بررسی تاثیر غلظت اورانیم، نسبت مولی یون کربنات به یون اورانیل، و زمان پیرسازی بر راندمان رسوب‌دهی آمونیوم اورانیل کربنات

محمدحسن صادقی ، امین زارعان

شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، اصفهان

چکیده

آمونیوم اورانیل کربنات یکی از محصولات میانی در فرآیند تبدیل کیک زرد به گاز هگزا فلوراید اورانیم است که با تزریق محلول آمونیوم کربنات به محلول اورانیل نیترات تولید می‌شود. راندمان رسوب‌دهی اورانیم مهم‌ترین پارامتر این فرآیند محسوب می‌شود، زیرا موفولوژی و توزیع اندازه ذرات پودر آمونیوم اورانیل کربنات تولیدی در این فرآیند به علت تبدیل شدن به هگزا فلوراید اورانیم اهمیت چندانی ندارد. در این تحقیق به صورت تجربی تاثیر برخی از پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان رسوب‌دهی اورانیم حاصل از تزریق محلول آمونیوم کربنات به محلول اورانیل نیترات بررسی شده است. نتایج نشان داد که زمان پیرسازی تاثیر چندانی بر راندمان رسوب‌دهی اورانیم ندارند. افزایش پارامترهای نسبت مولی آمونیوم کربنات به اورانیل نیترات و غلظت اورانیم محلول اورانیل نیترات سبب افزایش راندمان رسوب‌دهی می‌گردد.

کلید واژه‌ها: *آمونیوم اورانیل کربنات، اورانیل نیترات، راندمان رسوب‌دهی، بهینه‌سازی*

۱. مقدمه

آمونیوم اورانیل کربنات (AUC) از محصولات میانی چرخه سوخت هسته‌ای است که از رسوب‌گیری محلول-های اورانیل نیترات (UNH) و یا اورانیل فلوراید، با محلول آمونیوم کربنات (AC)، و یا مخلوط گازی دی‌اکسید کربن –آمونیاک، تولید می‌شود. فرآیند تولید AUC برای اولین مرتبه توسط نوکم در سال ۱۹۶۰ میلادی و در آلمان ارائه شد، و سپس در کشورهایی چون آلمان، سوئد، کره، و آرژانتین به تولید صنعتی رسید [۱]. تا کنون روش‌های مختلفی جهت رسوب‌دهی AUC از محلول UNH ارائه شده است که عبارتند از: تزریق محلول AC به محلول UNH [۲، ۳، ٤]، تزریق گازهای NH_3 و CO_2 به محلول UNH [۵، ۳]، استفاده توام از محلول AC و گازهای NH_3 و CO_2 جهت رسوب‌دهی از محلول UNH [٦، ۷، ۸]، تزریق محلول UNH به محلول AC [۱]، افزودن نمک جامد آمونیوم کربنات به محلول UNH [۹]، فرآیند همزمان استخراج حلالی UNH و رسوب-دهی از فاز آلی کروسن/تری بوتیل فسفات با استفاده از محلول AC به عنوان فاز آبی [۱۰].

تا کنون، تحقیقات زیادی برروی بررسی اثر شرایط رسوب‌دهی بر روی ترکیب شیمیایی و موفولوژی AUC انجام شده است. اما در هیچ کدام از مراجع منتشر شده، بررسی جامع تمامی پارامترهای تاثیرگذار بر راندامان رسوب‌دهی AUC انجام نشده، و تنها در دو مرجع [٤، ۹] نحوه تاثیر برخی از این پارامترها مورد مطالعه قرار گرفته است.

در این تحقیق میزان تاثیرگذاری پارامترهای زمان پیرسازی، نسبت مولی C/U، و غلظت محلول UNH بر راندمان رسوب‌دهی AUC به صورت تجربی بررسی و نحوه تاثیرگذاری آن‌ها تحلیل شده است. پایین بودن

راندمان رسوب‌دهی به معنای ورود اورانیم به محلول زیر فیلتر و افزایش هزینه بازیابی آن می‌باشد. بنابراین شناخت نحوه تاثیر پارامترهای فرآیندی بر راندمان رسوب‌دهی AUC امری ضروری است.

۲. روش کار

در آزمایش‌ها ابتدا ٤٠ میلی‌لیتر محلول UNH با غلظت ٩٤ g U/l و حاوی ۲ درصد اسید آزاد در بشر شیشه‌ای ریخته شد. سپس محلول AC با حجم، درصد، نسبت C/N، و نرخ معین به محلول UNH تزریق شد. به منظور ایجاد اختلاط مناسب در دوغاب واکنش از مگنت مغناطیسی استفاده شد. مقدار pH نهایی دوغاب ۱۰-۹ بود، که برابر pH بهینه برای رسوب‌دهیAUC می‌باشد [۹]. پس از پایان واکنش، دوغاب AUC با استفاده از فیلترهای پلی‌استایرین ٥ µm تحت خلا فیلتر شد، وکیک مرطوب حاصله به وسیله هوا در دمای محیط خشک گردید. به منظور تعیین راندمان، غلظت اورانیم در محلول زیر فیلتر با استفاده از تیتراسیون وانادومتری اندازه‌گیری می‌شد.

۳. نتایج

۳-۱. زمان پیرسازی

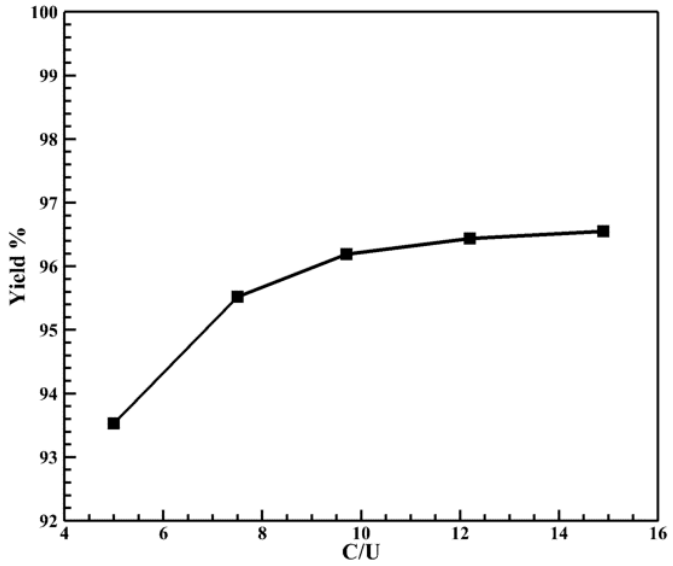
منظور از زمان پیرسازی (Aging)، زمان پس از پایان تزریق محلول AC تا زمان اتمام رسوب‌دهی است. در بررسی تاثیر زمان پیرسازی، مقادیر پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، درصد جرمی آمونیوم کربنات محلول AC، دبی محلول AC (ml/min)، دما (C˚)، و دور همزن (rpm) به ترتیب برابر ٩٤، ٣٥، ٩/٧، ٠/٥، ٤٠/٥، ١، ٢٢، و ١٠٠ انتخاب شده بودند. در جدول (۱) مقادیر مختلف زمان پیرسازی در نظر گرفته شده و راندمان فرآیند ذکر شده است. نتایج نشان می‌دهد، تغییرات زمان پیرسازی تاثیر اندکی بر راندمان رسوب‌دهی داشته و افزایش زمان پیرسازی سبب کاهش اندک راندمان رسوب‌دهی اورانیم شده است. به نظر می‌رسد کاهش اندک راندمان رسوب‌دهی مشاهده شده در زمان-های ماند بالا به علت انحلال مجدد اندکی از رسوب AUC تشکیل شده در دوغاب واکنش باشد.

جدول۱. راندمان رسوب‌دهی اورانیم در مقادیر مختلف زمان پیرسازی

زمان پیرسازی (min)	۵	۷۵	۱۲۵	۱۶۵
راندمان ٪	۹۶/۱۹	۹۶/۰۱	۹۵/۹۶	۹۵/۹۱

۳-۲. نسبت مولی C/U

منظور از نسبت مولی C/U، نسبت مولی یون کربنات در محلول AC به یون اورانیل در محلول UNH است. در بررسی تاثیر نسبت مولی C/U، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، دور همزن (rpm)، نسبت مولی C/N، درصد جرمی آمونیوم کربنات محلول AC، دبی محلول AC (ml/min)، دما (C˚)، و زمان پیرسازی (min) به ترتیب برابر ۴۰، ۱۰۰، ۰/۵، ۴۰/۵، ۱، ۲۲، و ۵ بود. در شکل (۱) نحوه تغییرات راندمان فرآیند نسبت به تغییرات نسبت مولی C/U نشان داده شده است.

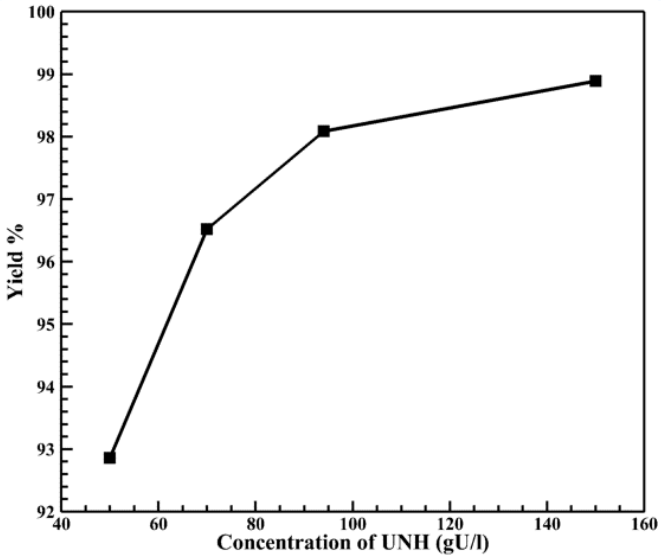


شکل۲. تغییرات راندمان رسوب‌دهی اورانیم به ازای تغییرات نسبت مولی C/U

نتایج نشان می‌دهد، افزایش نسبت مولی C/U سبب افزایش راندمان رسوب‌دهی شده است. به نظر می‌رسد علت افزایش راندمان با افزایش نسبت مولی C/U، پیشرفت و تکمیل واکنش تولید AUC باشد. با افزایش محلول AC پیشرفت واکنش تولید AUC بیشتر و در مقابل انحلال‌پذیری AUC با افزایش غلظت آمونیوم کربنات در محیط واکنش کاهش می‌یابد [٤]. افزایش نسبت مولی C/U با وجود افزایش راندمان رسوب‌دهی سبب افزایش حجم پساب تولیدی، و نیزافزایش زمان فرآیند خواهد شد. بنابراین به نظر می‌رسد در مجموع نسبت مولی C/U در حدود ۱۲ برای رسوب‌دهی مناسب باشد.

۳-۳. غلظت اورانیم در محلول UNH

در این قسمت تاثیر غلظت اورانیم در محدوده gU/l ۱۵۰-۵۰ بررسی شده است. در بررسی این قسمت مقدار پارامترهای حجم محلول AC (ml)، دور همزن (rpm)، غلظت کربنات محلول AC (mol CO_3^{2-}/L)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، دبی محلول AC (ml/min)، دمای رسوب‌گیری (°C) و زمان پیرسازی (min) به ترتیب برابر ۳۵/۷، ۱۰۰، ۵/۳۹، ۱۲/۲، ۰/٤، ۱، ۲۲، و ۵ بودند. در شکل (۲) تغییرات راندمان فرآیند در غلظت-های مختلف محلول UNH نشان داده شده است.



شکل۲. تغییرات راندمان رسوب‌دهی اورانیم به ازای تغییر غلظت‌های محلول UNH

نتایج نشان می‌دهد، افزایش غلظت اورانیم در محلول UNH سبب افزایش راندمان شده است. علت این امر احتمالا به دلیل کاهش حلالیت AUC [۹] و نیز افزایش سرعت واکنش و نتیجتاً افزایش حد پیشرفت واکنش در غلظت‌های بالاتر است. نتایج مرجع [٤] نیز تائید کننده روند صعودی راندمان با افزایش غلظت محلول UNH است. توجه به این نکته مهم است که در غلظت‌های بالاتر UNH، حجم پساب کمتر و با غلظت پایین‌تر اورانیم تولید خواهد شد، برای مثال سه بچ فرآیند رسوب‌دهی با غلظت gU/l ۵۰ حجم پساب معادل ml ۱۵۳ تولید می‌کنند، در حالی که یک بچ فرآیند رسوب‌دهی با غلظت gU/L ۱۵۰ حجم پسابی معادل ml ۷۳ خواهد داشت.

٤. بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، برخی از پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان رسوب‌دهی AUC طی فرآیند تزریق محلول AC به محلول UNH، به صورت تجربی بررسی و نحوه تاثیرگذاری آن‌ها تحلیل شده است. افزایش زمان پیرسازی (Aging) سبب کاهش اندک راندمان رسوب‌دهی اورانیم می‌شود. مطالعه حاضر نشان می‌دهد که پس از پایان

تزریق محلول AC نیازی به زمان پیرسازی زیادی برای تکمیل واکنش نیست. افزایش نسبت مولی C/U سبب افزایش راندمان رسوب‌دهی می‌شود. افزایش غلظت اورانیم در محلول UNH سبب افزایش راندمان می‌شود، و این عامل بیش از هر عامل دیگری بر روی راندمان تاثیر دارد. ضمن آنکه میزان پساب تولیدی پس از فیلتراسیون در این حالت کمتر خواهد بود.

۵. مراجع

1. Eung, H. K., et al. "A Study on Morphology and Chemical Composition of Precipitates Produced from $UO_2(NO_3)_2$-$(NH_4)_2CO_3$ Solution", J. Nuc. Mater., **209**, pp. 301-305, (1994).

2. Yi-Ming, P., Che-Bao, M., Nien-Nan, H. "The Conversion of UO_2 via Ammonium Uranyl Carbonate: Study of Precipitation, Chemical Variation and Powder Properties", J. Nuc. Mater., **99**, pp. 135-147, (1981).

3. Marajofsky, A., Perez, L., Celora, J. "On the Dependence of Characteristics of Powders on the AUC Process Parameters", J. Nuc. Mater., **178** , pp. 143-151, (1991).

4. Tel, H., Eral, M. "Investigation of Production Conditions and Powder Properties of AUC", J. Nucl. Mater., **231**, pp. 165-169, (1996).

5. Rofail, N. H. "Infrared and X-Ray Diffraction Spectra of Ammonium Uranyl Carbonate", Mater. Chem. Phys., **36**, pp. 241-245, (1994).

6. Tae-Joon, K., et al. "Crystallization Characteristics of Ammonium Uranyl Carbonate (AUC) in Ammonium Carbonate Solution", J. Nuc. Mater., **209**, pp. 306-314, (1994)

7. Mellah, A., Chegrouche, S., Barkat, M. "The Precipitation of Ammonium Uranyl Carbonate (AUC): Thermodynamic and Kinetic Investigations", Hydrometallurgy, **85**, pp. 163-171, (2007)

8. Kim, E. H., et al. "Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Uranyl Carbonate", J. Nuc. Mater., **209**, pp. 294-300, (1994)

9. Govindan, P. et al. "Development of a Reconversion Method for Uranyl Nitrate to Oxide in The Reconversion Step of Reprocessing of Irradiated Fuel", J. Radio. Nuc. Chem., **254**, pp. 65-70, (2002)

10. Chegrouche, S., Kebir, A. "Study of Ammonium Uranyl Carbonate Re-Extraction-Crystallization Process by Ammonium Carbonate", Hydrometallurgy, **28**, pp. 135-147, (1992)