

اثر نوع و غلظت فاز عاری ساز بر میزان انتقال اورانیم از میان غشای درون پلیمری حاوی آلومین ۳۳۶

داورخواه، رضا* - ظاهری، پریسا

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای

چکیده:

اثر نوع و غلظت فاز عاری ساز بر میزان انتقال اورانیم از غشای درون پلیمری بر پایه پلیمر پلی وینیل کلراید (PVC)، حاوی استخراج‌گر آلومین ۳۳۶ و نرم ساز پلی‌اکسی‌اتیلن‌آکیل اتر (POE) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عوامل بازیاب‌کننده با خصلت قلبیایی بهتر از عوامل با خواص خنثی و اسیدی به منظور استخراج معکوس یون اورانیل از غشا عمل می‌نمایند. بیشینه شار اورانیم برای آمونیوم کربنات ۰/۵M بدست آمد. همچنین بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک نشان داد که غلظت ۰/۱M سولفوریک اسید شرایط مساعدتری برای انتقال اورانیم فراهم می‌کند.

کلمات کلیدی: غشای درون پلیمری، آلومین ۳۳۶، اورانیم، محلول سولفات، آمونیوم کربنات

مقدمه :

اورانیم به دلیل به کارگیری آن به عنوان سوخت هسته‌ای و همچنین به جهت منابع بسیار محدود آن فلز بسیار ارزشمندی است. بنابراین، بازیابی این فلز خصوصاً از منابعی با غنای کم، همواره توجه دانشمندان حوزه‌ی علوم جداسازی را به خود معطوف داشته است. هر چند مطالعات گسترده‌ای در زمینه‌ی جداسازی اورانیم با استفاده از انواع غشاهای مایع در منابع وجود دارد [۱ تا ۳]. با وجود این، تنها تعداد محدودی پژوهش در زمینه انتقال اورانیم توسط سیستم غشای درون پلیمری انجام شده است. غشاهای درون پلیمری از قالب گیری یک محلول همگن معمولاً سه جزئی شامل پلیمر، ماده نرم ساز و ماده استخراج‌گر بدست می‌آید. با ترکیب این اجزا به نسبت مناسب یک لایه فیلم نازک، انعطاف پذیر و پایدار تشکیل می‌شود که برای فرایند انتقال مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. این نوع غشا مشابه غشای مایع تثبیت شده می‌باشد که در آن ماده استخراج‌گر درون یک ماتریس پلیمری قرار می‌گیرد. بنابراین در مقابل خارج شدن ماده استخراج‌گر

از پایه پلیمری و حل شدن آن در فازهای آبی پایدار بوده و می تواند راه حلی برای مسئله ناپایداری فرایندهای غشای مایع باشد [۵]. این مهم محققان زیادی را از سال ۱۹۶۷ به پژوهش در این زمینه علاقه مند کرده است. در این کار تحقیقاتی برای نخستین بار از آمین تجاری آل‌امین ۳۳۶ برای تهیه غشای درون پلیمری و انتقال رو به بالای یون اورانیم از محیط های اسیدی حاوی سولفات استفاده شده است.

روش کار :

واکنشگرهای شیمیایی

استخراج گر آل‌امین ۳۳۶ از شرکت نت سان چین و پلی وینیل کلراید (PVC) با جرم ملکولی بالا، تتراهیدروفوران (THF)، آمونیوم کربنات و سولفوریک اسید از شرکت مرک آل‌مان تهیه شدند. پلی‌اکسی اتیلن آلکیل اتر (POE)، با طول زنجیره آلکیل ۱۲ و ۳ گروه قطبی اکسی اتیلن، از شرکت "کیمیگران امروز" خریداری شد. اورانیل استات دی‌هیدرات نیز از پادمان پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای تهیه شد.

دستگاه‌ها

از دستگاه اسپکترومتر نشر اتمی با پلاسما کوپل شده القایی ICP/AES ساخت شرکت Varian مدل Liberty 150AX Turbo برای آنالیز کمی محتوای یون‌های فلزی نمونه‌ها استفاده شد.

روش تهیه غشا

برای تهیه غشا، ابتدا مقدار ۱۱۲ میلی گرم استخراج گر آل‌امین ۳۳۶ و ۶۵ میلی گرم نرم‌ساز POE در یک بشر ریخته و ۱۰ میلی لیتر حلال THF به آن اضافه شد. محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا همزده شود. در این حین مقدار ۱۰۳ میلی گرم پلیمر PVC، به تدریج به محلول اضافه شد. بعد از مدت ۲ ساعت عمل همزدن متوقف شده و محلول همگن حاصل درون ظرف پتری دیش با قطر ۷ سانتی متر ریخته شد. ظرف پتری دیش با یک پوشش آلومینیومی که دارای چند منفذ می باشد، پوشیده می شود تا حلال THF به آرامی تبخیر شود. بعد از مدت ۲۴ ساعت، غشای بدست آمده با ریختن آب مقطر در ظرف از آن جدا می شود تا برای انجام آزمایش‌های انتقال مورد استفاده قرار گیرد. ضخامت غشا از میانگین ضخامت اندازه گیری شده در نقاط مختلف آن برابر با $25 \pm 5 \mu\text{m}$ تعیین شد. مقادیر انتخاب شده برای هر یک از ترکیبات غشا قبلاً توسط چندین آزمایش بهینه شده است.

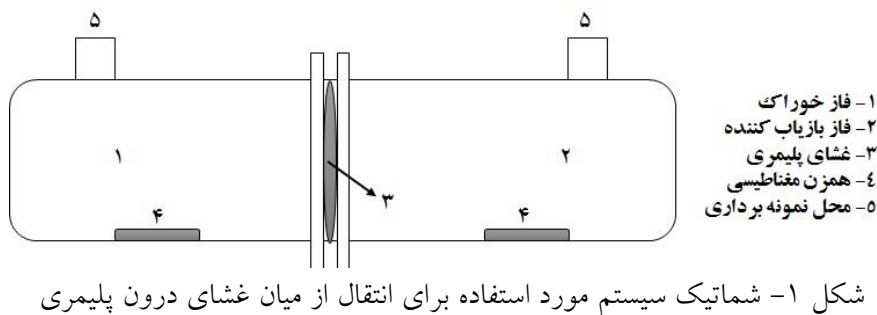
آزمایش‌های انتقال اورانیم از میان غشا

برای انجام آزمایش‌های انتقال، غشای درون پلیمری ساخته شده، در سیستم نشان داده شده در شکل ۱ که شامل دو محفظه شیشه‌ای با حجم‌های ۲۰۰ میلی لیتر برای فازهای دهنده و گیرنده می باشد، قرار گرفت. سپس فاز خوراک شامل اورانیم با غلظت $M \times 10^{-4}$ به داخل محفظه شماره ۱ و فاز بازیاب کننده به داخل محفظه شماره ۲ ریخته شد. محلول‌های آبی درون محفظه‌ها توسط همزن مغناطیسی با دور ۶۰۰ rpm همزده می شوند. سطح موثر غشا در این سیستم $35/17 \text{ cm}^2$ می باشد. پس از مدت زمان ۱۲ ساعت، همزدن

محلول‌ها متوقف می‌گردد و غلظت یون اورانیم در دو فاز دهنده و گیرنده توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری می‌شود. میانگین شار عبوری از غشا توسط رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$\text{میانگین شار} = \frac{V \times C_s}{A \times t} \quad (1)$$

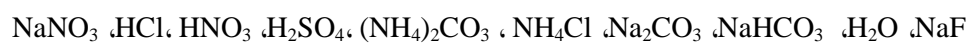
در این رابطه، C_s غلظت اورانیم در فاز بازیاب‌کننده در لحظه t ، V حجم فاز بازیاب‌کننده و A سطح موثر غشا می‌باشد. تمام آزمایش‌ها در دمای محیط (25°C) انجام شده است.



نتایج :

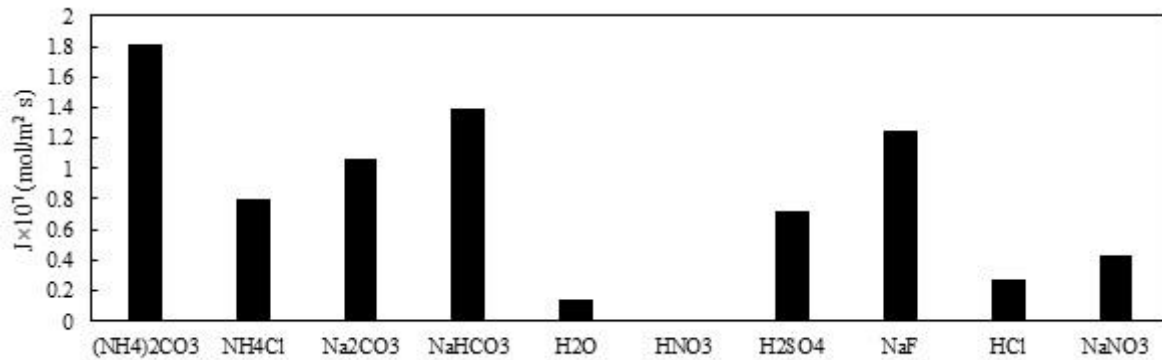
اثر نوع و غلظت فاز بازیاب‌کننده

آزمایش‌های مبسوط انجام شده در این بخش نشان دادند که انتقال یون‌های اورانیل از عرض غشا کاملاً وابسته به ماهیت و غلظت محلول به کار گرفته شده به عنوان فاز بازیاب‌کننده است. شکل ۲ نشان می‌دهد که از میان محلول‌های آبی بازیاب‌کننده‌ی مختلف برای استخراج معکوس اورانیم از غشای بارگذاری شده با آلومین 336 نظیر:



تنها آمونیم کربنات کارآمدتر از همه است و بازیابی اورانیم با شار تقریبی $1/8 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ امکان‌پذیر است. اثر غلظت آمونیم کربنات در گستره غلظتی $0.3-0.5 \text{ M}$ نیز بر شار اورانیم مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۳-الف) و مشخص گردید که با افزایش غلظت این ترکیب در فاز بازیاب‌کننده، شار اورانیم از $10^{-7} \times 1/8$ تا $1/57 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ کاهش می‌یابد. همچنین آزمایش‌ها نشان می‌دهند که حدود 67 و 60% اورانیم به ترتیب با استفاده از سدیم هیدروژن کربنات و سدیم فلئورید به داخل فاز بازیاب‌کننده استخراج می‌گردد. سایر عوامل بازیاب‌کننده تنها قادر به انتقال کمتر از 50% اورانیم از میان غشاء هستند. همانگونه که ملاحظه می‌گردد عوامل بازیاب‌کننده با خصلت قلیایی بهتر از عوامل با خواص خنثی و اسیدی به منظور استخراج معکوس یون اورانیل از غشا عمل می‌نمایند. به این ترتیب، ظاهراً کارآمدترین مکانیسم در بازیابی اورانیم از غشا آن است که گروه آمینی پروتونه شده در کمپلکس تجمع یونی واقع در سطح غشاء/فاز بازیاب

کننده می‌بایست پروتون خود را آزاد ساخته تا اینکه حامل وادار به رها ساختن اورانیم (VI) گردد. بدیهی است که وقوع این امر وابسته به مقدار pH بوده و در محیط‌های قلیایی تسهیل می‌گردد.



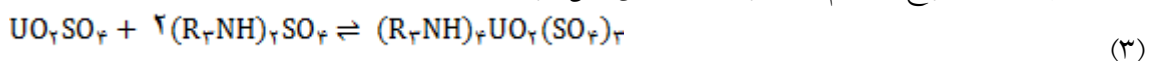
شکل ۲- اثر نوع محلول آبی بازیاب‌کننده بر شار اورانیم (VI)

اثر غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک

تاثیر غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک بر میزان انتقال مورد بررسی واقع شد و نتایج در شکل ۳-ب نشان داده شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود، در گستره‌ی ۰/۱ تا ۰/۱ M از غلظت سولفوریک اسید، مقدار بیشینه‌ی شار اورانیم (VI) در غشا به ازای غلظت ۰/۱ M اسید حاصل می‌گردد. به استناد نتایج مطالعات حاصل از استخراج با حلال در منابع [۶] این مقدار بیشینه را می‌توان به تبدیل آلومین ۳۳۶ (R₃N) در فاز غشا به گونه‌ی آمین سولفات بر اساس تعادل زیر:



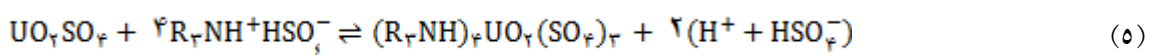
و متعاقب آن استخراج اورانیم (VI) بر طبق واکنش ذیل مرتبط دانست:

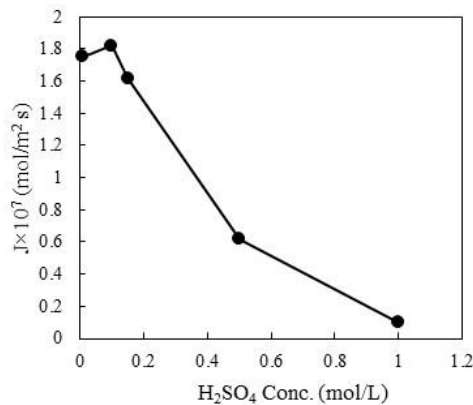


همچنین تنزل شدید در میزان شار در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱ M اسید را می‌توان به تبدیل آلومین ۳۳۶ در فاز غشا به گونه‌ی آمین بی سولفات بر اساس واکنش زیر نسبت داد:

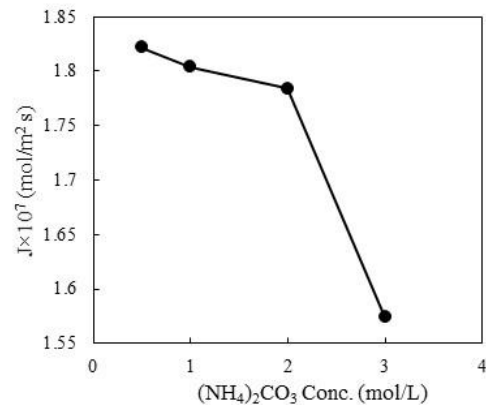


که همین امر استخراج اورانیم (VI) را به داخل غشا نامطلوب می‌سازد، همانگونه که واکنش زیر آن را نشان می‌دهد:





ب

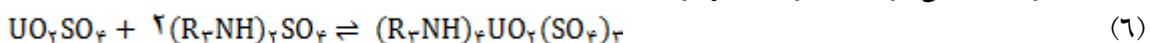


الف

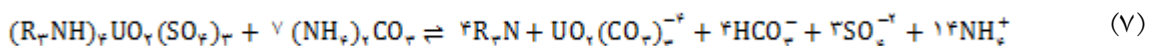
شکل ۳- اثر غلظت (الف) - آمونیوم کربنات در فاز بازیاب کننده و (ب) - سولفوریک اسید در فاز خوراک بر شار اورانیم

واکنش در سطح مشترک غشا/فاز خوراک و غشا/ فاز بازیاب کننده

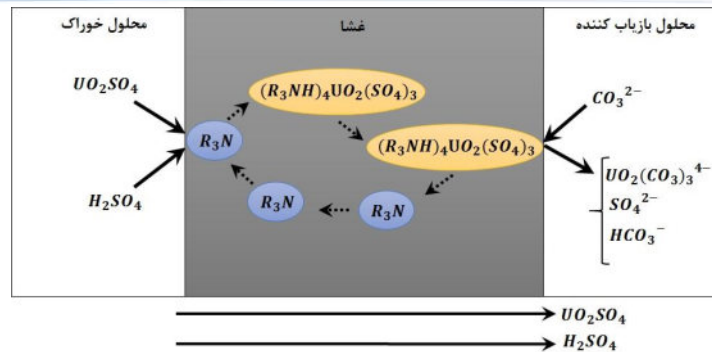
یون های اورانیل حل شده در محیط سولفوریک اسید به شکل گونه های مختلفی نظیر UO_2SO_4 ، $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ ، $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ موجود هستند که غلظت هر یک از این گونه ها تابعی از غلظت سولفات آزاد موجود در محلول می باشد. در محیط سولفوریک اسید ۰/۱M، غلظت سولفات آزاد تقریباً معادل با M ۰/۰۳۲ می باشد [۷]. در این میزان از غلظت سولفات آزاد بر طبق محاسباتی که کریستین بواقی [۸] انجام داده است، گونه ی غالب اورانیم در محیط UO_2SO_4 می باشد. از سوی دیگر بر پایه مطالعات صورت گرفته در زمینه استخراج با حلال در محیط سولفوریک اسید ۰/۱M، آلومین (R_2N) ۳۳۶ در سطح مشترک غشا با پذیرفتن پروتون، گونه ی خنثای $(R_2NH)_2SO_4$ را ایجاد می نماید. به این ترتیب، اصولاً یون های اورانیل در این میزان از غلظت سولفوریک اسید، می بایست به طور اعم به شکل کمپلکس تجمع یونی $(R_2NH)_2UO_2(SO_4)_2$ استخراج شوند [۸]. بنابراین، واکنش اصلی انجام گرفته در سطح مشترک غشا/فاز خوراک را می توان به صورت زیر نوشت:



واکنش در سطح مشترک غشا/ فاز بازیاب کننده و در حضور آمونیوم کربنات ۰/۵M عبارت خواهد بود از:



انتقال یون های اورانیل با جریانی از انتقال همسوی یون های سازنده ی سولفوریک اسید، یعنی آنیون سولفات و پروتون همراه خواهد بود. مکانیسم انتقال زوج شده ی اورانیل سولفات به عنوان گونه غالب اورانیم در فاز خوراک به صورت طرح گونه در شکل ۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴- مکانیسم انتقال زوج شده اورانیل سولفات از میان غشای درون پلیمری حاوی آلومین ۳۳۶

بحث و نتیجه گیری :

میزان بازیابی اورانیوم از غشا با ترکیب (۴۰ درصد وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳/۲۱ درصد وزنی نرم ساز POE و ۳۶/۷۹ درصد وزنی PVC) توسط ۱۰ نوع ماده بازیاب کننده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تنها آمونیم کربنات کارآمدتر از همه است و بازیابی اورانیوم با شار تقریبی $1/8 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ امکان پذیر است. همچنین بررسی ها نشان داد که بیشینه شار اورانیوم (VI) در غلظت ۰/۱M سولفوریک اسید در فاز خوراک، بدلیل تبدیل آلومین ۳۳۶ در فاز غشا به گونه‌ی آمین سولفات و متعاقب آن استخراج اورانیوم، بدست می آید.

مراجع :

- [1] P.K. Mohapatra, D.S. Lakshmi, D. Mohan, V.K. Manchanda, "Uranium pertraction across a PTFE flatsheet membrane containing Aliquat 336 as the carrier", *Separation and Purification Technology*, 51, 24–30, 2006.
- [2] M. Shamsipur, R. Davarkhah, A.R. Khanchi, "Facilitated transport of uranium(VI) across a bulk liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone in the presence of crown ethers as synergistic agents", *Separation and Purification Technology*, 71, 63–69, 2010.
- [3] S. Biswas, P.N. Pathak, S.B. Roy, "Kinetic modeling of uranium permeation across a supported liquid membrane employing dinonyl phenyl phosphoric acid (DNPPA) as the carrier", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 547–553, 2013.
- [4] M.I. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)", *Journal of Membrane Science*, 415–416, 9–23 2012.
- [5] B. N. Mahanty, P. K. Mohapatra, D. R. Raut, D. K. Das, P. G. Behere, and Md. Afzal, "Polymer Inclusion Membranes Containing N,N,N',N'-Tetra(2-ethylhexyl) Diglycolamide: Uptake Isotherm and Actinide Ion Transport Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 3237–3246, 2015.
- [6] B. TRÉMILLON, *Chimie analytique – 1 Généralités*, Paris, Armand Colin, 1965.
- [7] C.H. Brubaker Jr, "Textbook errors: XIII. The nature of ionic and molecular species in sulfuric acid". *Journal of Chemical Education*, 34(7), 325, 1957.
- [8] Ch. Boirie. "Extraction du Sulfate d'Uranyle par les Amines." *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 8-9, 1088-1093, 1958.