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (7)$$

مقدار t_b با استفاده از روش انتگرال‌گیری ذوزنقه‌ای از منحنی شکل (۱)، $4/37$ h بدست آمد. مقدار ظرفیت جذب رزین سیلیکاژل تا نقطه شکست، رابطه (۶)، 20 mg U/g silica gel محاسبه شد. بنابراین می‌بایست 23 اورانیوم حین احیا برج در محصول حضور داشته باشد، در حالی که محصول حاصل از احیا دارای 21 g اورانیوم بود. این نشان دهنده عدم احیا برج با استفاده از اسید نیتریک است. نتایج بررسی‌ها نشان داد که جرم اورانیوم باقی مانده در رزین پس از احیا برج همواره حدود $0/2$ درصد جرم سیلیکاژل مورد استفاده در بستر است.

طول مصرف نشده بستر (LUB) با استفاده از رابطه (۸) برابر $24/6$ cm محاسبه شد. بنابراین طول مصرف شده بستر $40/4$ cm، معادل 63 درصد طول بستر، است.

$$LUB = \left(1 - \frac{W_b}{W^*}\right) * L \quad (8)$$

۴. بحث و نتیجه‌گیری

نتایج نشان داده است که، جهت زدایش یون کربنات در ابتدا از اسید نیتریک و سپس به منظور جداسازی آهن به فرم رسوب هیدروکسید آهن از محلول آمونیاک می‌توان استفاده کرد. منحنی ایزوترم جذب رزین سیلیکاژل بیانگر مقادیر $4/5$ h و 11 h به ترتیب برای زمان شکست و زمان اشباعیت رزین بود. مقدار ظرفیت جذب رزین سیلیکاژل تا نقطه شکست و زمان اشباع شدن رزین به ترتیب برابر 20 mg U/g silica gel و 32 محاسبه شد. طول مصرف شده بستر $4/4$ cm، معادل 63 درصد طول بستر، بدست آمد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که جرم اورانیوم باقی مانده در رزین پس از احیا برج همواره حدود $0/2$ درصد جرم سیلیکاژل مورد استفاده در بستر است. به عنوان نتیجه نهایی می‌توان بیان کرد که، پساب حاوی مقادیر زیاد یون نترات که با رزین‌های امبرلیت قابل بازیابی نیستند را می‌توان با برج‌های حاوی سیلیکاژل بازیابی کرد. ضمن آنکه محصول بدست آمده از بازیابی پساب ذکر شده با استفاده از رزین سیلیکاژل فاقد یون فلوراید خواهد بود.

۵. مراجع

- 1- Tran, H. H., Roddick, F. A. "Comparison of Chromatography and Desiccant Silica Gels for The Adsorption of Metal Ions-II. Fixed-Bed Study", Wat. Res., **33** (13), pp. 3001-3011, (1999).
- 2- Stanton, J., Maatman, R. W. "The Reaction between Aqueous Uranyl Ion and The Surface of Silica Gel", J. Coll. Sci., **18**, pp. 132-146, (1963).
- 3- Laderia, A. C. Q., Morais, C. A. "Uranium Recovery from Industrial Effluent by Ion Exchange-column Experiments", Mine. Eng., **18**, pp. 1337-1340, (2005).

- 4- Seneda, J. A., Figueiredo, F. F. "Recovery of Uranium from The Filtrate of Ammonium Diuranate Prepared from Uranium Hexafluoride", *J. Alloys Compd.*, **323**, pp. 838-841, (2001).
- 5- Nascimento, M. R. L., Fatibello-Filho, O., Teixeira, L. A., "Recovery of Uranium from Acid Mine Drainage Waters by Ion Exchange", *Miner. Process. Extractive Metall. Rev.*, **25**, pp. 129-142, (2004).
- 6- Laderia, A. C. Q., Morais, C. A. "Effect of Ammonium, Carbonate and Fluoride Concentration on The Uranium Recovery by Resins", *Radiochim. Acta.*, **93**, pp. 207-209, (2005).
- 7- Song, Y., Wang, Y., Zhao. A "Recovery of Uranium from Carbonate Solutions Using Strongly Basic Anion Exchanger", *React. Funct. Polym.*, **39**, pp. 245-252, (1999).