استخراج اورانیوم و حذف مزاحمت آهن از محلول فروشویی بندرعباس به روش استخراج حلالی با استفاده از آمین نوع سوم

فرشته خان‌رمکی[۱،۲،*]، سید جابر صفدری[۲]، امیر سعید شیرانی[۱]، رضوان ترکمان[۲]

۱- دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای

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

چکیده

استخراج اورانیوم از محلول فروشویی بندرعباس با استفاده از آمین نوع سوم (آلامین ۳۳۶) بعنوان استخراج‌کننده مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق پس از شناسایی محلول فروشویی، پارامترهای استخراج حلالی (شامل غلظت استخراج‌کننده، اثر زمان تماس، غلظت یون سولفات، نسبت فاز آلی به آبی) بهینه شد و مزاحمت آهن بر استخراج کاهش یافت. ثوابت سینتیکی معادله واکنش و پارامترهای ترمودینامیکی (بررسی اثر دما) برای اورانیوم و آهن بدست آمد. نتایج نشان داد که استخراج اورانیوم و آهن واکنشی گرمازا و گرماگیر است و غلظت یون سولفات اثر زیادی بر میزان استخراج اورانیوم دارد.

کلیدواژه: *استخراج حلالی، اورانیوم، محلول فروشویی سولفاته، آلامین ۳۳۶، حذف آهن*

مقدمه

امروزه یکی از نیازهای زندگی روزمره بشر، انرژی است. با افزایش تقاضای انرژی و گرم شدن کره زمین به دلیل سوزاندن منابع هیدروکربنی، انرژی هسته‌ای دارای اهمیت بالایی برای تامین انرژی است. در حال حاضر، اورانیوم مهمترین سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای می‌باشد [۱]. امروزه نه‌تنها صنایع و تکنولوژی هسته‌ای، به عنوان یکی از پیچیده‌ترین صنایع شناخته شده، بلکه در طول دوران رشد خود، سبب ارتقاء و تکامل سایر صنایع نیز گردیده است. دانشمندان علوم هسته‌ای، در صدد یافتن روش‌های بهینه‌ای هستند که بتواند با بهره‌گیری از تکنولوژی‌های پیشرفته، انرژی مورد نیاز بشر را با حداقل هزینه و بیشترین تداوم تولید، تأمین کنند. در حال حاضر، برق هسته‌ای به عنوان منبع مهمی از الکتریسیته به اثبات رسیده و ۲۵ تا ۳۰ درصد برق جهان را تأمین می‌کند [۲].

یکی از مراحل مهم در چرخه سوخت هسته‌ای، مرحله خالص‌سازی می‌باشد. در فرآیندهای مختلفی از این صنعت، اورانیوم به همراه یون‌های فلزی و غیرفلزی در فاز آبی قرار دارد که بایستی به صورت انتخابی از این آنیون‌ها جدا گردد. از مهمترین روش‌های در زمینه خالص‌سازی می‌توان به روش‌های استخراج حلالی، رسوب‌دهی انتخابی، تبادل یونی و روش‌های غشایی اشاره کرد [۳]. روش استخراج حلالی (استخراج مایع-مایع) در مقایسه با سایر روش‌ها دارای سادگی عملیات، سرعت و توان عملیاتی بالا بوده و متداول‌ترین روش برای جداسازی انتخابی اورانیوم از محلول فروشویی سنگ معدن است. در بسیاری از معادن اورانیوم، پس از عملیات خردایش، عملیات فروشویی با اسید سولفوریک روی سنگ معدن اورانیوم انجام می‌پذیرد. سپس اورانیوم از محلول آبی بدست آمده، با حلال‌های آمینی استخراج می‌گردد. مروری بر تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که استخراج‌کننده‌های آمینی کاربرد گسترده‌ای در استخراج اورانیوم از محیط سولفاته دارند [٤]. تحقیقات در مورد استخراج‌کننده‌های آمینی نشان می‌دهد که آمین نوع سوم نسبت به سایر استخراج‌کننده‌ها راندمان و انتخاب‌پذیری بالاتری برای استخراج اورانیوم دارد [۵].

در این تحقیق، استخراج اورانیوم و حذف آهن از محلول فروشویی سولفاته بندرعباس با استفاده از استخراج‌کننده آلامین ۳۳٦ به صورت ناپیوسته انجام شد. پارامترهای فرآیندی مانند زمان تماس دوفاز، غلظت استخراج‌کننده، غلظت یون سولفات، pH فاز آبی و نسبت فازها به منظور استخراج حداکثری اورانیوم در حضور ناخالصی‌ها انجام پذیرفت و معادله‌های واکنش اورانیوم و آهن در محیط سولفاته با استخراج‌کننده آلامین ۳۳٦ تعیین شدند و با استفاده از عامل احیاءکننده حذف کامل آهن انجام شد. پارامترهای ترمودینامیکی استخراج اورانیوم و آهن با آلامین ۳۳٦ تعیین شدند.

روش کار

در این تحقیق از محلول فروشویی‌شده با سولفوریک اسید مجتمع تولید کیک زرد بندرعباس به عنوان محلول آبی استفاده شد و pH آن با استفاده از سولفوریک‌اسید و آمونیاک تنظیم گردید. از آلامین ۳۳۶، کروزن و ایزودکانول به ترتیب به عنوان استخراج کننده، رقیق کننده و اصلاح کننده فاز آلی استفاده گردید. از دستگاه‌های طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی از نوع نشر اتمی (ICP-AES) ساخت شرکت واریان استرالیا و کروماتوگراف یونی ساخت سوئد جهت اندازه‌گیری غلظت یون‌ها در آزمایش‌ها استفاده شد.

برای انجام آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی به روش ناپیوسته، محلول فروشویی سنگ معدن بعنوان فاز آبی حاوی اورانیوم با غلظت تقریباً ۲۴۰ ppm، آهن با غلظت ۱۰۶۰ ppm و سایر ناخالصی‌های موجود(شامل آلومینیم، منیزیم، کلسیم، منگنز و ...) و فاز آلی حاوی استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶ رقیق شده با کروزن و ایزودکانول بعنوان اصلاح‌کننده تهیه شد. این دو فاز آبی و آلی با نسبت فازی مشخص به یک ظرف در بسته منتقل شدند و برای مدت زمان مشخص در داخل تکاننده با دور ۱۵۰ rpm و در دمای محیط در تماس با یکدیگر قرار گرفت. پس از رسیدن به تعادل توسط قیف جداکننده دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شدند و غلظت فلز در فاز آبی با استفاده از ICP-AES مشخص و غلظت فلز در فاز آلی با موازنه جرم تعیین گردید. ضریب توزیع (D)، بازده استخراج (E%) و درصد بازیابی فلز از فاز آبی به آلی(S%) با معادلات زیر محاسبه شدند.

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \left(\frac{[M]_t - [M]_{aq}}{[M]_{aq}}\right) \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (۱)$$

$$\%Extraction = \frac{D \times \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1 + (D \times \frac{V_{org}}{V_{aq}})} \times 100 = \frac{D}{D + (\frac{V_{aq}}{V_{org}})} \times 100 \quad (۲)$$

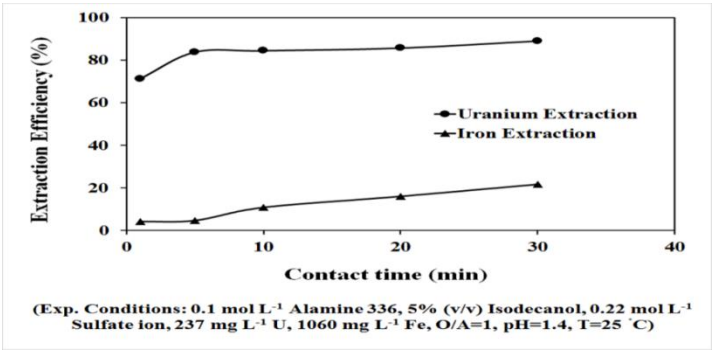
$$\%Stripping = \frac{\frac{1}{D} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}}{1 + (\frac{1}{D} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}})} \times 100 = \left(\frac{[M]_{aq,a}}{[M]_{org,t}} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}\right) \times 100 \quad (۳)$$

در این معادله $[M]_t$ و $[M]_a$ غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی، V_a و V_o حجم‌های فازهای آلی و آبی هستند. $[M]_{aq,a}$ غلظت تعادلی فلز در محلول اسیدی و $[M]_{org,t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی است.

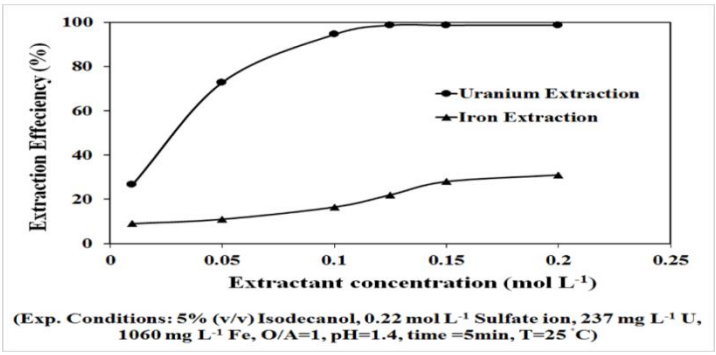
نتایج

ابتدا محلول فروشویی با استفاده از ICP-AES و IC شناسایی شد و سپس پارامترهای استخراج حلالی بررسی و بهینه گردید و ثوابت تعادلی استخراج اورانیوم و آهن و پارامترهای ترمودینامیکی بدست آمدند.

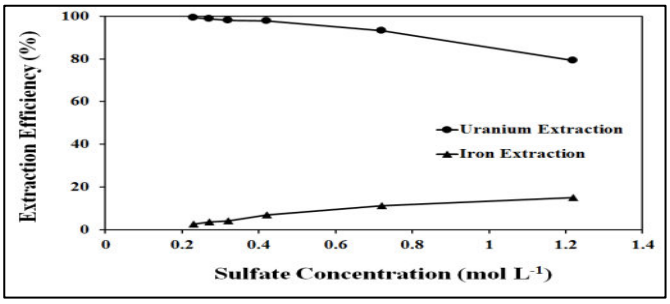
در ابتدا اثر مدت زمان تماس بین فازها بر درصد استخراج اورانیوم بررسی گردید (شکل ۱). اثر تغییرات غلظت آلامین ۳۳۶ بر درصد استخراج اورانیوم و آهن بررسی شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است.

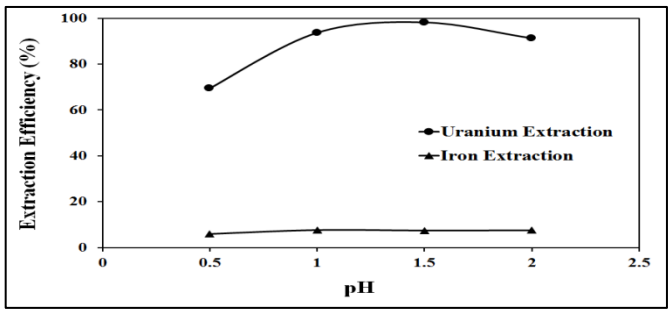


شکل (۱)- اثر زمان بر استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی



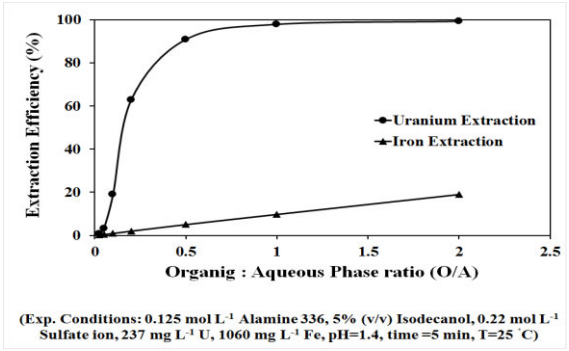
شکل ۲- اثر غلظت استخراج‌کننده بر درصد استخراج اورانیوم و آهن





شکل (۳)- اثر pH اولیه و غلظت سولفات محلول بر استخراج

اثر تغییرات غلظت سولفات و pH اولیه محلول بر استخراج اورانیوم و آهن بررسی شد که نتایج آن به ترتیب در شکل (۳) آورده شده است. اثر نسبت فاز آلی به آبی بر استخراج اورانیوم و آهن بررسی شد که نتایج آن در شکل (٤) ارائه شده است.



شکل (٤)- اثر نسبت فاز آلی به آبی بر استخراج اورانیوم و آهن از محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن

در ادامه با استفاده از نوشتن پارامتری واکنش استخراج کمپلکس تری‌اورانیل سولفات که گونه غالب اورانیوم در محیط سولفوریک اسید با غلظت بالا می‌باشد مقادیر ثابت‌های معادله واکنش استخراج اورانیوم و آهن بدست آمد و ثابت تعادل محاسبه گردید.

بررسی اثر دما بر درصد استخراج نیز انجام گردید و با استفاده از ثوابت تعادلی بدست آمده پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه گردید که در جدول (۱) ارائه شده است. همچنین حذف مزاحمت آهن با استفاده از احیاکننده‌های مختلف نیز بررسی گردید.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج آنالیز محلول فروشویی با ICP-AES و IC نشان داد که علاوه بر اورانیوم عناصری مانند تیتانیوم، روی، کبالت، نیکل، آهن، پلاتین، کروم، وانادیوم، نئوبیوم، تانتالیوم، مولیبدن، تنگستن، مس و قلع موجود می‌باشد. همچنین نتایج آنالیز IC نمونه نشان دهنده حضور یون سولفات (۲۱۵۰۰ppm) و کلرید (۳۲۵۰ppm) در محلول فروشویی‌شده بندرعباس می‌باشد.

نتایج اثر زمان بر درصد استخراج نشان داد (شکل ۱) جهت استخراج ماکزیمم اورانیوم، مدت زمان ۵ min کافی است و اما درصد استخراج آهن با افزایش مدت زمان واکنش افزایش یافت.

نتایج بررسی اثر غلظت استخراج‌کننده نشان داد که ماکزیمم استخراج اورانیوم در غلظت ۰/۱۲۵ M از آلامین ۳۳۶ بدست می‌آید (شکل ۲) و با افزایش غلظت استخراج‌کننده افزایش اندکی در درصد استخراج اورانیوم مشاهده می‌شود اما درصد استخراج آهن بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

نتایج بررسی اثر غلظت سولفات و pH اولیه (شکل ۳) نشان داد که ماکزیمم درصد استخراج اورانیوم در pHهای حدود ۱/۵ و غلظت‌های پایین یون سولفات اتفاق می‌افتد. در مقادیر pH بالاتر از ۲ محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن ایجاد رسوب کرد. بنابراین pH=1.5 مقدار بهینه می‌باشد.

نتایج بررسی اثر تغییرات نسبت فاز آلی به آبی بر درصد استخراج اورانیوم و آهن(شکل ٤) نشان داد که در نسبت‌های بالاتر از ۱:۱، استخراج اورانیوم به مقدار بیشینه خود می‌رسد و استخراج آهن نیز در حال افزایش قابل توجه می‌باشد، بنابراین نسبت O/A برابر با یک به عنوان مناسب‌ترین نسبت فاز آلی به آبی انتخاب شد.

بازیابی اورانیوم از فاز آلی بارگذاری شده توسط سولفوریک‌اسید و نیتریک‌اسید با غلظت ۵ M و آمونیوم-کلرید و سدیم‌کربنات با غلظت ۱ M بررسی شد که نتایج نشان داد که آمونیوم‌کلرید با داشتن حدود ۹۷ درصد بازیابی در یک مرحله، بهترین عملکرد را دارد.

معادله واکنش برای استخراج کمپلکس تری‌اورانیل سولفات توسط آمین نوع سوم در محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن را می‌توان به‌صورت رابطه (٤) نوشت:

$$[UO_2(SO_4)_3{}^{4-}]_{aq} + x[(R_3NH)_2SO_4]_{org} \leftrightarrow [(R_3NH)_{2x}UO_2(SO_4)_3]_{org} + y[SO_4{}^{2-}]_{aq} \quad (٤)$$

همچنین با نوشتن ثابت تعادل و ضریب توزیع واکنش استخراج خواهیم داشت:

$$logD_U = logK_{eq,U} + xlog[(R_3NH)_2SO_4]_{org} - ylog[{SO_4}^{2-}]_{aq} \quad (۵)$$

$$\left[\frac{\partial \log D_U}{\partial log[(R_3NH)_2SO_4]_{org}}\right]_{[{SO_4}^{2-}]_{aq}} = x \ , \quad \left[\frac{\partial \log D_U}{\partial log[{SO_4}^{2-}]_{aq}}\right]_{[(R_3NH)_2SO_4]_{org}} = y \quad (۶)$$

معادله واکنش برای استخراج آهن (Fe^{3+}) در این سیستم را می‌توان به‌صورت رابطه (۷) نوشت:

$$x[(R_3NH)_2SO_4]_{org} + [Fe(OH)(SO_4)_2{}^{2-}]_{aq} \leftrightarrow [(R_3NH)_{2x}FeOH(SO_4)_2]_{org} + y[{SO_4}^{2-}]_{aq} \quad (۷)$$

همچنین با نوشتن ثابت تعادل و ضریب توزیع واکنش استخراج آهن جایگذاری روابط می‌توان نوشت:

$$logD_{Fe} = logK_{eq,Fe} + xlog[(R_3NH)_2SO_4]_{org} - ylog[{SO_4}^{2-}]_{aq} \quad (۸)$$

$$\left[\frac{\partial \log D_{Fe}}{\partial [(R_3NH)_2SO_4]_{org}}\right]_{[{SO_4}^{2-}]_{aq}} = x \ , \quad \left[\frac{\partial \log D_{Fe}}{\partial [{SO_4}^{2-}]_{aq}}\right]_{[(R_3NH)_2SO_4]_{org}} = y \quad (۹)$$

با رسم نمودار تغییرات لگاریتم ضریب توزیع $(logD_U)$ و $(logD_{Fe})$ بر مبنای تغییرات غلظت سولفات و غلظت تعادلی استخراج‌کننده ضرایب x و y برای اورانیوم به ترتیب برابر با ۲٫۰۱۸۳ و ۱٫۸۸۹٤ و برای آهن به ترتیب ۱٫۰۰۹۷ و ۰٫۸۹٤٤ بدست آمد. بنابراین معادله واکنش اورانیوم و آهن بصورت رابطه (۱۰) و (۱۱) می‌باشد:

$$[UO_2(SO_4)_3{}^{4-}]_{aq} + 2[(R_3NH)_2SO_4]_{org} \leftrightarrow [(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3]_{org} + 2[{SO_4}^{2-}]_{aq} \quad (۱۰)$$

$$[(R_3NH)_2SO_4]_{org} + [Fe(OH)(SO_4)_2{}^{2-}]_{aq} \leftrightarrow [(R_3NH)_2FeOH(SO_4)_2]_{org} + [{SO_4}^{2-}]_{aq} \quad (۱۱)$$

با توجه به نتایج بدست آمده و انجام رگرسیون چند متغیره مقدار لگاریتم ثابت تعادل واکنش استخراج اورانیوم و آهن از محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن به ترتیب ۲/۷٦ و ۰/۹۵- بدست آمد.

اثر دما در بازه (°C ۵۵-۵) بر میزان استخراج اورانیوم و آهن از محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن با آلامین ۳۳٦ مورد بررسی قرار گرفت که تغییرات لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم و آهن برحسب دما به ترتیب دارای شیب ۱/۱۱۲۳ و ۰/۲۸۸٤- می‌باشند. طبق رابطه وانت‌هوف و ثوابت تعادل، مقادیر تغییرات آنتالپی، تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتروپی محاسبه شدند (جدول ۹).

جدول (۹)- بررسی اثر دما و پارامترهای ΔH، ΔG و ΔS در استخراج اورانیوم از محلول فروشویی شده سنگ معدن

Metal	System	ΔH (kJ/mol)	ΔG(kJ/mol)	ΔS(J/mol K)
Uranium	Alamine 336 in Kerosene	-21.3	-6.84	-48.52
Iron	Alamine 336 in Kerosene	5.522	2.36	10.61

با توجه به مقادیر ΔG و ΔH برای اورانیوم و آهن مشخص می‌شود که استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی سنگ معدن با آلامین ۳۳٦ فرآیندی به ترتیب خودبه‌خودی و گرمازا و غیرخودبه‌خودی و گرماگیر است.

به منظور حذف کامل آهن از محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن، ترکیبات احیاء کننده آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی از جمله تانیک اسید و آسکوربیک اسید مورد بررسی قرار گرفتند [٦] که درصد استخراج آهن درحضورتانیک اسید و آسکوربیک اسید از مقدار ۸/۳ به ٤/۸ و ۰/۲ درصد به ترتیب کاهش یافت و تغییر محسوسی در استخراج اورانیوم ایجاد نشد.

مراجع

[۱]. M. E. Nasab, "Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands," *Fuel*, vol. 116, pp. 595-600, 2014.

[۲]. M. E. Nasab, "Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands," *Fuel*, vol. 116, pp. 595-600, 2014.

[۳]. V. Opratko, "Purification of yellow cake," 1965.

[٤]. J. R. Kumar, "A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions," *Separation & Purification Reviews* ,vol. 40(2), pp. 77-125, 2011.

[٥]. J. Lapka, "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*, vol. 97(6), pp. 291-296 ,2009.

[٦]. J. D. HEM, "Complexes of Ferrous Iron With Tannic Acid," UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR, UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, WASHINGTON.1960.