

## بررسی اثر نوع عریان‌ساز بر بازیابی اورانیم از فاز آلی حاوی آلومین ۳۳۶ در دماهای

### مختلف

فاضل ضحاک فر،\* امیر چرخ، میثم تراب‌مستعدی، رضا داورخواه، پریسا ظاهری، علی یداللهی

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

### چکیده

بازیابی اورانیم از فاز آلی حاوی آلومین ۳۳۶ بررسی شد. ابتدا اورانیم از محلول سولفات با استفاده از آلومین ۳۳۶ با غلظت  $0/05 \text{ mol/L}$  به میزان  $250 \text{ ppm}$  استخراج گردید. بازیابی اورانیم از فاز آلی بارگذاری شده با اورانیم توسط عریان‌سازهای اسیدی (غلظت  $4 \text{ mol/L}$ )، خشی و بازی (غلظت  $0/5 \text{ mol/L}$ ) انجام گرفت که  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  با  $0/5$  تا  $100\%$  بازیابی بهترین عملکرد را داشت. بازیابی با استفاده از عریان‌سازهای تازه تهیه شده تا چهار مرحله انجام گرفت که نتایج نشان داد که عمده بازیابی با عریان‌سازها در مرحله اول انجام می‌شود. اثر دما بر بازیابی بررسی شد و تغییرات آنتالپی بدست آمده نشان داد که بازیابی با اکثر عریان‌سازهای مورد استفاده گرم‌گیر است. کلیدواژه: بازیابی، استخراج حلالی، اورانیم، آنتالپی، محلول سولفات، محلول فروشویی، آلومین ۳۳۶

### مقدمه

امروزه یکی از نیازهای زندگی روزمره بشر، انرژی است. با افزایش تقاضای انرژی و گرم‌تر شدن کره زمین به دلیل سوزاندن زغال‌سنگ و سایر هیدروکربن‌ها، انرژی هسته‌ای گزینه‌ای مهم برای تامین انرژی است. در حال حاضر، اورانیم مهمترین سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای می‌باشد که در خلال چرخه سوخت هسته‌ای تهیه می‌شود [۱]. پس از دست یافتن به چرخه سوخت هسته‌ای، کاستن میزان اورانیم مصرفی و بهره‌گیری کامل‌تر از آن جهت قرار دادن اورانیم بیشتر در اختیار آیندگان مهم‌ترین هدف می‌باشد. خالص‌سازی اورانیم مرحله‌ای مهم در چرخه سوخت هسته‌ای می‌باشد. در فرآیندهای مختلفی از این صنعت، اورانیم به همراه یون‌های فلزی و غیرفلزی در فاز آبی قرار دارد که بایستی به صورت انتخابی از این یون‌ها جدا گردد. روش‌های استخراج حلالی، رسوب‌دهی انتخابی، تبادل یونی و روش‌های غشایی از مهم‌ترین روش‌ها برای دستیابی به این هدف می‌باشند [۲].

روش استخراج حلالی در مقایسه با سایر روش‌ها دارای سادگی عملیات، سرعت و توان عملیاتی بالا بوده و متداول‌ترین روش برای جداسازی انتخابی اورانیم از محلول فروشویی سنگ معدن است. مروری بر

تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که استخراج‌گرهای آمینی کاربرد گسترده‌ای در استخراج اورانیم از محیط سولفات‌ها دارند [۳-۶]. تحقیقات در مورد استخراج‌گرهای آمینی نشان می‌دهد که آمین نوع سوم نسبت به سایر استخراج‌گرها راندمان و انتخاب‌پذیری بالاتری برای استخراج اورانیم دارد [۷، ۸]. نشان داده شده است که آل‌امین ۳۳۶ جهت استخراج اورانیم از محیط سولفات‌ها نسبت به دیگر استخراج‌گرهای آمینی عملکرد بهتری دارد [۹]. عمل‌گریان‌سازی اورانیم از آل‌امین ۳۳۶ توسط عوامل مختلفی از قبیل کلریدریک‌اسید [۱۰، ۱۱]، سولفوریک‌اسید [۵، ۱۲]، آب اکسیژنه، آمونیاک، آمونیوم‌کلرید، نیتریک‌اسید [۵] بررسی شده است. استخراج حلالی اورانیم از محیط سولفات‌ها با استفاده از استخراج‌گر آل‌امین ۳۳۶ به صورت ناپیوسته انجام گردید. پس از تهیه فاز آلی حاوی اورانیم، اثر تعداد مراحل‌گریان‌سازی و دما بر بازیابی اورانیم از فاز آلی توسط‌گریان‌سازهای مختلف بررسی شد. در این مطالعه تغییرات آنتالپی و واکنش بازیابی اورانیم برای اولین بار بدست آمدند.

## روش کار

جهت تهیه فاز آبی خوراک، نمک اورانیل استات ( $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) تهیه شده از شرکت مرک آلمان در آب مقطر حل شد و به آن سولفوریک‌اسید اضافه گردید. استخراج حلالی با استفاده از آل‌امین ۳۳۶ تجاری تهیه شده از شرکت نت‌سان چین انجام شد. این استخراج‌گر مخلوطی از آمین‌های نوع سوم  $\text{C}_8\text{-C}_{10}$  است که جرم مولکولی آن در محدوده ۳۸۸-۳۹۱ می‌باشد [۱۳]. از کروزن نیز جهت رقیق‌سازی آل‌امین ۳۳۶ استفاده شد. به منظور تهیه فاز آلی حاوی اورانیم، ابتدا کروزن به مدت ۲۴ ساعت با آب اشباع شد و آل‌امین ۳۳۶ در آن حل گردید. ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آلی و فاز آبی خوراک به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $25^\circ\text{C}$  در تکاننده با سرعت ۱۵۰ rpm در تماس با یکدیگر قرار گرفتند. سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جداکننده جدا شد. غلظت اورانیم در فاز آبی با طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسما جفت شده القایی تعیین گردید و مقدار اورانیم راه یافته به فاز آلی از طریق موازنه جرم بدست آمد. سپس آزمایش‌های بازیابی با تماس ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آلی حاوی اورانیم بدست آمده از استخراج حلالی و محلول‌گریان‌ساز به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $25^\circ\text{C}$  در تکاننده با سرعت ۱۵۰ rpm انجام شد. از  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  با غلظت ۴ mol/L و  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  با غلظت ۰/۵ mol/L و  $\text{H}_2\text{O}$  به عنوان عوامل‌گریان‌ساز استفاده گردید. غلظت اورانیم در محلول‌گریان‌ساز توسط طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES) تعیین شد و درصد بازیابی از معادله (۱) بدست آمد:

$$S = \frac{[M]_{aq,s}}{[M]_o} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله  $[M]_{aq,s}$  غلظت تعادلی اورانیم در محلول عریان‌ساز و  $[M]_o$  غلظت اورانیم در فاز آلی بارگذاری شده با اورانیم می‌باشد.

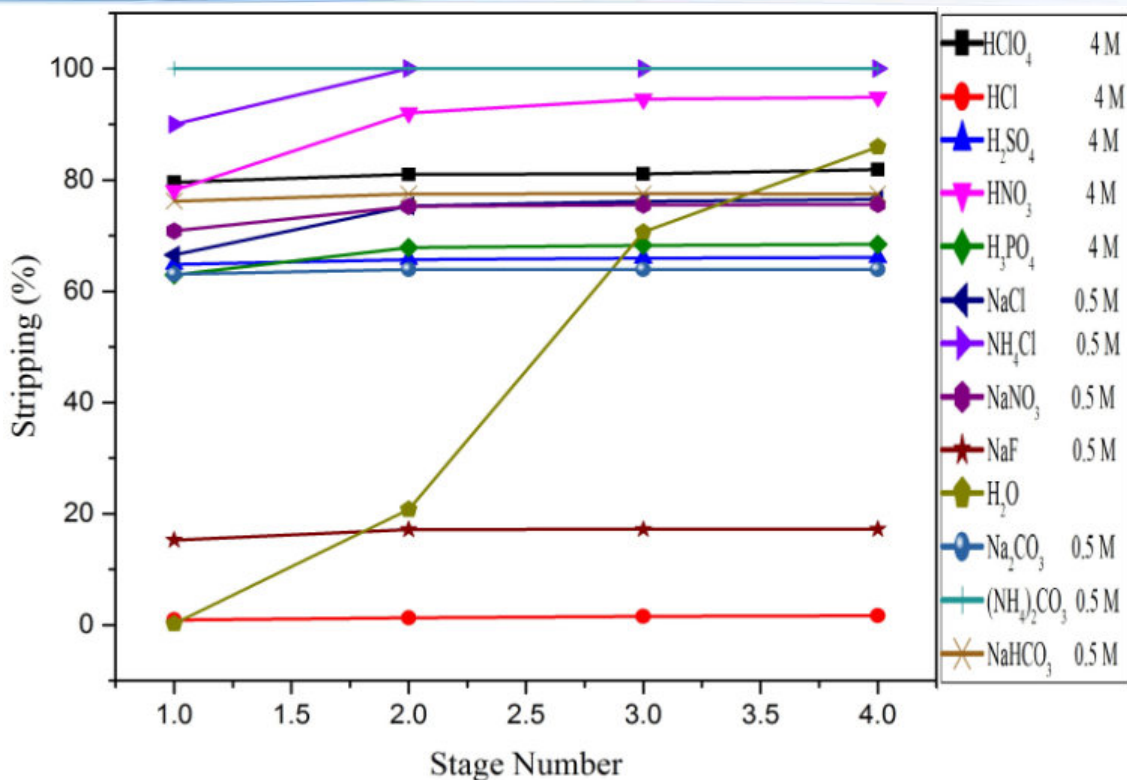
### نتایج

ابتدا استخراج حلالی توسط آلومین ۳۳۶ با غلظت ۰/۰۵ mol/L انجام شد و فاز آلی حاوی ۲۵۰ ppm اورانیم تهیه گردید. سپس جهت بازیابی اورانیم از فاز آلی، عریان‌سازهای مختلفی بکار گرفته شد. برای این منظور فاز آلی در دمای ۲۵ °C به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با ۳ دسته عریان‌ساز اسیدی، خنثی و بازی قرار گرفت. عریان‌سازهای اسیدی دارای غلظت ۴ mol/L و عریان‌سازهای خنثی و بازی دارای غلظت ۰/۵ mol/L بودند. جهت بهبود درصد بازیابی اورانیم از فاز آلی، بازیابی تا چهار مرحله با استفاده از عریان‌ساز تازه تهیه شده انجام گرفت. به گونه‌ای که پس از هربار بازیابی و جداسازی فاز آلی و آبی، فاز آلی مجدداً در تماس با عریان‌ساز تازه تهیه شده قرار می‌گرفت تا مرحله بعدی بازیابی انجام گیرد. نتایج بازیابی اورانیم از استخراجگر آلومین ۳۳۶ توسط عریان‌سازهای مختلف در شکل ۱ آورده شده است.

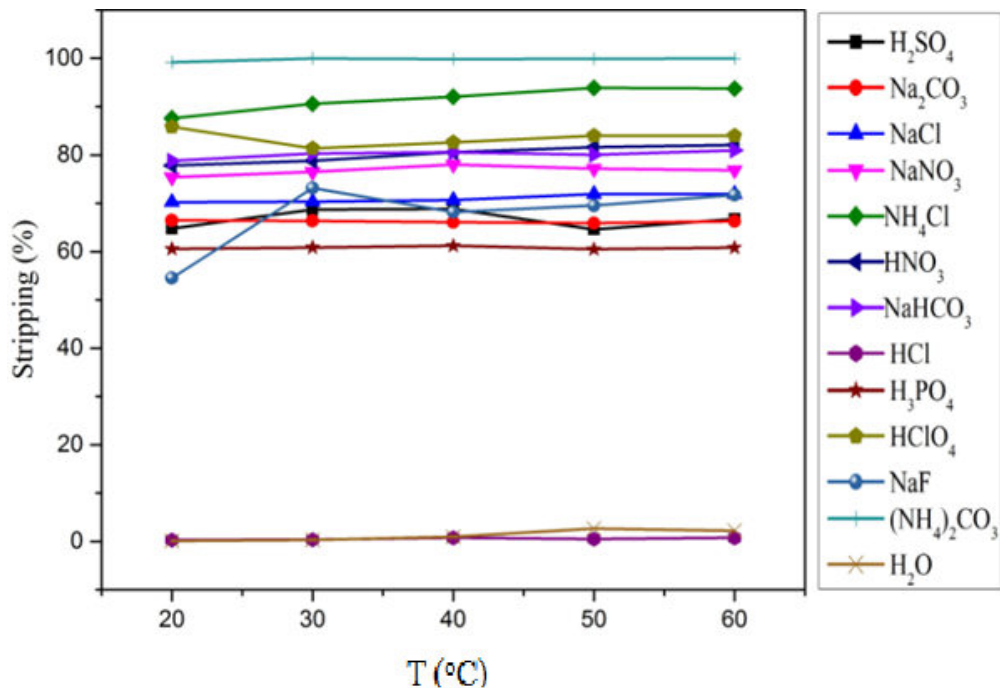
پس از بررسی اثر تعداد مراحل بر بازیابی، اثر دما بر بازیابی اورانیم از فاز آلی نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور بازیابی اورانیم توسط ۱۳ عریان‌ساز در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ انجام شد که نتایج این آزمایش‌ها در شکل ۲ آورده شده است.

طبق رابطه وانت هوف، تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب عکس دما به صورت خطی است که از شیب خط، تغییرات آنتالپی بدست می‌آید (معادله ۲). با استفاده از این رابطه تغییرات آنتالپی واکنش بازیابی محاسبه شد که در جدول ۱ ارائه شده است.

$$\text{Log } D = - \left( \frac{\Delta H}{2.303 R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + C \quad (2)$$



شکل ۱. اثر تعداد مراحل بازیابی بر درصد بازیابی اورانیوم از فاز آلی



شکل ۲. اثر دما بازیابی بر درصد بازیابی اورانیوم از فاز آلی

جدول ۱. تغییرات آنتالپی واکنش بازیابی اورانیم از فاز آلی

عریان‌ساز (4 mol/L)	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
ΔH (kJ/mol)	۵/۵۵۵	۷/۴۱۳	۱/۰۴۲	۷/۰۹۸	۱۶/۵۳۱
عریان‌ساز (0.5 mol/L)	NH <sub>4</sub> Cl	NaNO <sub>3</sub>	NaCl	NaF	H <sub>2</sub> O
ΔH (kJ/mol)	۱۹/۸۳۷	۵/۵۵۶	۲/۴۷۸	۱۵/۳۶۷	۸۲/۷۲۴
عریان‌ساز (0.5 mol/L)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
ΔH (kJ/mol)	۵۵/۶۶۲	۱/۱۵۰	-۰/۶۸۶		

### بحث و نتیجه‌گیری

نتایج اثر تعداد مراحل بر بازیابی نشان داد که برای اکثر عریان‌سازها افزایش مراحل و استفاده از عریان‌ساز تازه تهیه شده در هر مرحله تاثیر زیادی بر بازیابی ندارد و عمده بازیابی اورانیم در مرحله اول اتفاق می‌افتد. بازیابی توسط HNO<sub>3</sub>، NH<sub>4</sub>Cl و NaCl از مرحله اول به دوم بهبود یافت. درصد بازیابی با H<sub>2</sub>O در مرحله اول ۰/۲۳۸٪ بود و از هر مرحله به مرحله بعدی افزایش یافت و در مرحله چهارم به ۸۵/۹۴٪ رسید. آب مقطر در مراحل ابتدایی اسید موجود در فاز آلی را خارج کرده و در مراحل بعدی آب مقطر تازه، بازیابی اورانیم را انجام می‌دهد. مطابق با این آزمایش‌ها ۰/۵ mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بهترین عملکرد را در بین عریان‌سازها داشت و در مرحله اول دارای ۱۰۰٪ بازیابی اورانیم بود. همچنین آزمایش‌ها نشان داد که آلومین ۳۳۶ در مجاورت HNO<sub>3</sub>، HClO<sub>4</sub> و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> با غلظت ۴ mol/L تخریب شده و در مرز فاز آلی و آبی بصورت ذرات با رنگ قرمز رسوب می‌کند.

نتایج اثر دما بر بازیابی (شکل ۲) نشان داد که افزایش دما تاثیر زیادی بر درصد بازیابی ندارد و عموماً با افزایش دما تغییر چشمگیری در درصد بازیابی حاصل نمی‌شود. تغییرات آنتالپی واکنش بازیابی اورانیم با استفاده از معادله وانت‌هوف و رسم تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب عکس دما بدست آمد که در

جدول ۱ ارائه شده است. این نتایج نشان داد که تغییرات آنتالپی واکنش بازیابی اورانیم توسط تمامی عریان‌سازهای بررسی شده در این مطالعه (به جز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) مثبت بوده و واکنش گرماگیر است.

## مراجع

1. Nasab, M.E., *Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands*. Fuel, 2014. 116: p. 595-600.
2. Opratko, V., *Purification of yellow cake*. 1965, Google Patents.
3. Kumar, J.R., et al., *A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions*. Separation & Purification Reviews, 2011. 40(2): p. 77-125.
4. Lyle, S.J. and M. Tamizi, *A study of equilibria in the extraction of uranium (VI) from aqueous sulphate solution by tri-n-octylamine in benzene or petroleum spirit*. Hydrometallurgy, 1983. 11(1): p. 1-11.
5. Kumar, J.R., et al., *Solvent extraction of uranium (VI) and separation of vanadium (V) from sulfate solutions using Alamine 336*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2010. 285(2): p. 301-308.
6. Južnič, K. and Š. Fedina, *The extraction of uranium (IV) from sulphuric acid by tri-octylamine in benzene*. Microchimica Acta, 1974. 62(1): p. 39-44.
7. Yu, C., et al., *Extraction of U (VI) with N, N'-dimethyl-N, N'-dioctylsuccinylamide in toluene*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007. 272(1): p. 199-201.
8. Lapka, J., et al., *Extraction of uranium (VI) with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions*. Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology, 2009. 97(6): p. 291-296.
9. Kim, C.-J., et al., *Solvent extraction studies on uranium using amine based extractants and recovery from low grade ore leach liquors*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012. 23(7): p. 1254-1264.
10. Crouse, D.J. and K. Brown, *Amine extraction processes for uranium recovery from sulfate liquors*. Vol. 1. 1956: Oak Ridge National Laboratory.
11. Rydberg, J., *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*. 2004: CRC Press.
12. Morais, C., et al., *Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide*. Minerals engineering, 2005. 18(13): p. 1331-1333.
13. Ramadevi, G., et al., *Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012. 294(1): p. 13-18.