استخراج اورانیوم از محیط نیتراته در حضور ناخالصی‌ها با استفاده از غشاء مایع توده‌ای

فرشته خان‌رمکی[۱و۲*]، رضا داورخواه[۲]، امیرسعید شیرانی[۱]، فاضل ضحاکی فر[۲]

[۱]- دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، تهران

[۲]- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، تهران

چکیده

انتقال یون اورانیل بصورت کمپلکس آنیونی کلراید $[UO_2(Cl_4)]^{-2}$ با استفاده از غشاء حاوی Dibenzo 18 crown 6 در حلال کلروفرم از فلزات همراه در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. فاز آبی (خوراک) شامل یون UO_2^{+2} و ترکیبی از دیگر کاتیون‌ها مانند مولیبدن، نئوبیوم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن در pH برابر با ٤ بود، همچنین کمپلکس آنیونی با اضافه کردن مقدار مشخصی از ترکیب KCl به فاز آبی تشکیل شد. با توجه به مطالعات انجام شده، محلول کلریدریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار بعنوان فاز دریافت‌کننده در نظر گرفته شد. همچنین برای حذف اثر تداخل کاتیون‌ها بخصوص کاتیون Mo^{+2}، از ترکیب اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) در فاز خوراک بعنوان عامل پوشاننده استفاده شد. پارامترهای مؤثر بر فرآیند انتقال مورد مطالعه قرار گرفت و سرانجام با بهینه‌سازی شرایط حاکم، انتقال تقریباً ۸٦ درصد اورانیوم از فاز خوراک حاصل گردید.

کلید واژه: Dibenzo 18 crown 6، حمل‌کننده، توده غشاء مایع، کمپلکس آنیونی، انتقال، کلرید اورانیل.

مقدمه

انتقال یون‌های فلزی از غشاء حاوی لیگاند آلی نقش مهمی در بسیاری از فرآیندهای بیولوژیکی بازی می‌کند [۱]. فرآیند اغلب در حضور ترکیبات استخراج‌کننده در فاز غشاء به آسانی انجام می‌گیرد. یک احتمال قوی برای انتقال یون‌های فلزی شامل تبدیل یون فلزی به کمپلکس آنیونی در فاز خوراک می‌باشد، در نتیجه کمپلکس تشکیل شده از میان توده غشاء مایع عبور می‌کند [۲]. بطور کلی سه نوع مختلف از غشاء مایع وجود دارد: (۱) غشاء مایع توده‌ای[۱] (BLM)، (۲) غشاء مایع امولسیونی[۲] (ELM)، (۳) غشاء مایع پایه‌دار[۳] (SLM) [۳]. غشاء مایع توده‌ای عبارت است از فاز آلی با دانسیته کمتر که فازهای آبی بالای آن قرار می‌گیرند، چون سرعت انتقال بصورت نفوذی کنترل می‌شود بنابراین ضخامت غشاء یا فاصله بین فاز خوراک و دریافت‌کننده باید بحدی باشد که سرعت هم‌زدن یکنواخت، پدیده انتقال جزء موردنظر را بهبود بخشد. هم‌خوردن مؤثر به همراه کاهش ضخامت غشاء می‌تواند سرعت انتقال مناسبی برای جزء موردنظر ایجاد کند. Nanda و همکارانش [٤] بر روی سیستم انتقال گزینشی یون اورانیل در حضور برخی فلزات و توریم از

[1] Bulk Liquid Membrane
[2] Emulsion Liquid Membrane
[3] Supported Liquid Membranes

توده غشاء مایع مطالعه نموده‌اند. در این مطالعه غشاء حاوی دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید در حلال کلروفرم و فاز اصلی خوراک حاوی یون اورانیل و سایر فلزات همراه بوده است که با تنظیم PH فازخوراک وبا بهینه سازی پارامترهای مؤثر انتقال بیش از ۹۸٪ یون اورانیل در مدت زمان کمتر از ۳ ساعت انجام گرفت.

Ramkumar و همکارانش [۵] در مطالعه‌ای در مورد جداسازی به روش توده غشاء مایع، نشاد دادند که کرون اترها استخراج‌کننده مناسب برای انتقال کمپلکس آنیونی یون اورانیل از توده غشاء مایع می‌باشند. در این کار تجری با انجام یکسری آزمایشات برای بهینه سازی شرایط آزمایش مقدار انتقال یون اورانیل تحت شرایط اعمال شده را بیش از ۸۹٪ گزارش داده شد.

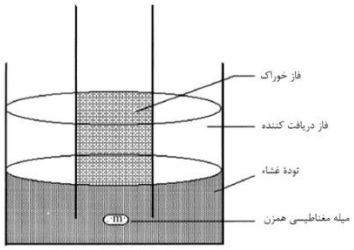
مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده: نیترات اورانیل شش‌آبه با فرمول شیمیایی $UO_2(NO_3)_2.6\ H_2O$ و خلوص ۹۹٪، کلرید پتاسیم با خلوص ۹۹/۵٪، EDTA با فرمول شیمیایی $C_{10}H_{16}N_2O_8$ و خلوص ۹۹٪، هیدروکلریک اسید با خلوص ۳۷٪، DB18C6 با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{24}O_6$ و خلوص ۹۹/۹٪، کلروفرم با خلوص ۹۹/۸٪. (تمام مواد تولید شرکت Merck).

دستگاه‌ها: pHمتر دیجیتال با الکترود جیوه و شیشه‌ای (مدل CG-841)، دستگاه اسپکترومتر پلاسمای کوپل شدهٔ القایی –ICP– (مدل Perkin-Elmer , 7300DV)، سل‌های شیشه‌ای دو جداره برای مجاور کردن همزمان فازها، مگنت با پوشش تفلونی و همزن مدل IKA®RH basic 2، برای همزدن غشاء.

روش کار در محیط شبیه‌سازی شده

مطالعات با استفاده از نوعی سل بنام سل انتقال [٦] که در شکل (۱) نشان داده شده است، انجام شد و کلیه آزمایشات انتقال در دمای اتاق انجام پذیرفت. همچنین، بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی اثرگذار بر میزان انتقال یون اورانیل از غشاء مایع در این تحقیق بصورت کلاسیک انجام پذیرفت. محلول خوراک به حجم ۵ میلی‌لیتر حاوی یون اورانیل با غلظت ۲×۱۰^{-۳} مولار یا ترکیبی از یون‌های فلزی با غلظت مشخص به همراه یون اورانیل بود. علاوه بر این غلظت KCl در محلول خوراک برابر با ۲ مولار و pH آن برابر با ٤ بود. فاز غشاء با حجم ۲۰ میلی‌لیتر و حاوی حمل‌کنندهٔ DB18C6 در رقیق‌کنندهٔ کلروفرم تهیه شد. ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید رقیق بعنوان فاز دریافت‌کننده بکار گرفته شد. سل استفاده شده در این تحقیق از یک استوانه داخلی با قطر ۲ سانتی‌متر در داخل ظرف استوانه‌ای خارجی با قطر ٤ سانتی‌متر تشکیل شده است. برای انتقال گزینشی یون اورانیل از غشاء مایع و حذف اثر تداخل سایر یون‌های فلزی در محیط که شامل مولیبدن، نئوبیوم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن بودند، محلول EDTA با غلظت ۵×۱۰^{-٤} مولار بعنوان عامل پوشانندهٔ یون‌های مزاحم در فاز خوراک بکار گرفته شد.

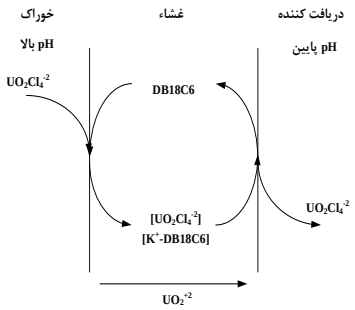


شکل ۱: تصویر سل انتقال

نتایج و بحث

مکانیسم انتقال

کرون‌اترها نوعی ترکیبات ماکروسیلیک هستند. فعالیت حمل‌کنندگی ترکیبات ماکروسیلیک به گیراندازی کاتیون‌ها در حفره این ترکیبات و تشکیل کمپلکس‌های پایدار نسبت داده می‌شود [۵]. مکانیسم انتقال اورانیوم در تودهٔ غشاء مایع بصورت شماتیکی در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق این مکانیسم در سطح مشترک فاز خوراک/غشاء، یون‌های اورانیوم بعلت تشکیل کمپلکس قوی با کلرید به داخل غشاء مایع جذب می‌شوند. کمپلکس کلرید اورانیوم وارد حفره کرون‌اتر شده و کمپلکس تشکیل شده با کاتیون متناظر در اطراف آن عرض غشاء را طی کرده حال در طرف دیگر غشاء بعلت عملکرد تهی‌سازی یون H^+ در فاز دریافت‌کننده، کمپلکس کلرید اورانیوم به داخل فاز آبی دریافت‌کننده تخلیه می‌شود. حمل‌کنندهٔ پروتونه شدهٔ آزاد در مرز مشترک فاز غشاء/دریافت‌کننده بصورت برگشتی عرض غشاء را طی کرده و درسطح مشترک از خوراک/غشاء تجمع می‌کند و این سیکل مرتب تکرار می‌شود.

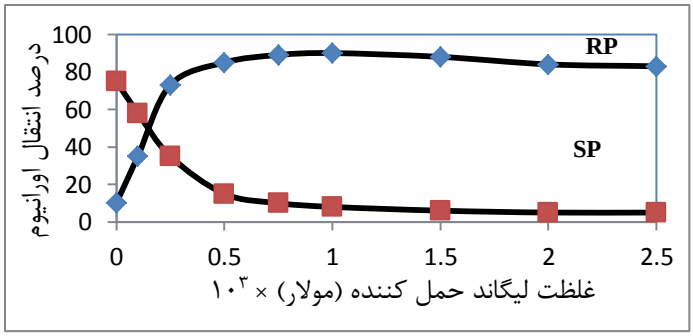


شکل ۲: مکانیسم انتقال یون اورانیل در غشاء مایع حاوی DB18C6

همچنین قطبش غلظت گونه‌های مختلف در فازها با همزدن پیوسته غشاء در طی آزمایش به حداقل رسانده می‌شود. عدم نفوذ سایر یون‌ها به فاز دریافت‌کننده بعلت حضور عامل پوشانندهٔ EDTA بود.

بررسی اثر غلظت حمل‌کنندهٔ DB18C6 در فاز غشاء

تأثیر غلظت حمل‌کننده در فاز آلی بر بازده انتقال اورانیوم مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل (۳) نشان داده شده است.

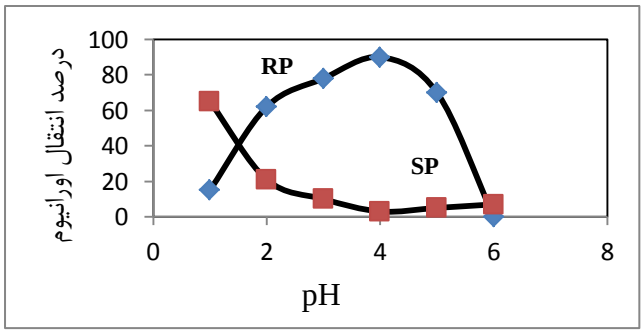


شکل ۳: اثر غلظت لیگاند فاز آلی (حمل‌کننده) بر درصد انتقال اورانیوم

با افزایش در غلظت حمل‌کننده در فاز غشاء از مقدار 10^{-4} تا 10^{-3} مولار، افزایش در انتقال یون اورانیل حاصل می‌شود. در ضمن با افزایش بیش از این مقدار در غلظت حمل‌کننده در فاز غشاء منجر به کاهش اندکی در فرآیند انتقال یون اورانیل می‌گردد که این امر بعلت درجه سینتیک انتقال می‌باشد [۷]. بنابراین در تمام آزمایش، غلظت حمل‌کننده در مقدار 10^{-3} مولار نگه داشته شد.

بررسی pH فاز خوراک

مطالعه بررسی pH فاز خوراک بر فرآیند انتقال یون اورانیل در محدودهٔ ۱ تا ٦ مورد مطالعه قرار گرفت.

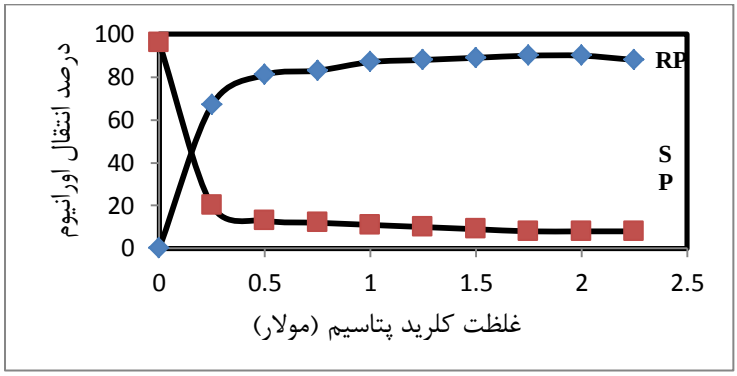


شکل ٤. اثر pH فاز خوراک بر انتقال اورانیوم

در شکل (٤) مشهود است که انتقال یون اورانیل از فاز خوراک به داخل فاز غشاء و تخلیه آن به درون فاز دریافت‌کننده در pH بهینه برابر با ٤ برای فاز خوراک ایجاد می‌گردد. به دلیل پایین بودن pH فاز دریافت‌کننده (pH=۱) بهتر است pH فاز خوراک در حدی باشد که اختلاف pH بین دو طرف غشاء عامل انتقال یون اورانیل از فاز خوراک به فاز دریافت‌کننده باشد. با این وجود در pHهای پایین‌تر و بالاتر از این مقدار، انتقال یون اورانیل به شدت کاهش می‌یابد.

بررسی اثر غلظت KCl در فاز خوراک

کرون‌اتر نوع DB18C6 بعنوان عامل حمل‌کنندهٔ مناسب برای انتقال گزینشی نمک‌های پتاسیم مربوط به آنیون‌های مختلف از تودهٔ غشاء مایع می‌باشد و در این تحقیق آزمایشات با لیگاند DB18C6 نشان داد که انتقال یون UO_2^{2+} بطور عمده در حضور پتاسیم کلرید در محلول خوراک بعلت تشکیل کمپلکس آنیونی $[UO_2(Cl)_4]^{2-}$ تسهیل می‌یابد. در غلظت ۲ مولار پتاسیم کلرید و در pH برابر با ٤ فاز خوراک، حداکثر درصد انتقال یون اورانیل حاصل شد. افزایش بیش از این در مقدار KCl منجر به کاهش انتقال می‌شود. اگرچه مازاد غلظت Cl^- برای تبدیل کامل یون UO_2^{2+} به کمپلکس $[UO_2(Cl)_4]^{2-}$ لازم می‌باشد اما بیش از حد بودن مازاد غلظت این گونه به دلیل رقابت در انتقال بین گونه‌های Cl^- آزاد و $[UO_2(Cl)_4]^{2-}$، نفوذ گونه مورد نظر در فاز غشاء را کاهش می‌دهد. غلظت‌های مختلف گونهٔ Cl^- در محدودهٔ ۰ تا ۲/۵ مولار مطابق شکل (۵) نشان داده شد.



شکل ۵: اثر غلظت KCl بر درصد انتقال اورانیوم

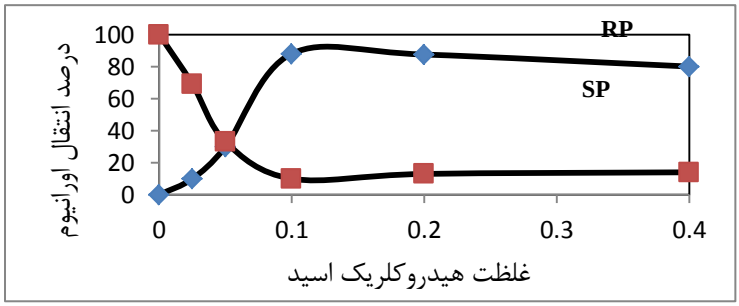
اثر رقیق‌کننده های مختلف در فاز غشاء

همچنین اثر نوع رقیق‌کننده در فاز غشاء (کلروفرم، تتراکلرید کربن ودی‌کلرواتان) بعنوان پارامتر اثرگذار بر بازده انتقال در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار مشاهده شده در تحقیق حاضر به ترکیب مشخصات فیزیکی متفاوت و مؤثر بر فرآیند انتقال توسط رقیق‌کنندهٔ مورد نظر در یک زمان مشخص، می‌تواند نسبت داده شود که در نهایت کلروفرم با ضریب دی‌الکتریک ٤/٨ بعنوان رقیق‌کننده مناسب انتخاب شد.

بررسی اثر نوع و غلظت اسید معدنی بعنوان فاز دریافت‌کننده

نوع و ترکیب فاز دریافت‌کننده اثر چشمگیری بر بازدهٔ انتقال دارد. برای حرکت کمپلکس ایجاد شده در فاز غشاء از فاز خوراک به فاز دریافت‌کننده، لازم است اختلاف غلظت یون هیدروژن بین دو سمت غشاء حفظ شود. بنابراین انتخاب یک اسید معدنی مناسب بعنوان فاز دریافت‌کننده لازم می‌باشد. درصد انتقال یون‌های اورانیل به داخل فاز دریافت‌کننده با بکارگیری غلظت ۱ مولار سه اسید معدنی هیدروکلریک، نیتریک و سولفوریک آزمایش شد با توجه به نتایج حاصله هیدروکلریک اسید بعنوان فاز دریافت‌کنندهٔ مناسب بعلت گرایش بالای یون کلرید در بین سایر گونه‌های مورد استفاده برای تهی‌سازی گونه‌های پایدار

$UO_2Cl_4^{2-}$ از غشاء به فاز دریافت‌کننده عمل می‌کند [۸]. همچنین اثرات غلظت هیدروکلریک اسید بر رو انتقال اورانیوم مطالعه شد و طبق نتایج (شکل ٦) کلریدریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار بعنوان فاز دریافت‌کنندهٔ مناسب انتخاب شد.



شکل ٦: اثر غلظت فاز دریافت‌کننده بر درصد انتقال اورانیوم

بررسی اثر زمان

غلظت‌های متفاوت اورانیوم در فازهای خوراک و دریافت‌کننده بصورت تابعی از زمان انجام فرآیند انتقال نشان داد که استخراج اورانیوم از فاز خوراک به داخل غشاء مایع تقریباً پس از گذشت زمان ۵ ساعت کامل می‌شود. اما، تخلیه آن به فاز دریافت‌کننده با سرعت کندتری صورت می‌گیرد. بنابراین، می‌توان گفت که تخلیهٔ یون اورانیوم در نتیجهٔ کمپلکس آن با لیگاند DB18C6، تعیین‌کنندهٔ نرخ انتقال از غشاء می‌باشد [۹]. سرانجام انتقال یون اورانیوم از فاز آبی خوراک به داخل فاز دریافت‌کننده پس از گذشت زمان ۸ ساعت تقریباً کامل شد.

انتقال گزینشی یون اورانیل

انتقال گزینشی یون اورانیل در حضور سایر فلزات با افزودن EDTA بعنوان عامل پوشاننده در شرایط بهینه انجام گرفت که نتایج در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱: انتقال گزینشی یون اورانیل از ترکیب چند جزئی در حضور EDTA

عناصر ترکیب	ترکیب محلول خوراک (مولار)	٪ یون در فاز دریافت‌کننده
اورانیوم	۲×۱۰^{-۱}	۸٤
نئوبیوم	۲×۱۰^{-٤}	۰/۷
مولیبدن	۲×۱۰^{-٤}	۰/۸۳
وانادیم	۲×۱۰^{-٤}	۰/٦۸
تنگستن	۲×۱۰^{-٤}	۰/۷٤
تیتانیوم	۲×۱۰^{-٤}	۱/٤

شرایط بهینه: غلظت حمل‌کننده در غشاء کلروفرم برابر با ۱×۱۰^{-۳} مولار، pH فاز خوراک برابر با ٤، غلظت هیدروکلریک اسید بعنوان فاز دریافت‌کننده برابر با ۰/۱ مولار، غلظت ترکیب پوشانندهٔ EDTA برابر با ۵×۱۰^{-٤} مولار.

نتیجه‌گیری

لیگاند DB18C6 توانست بطور موفقیت‌آمیزی بعنوان حمل‌کننده برای انتقال کمپلکس آنیونی کلرید اورانیل از تودهٔ غشاء مایع کلروفرم استفاده شود. این روش به دلیل هزینهٔ پایین و بهرهٔ انرژی بالا قابل استفاده در کاربردهای صنعتی می‌باشد. تحقیق انجام گرفته برای جداسازی یون اورانیل از سایر کاتیون‌ها و بازیابی اورانیوم از محلول‌های لیچ‌شدهٔ حاصل از فرآیندهای هیدرومتالورژی و عملیات بر روی مواد هسته‌ای مفید قابل استفاده خواهد بود.

مراجع

1. B. C. Pressmann, Inorganic Biochemistry, Vol. 1 (G. L. Eichohorn, Ed.), Elsevier, New York, (1973).
2. Z. M. Gu, D. T. Wasan, and N. N. Li, J. Membr. Sci., Vol. 26, Page 129, (1986).
3. A. M. Sastre et al., "Improved techniques in liquid membrane separations", Sep. Purif. Methods, Vol. 27, Page 213, (1998).
4. D. Nanda, M. S. Oak, B. Maiti, H. P. S. Chauhan, P. K. Dutta, "Selective and Uphill Transport of Uranyl Ion in the presence of some base metals and Thorium across Bulk Liquid Membrane by Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid", Separation Science and Technology, Vol 37, Pages 3357-3367, (2002).
5. J. Ramkumar, B. Maiti, P. K. Mathur, K. Dhole, "Crown Ethers as Carriers for the Transport of Anionic Thiocyanate Complex of Uranyl Ion Across a Bulk Liquid Membrane", Separation Science and Technology, Vol 35, Pages 2535-2541, (2000).
6. J. Ramkumar, B. Maiti, S.K. Nayak and P.K. Mathur, "Facilitated transport of alkali metal ions across a bulk liquid membrane containing phenoxy compounds as carriers", Sep. Sci. Technol. 34 (10), Page 2069, (1999).
7. K. Akiba, H. Hashimoto, "Uranium(VI) transport through liquid membrane supported with trioctylphosphine oxide". Anal. Sci., 2 (6): 541–544, (1986).
8. D. S. Lakshmi, P. K. Mohapatra, D. Mohan, V. K. Manchanda, "Uranium transport using a PTFE flat-sheet membrane containing alamine 336 in toluene as the carrier". Desalination, Vol. 163, pages 13–18, (2004).
9. S. Dadfarnia, M. Shamsipur, "Highly selective membrane transport of Zn^{2+} ion by a cooperative carrier composed of 1,10-diaza-18-crown-6 and palmitic acid". Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 65 (10), pages 2779–2783, (1992).