

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

بررسی‌های تعادلی عوامل مؤثر بر فرآیندهای استخراج و استریپینگ اورانیوم از پسابهای آزمایشگاهی

فاطمی، کاظم* - وکیلی، حمید - هاشمی، محمد حسین - فرهادی، امیر حسین

سازمان انرژی اتمی، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۹۵۷

چکیده:

در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت سایت شرکت سوره، در ماه مقدار قابل توجهی پساب مایع حاوی رادیونوکلیدهای رادیوم و اورانیوم حاصل از عملیات آنالیز بر روی حجم زیادی از نمونه‌های فرآیندی تولید می‌گردد که براساس طبیعت روش‌های کنترل کیفیت عمدتاً پایه اسید فسفریکی دارند. استفاده بهینه از این منبع انرژی در چرخه تولید گاز UF_6 و حفظ محیط زیست مهمترین اهداف این پژوهش در بازیابی اورانیوم از این نوع پساب آزمایشگاهی بوده است. برای نیل به این اهداف بررسی‌های تعادلی عوامل مؤثر بر فرآیندهای استخراج و استریپینگ اورانیوم با استفاده از استخراج کننده‌های TBP و D_2EHPA رقیق شده با کروزین و محلولهای شوینده انجام گرفته است. در این پژوهش اثر pH زمان استخراج، درصد استخراج کننده، تأثیر نمک‌های مختلف با غلظتهای متفاوت بر بازده استخراج و ضریب توزیع اورانیوم و نیز عامل استریپ کننده بررسی شده است. نتیجه بررسیها نشان داد که تا ۹۸٪ اورانیوم از پساب آزمایشگاه استخراج می‌شود که ۹۵٪ آن توسط محلول بیکرنات آمونیوم قابل استریپ است. سپس از محلول استریپ شده، محصول UO_3 با خلوص ۹۷٪ تهیه شد.

کلید واژه: بازیابی اورانیوم، پساب آزمایشگاهی، اسیدفسفریک، TBP و D_2EHPA

مقدمه

در کنار هر محصول صنعتی پساب تولید می‌گردد. به تناسب نوع عملیات صنعتی، پساب تولیدی ساختار شیمیایی متفاوتی دارد. امروزه آمایش، نگهداری، و جدا سازی عناصر با ارزش و کاهش حجم پساب بسیار حائز اهمیت است. اورانیوم و رادیوم مهمترین رادیونوکلیدهای سرطانزا در پسابهای هسته‌ای به شمار می‌روند. پسابهای مایع در یک تأسیسات هسته‌ای علاوه بر مواد رادیو اکتیو معمولاً حاوی عناصر سنگین از جمله آرسنیک - نیکل - منگنز - مس - زیرکونیوم - باریوم - سولفات آمونیوم - حلالهای آلی - آمینها با زنجیره بلند Cl^- و NO_3^- ترکیبات بیولوژیکی نیز می‌باشند [۱]. امروزه سعی می‌کنند تا چرخه حیات موجودات روی کره زمین تا حد ممکن کمترین آسیب بیولوژیکی را از این مواد دریافت نمایند.

پساب تولیدی در آزمایشگاه‌های آنالیز و تحقیقاتی به لحاظ حضور گونه‌های متفاوت از آنیونها و کاتیونها و مواد آلی، معمولاً ساختار پیچیده تری نسبت به پساب یک واحد صنعتی دارند. در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت UCF حدوداً در

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

ماه یک متر مکعب پساب مایع حاوی اورانیوم حاصل از عملیات آنالیزهای مختلف بر روی حجم زیادی از نمونه های فرآیندی تولید می گردد که به خاطر اندازه گیری غلظت U^{+4} و U_T در محلولهای مختلف به روش تیترا سیون وانادومتری در محیط اسید فسفریک، ماهیت اسید فسفریکی دارد. اورانیوم موجود در این پساب معمولاً، غلظت بالایی دارد و جهت استفاده بهینه از انرژی هسته ای و رفع آلودگی از محیط زیست مستلزم بازیافت می باشد. برای جدا سازی اورانیوم از محلول اسید فسفریک روشهای متعددی از جمله روشهای رسوبگیری، تبادل یونی، جداسازی غشایی، استخراج حلالی و روش فلوتا سیون توسعه داده شده است [۱] در مقاله حاضر اورانیوم توسط استخراج حلالی با استفاده از مخلوط استخراج کننده های D_2EHPA و TBP محلول در کروزین از پساب آزمایشگاه بازیافت و به شکل ترکیب $UO_4 \cdot 2H_2O$ رسوب داده شد و با تجزیه حرارتی اکسید UO_3 با خلوص ۹۹/۷٪ تهیه شد. در بررسی های اینترنتی، مقاله ای در رابطه بازیافت اورانیوم از پساب آزمایشگاهی یافت نشد ولی $GUPTA$ در مرجع [۱] برای استخراج اورانیوم از محیط اسید فسفریک به روش استخراج حلالی مراجع زیادی معرفی کرده است. در مرجع [۲] $Nazari$ و همکارانش استخراج کننده $PN - 1200$ را یک استخراج کننده مؤثر برای استخراج اورانیوم از محیط اسید فسفریک معرفی نموده است. این محقق مدعی است با $PN - 1200$ اتمهای U^{+4} ، U^{+6} همزمان میتوانند از محیط اسید فسفریک استخراج شوند. در مرجع [۳] از استخراج کننده اکتیل فینیل اسید فسفات برای استخراج اورانیوم از اسید فسفریک استفاده شده است استخراج اورانیوم از منابع و پتانسیلهائی که حاوی فسفات باشند قطعاً علاوه بر استخراج اورانیوم عواملی چون Fe ، PO_4 و $R.E$ (عناصر نادر خاکی) هم با اورانیوم استخراج می شوند. در این حالت برای جدا سازی این عناصر مرحله $Scrubbing$ ضروری است. عمل $Scrubbing$ معمولاً برای جداسازی Fe^{+3} و PO_4^{-3} از فاز آلی توسط آب مقطر داغ توصیه شده است. [۱]

روش کار

در این بررسی از D_2EHPA و TBP و کروزین با خلوص صنعتی، کربنات آمونیوم، اوره، نیترات سدیم و کلرید سدیم و اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید فسفریک، اسید سولفوریک و اسید هیدرو فلوریدریک و آب اکسیژنه استفاده شده است. از دستگاه ICP برای اندازه گیری ناخالصیها در محلول و مواد جامد و دستگاه گزینش یون برای اندازه گیری F^- در محلول و برای جداسازی فازهای آبی از آلی از دکانتور $CC 100$ و همزن مغناطیسی برای اختلاط فازی استفاده شده است.

در ابتدا مشخصات شیمیایی پساب مورد آزمایش با استفاده از تیترا سیون وانادومتری، دستگاه گزینش یون و دستگاه ICP به ترتیب غلظت اورانیوم، میزان یون فلورور و ناخالصیهای محلول تعیین شد. سپس عملیات استخراج اورانیوم با اختلاط

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

فاز آلی و آبی در ارلن توسط همزن مغناطیسی و عملیات جداسازی فازها در دکانتور در نقش ستلر انجام گرفت. در هر آزمایش مجموع فاز آبی و آلی ۵۰ cc در نظر گرفته شد که پس از به تعادل رسیدن فازها و جداسازی آنها، غلظت اورانیوم در فاز آبی از طریق روش تیتراسیون وانادومتری و غلظت اورانیوم در فاز آلی از طریق موازنه جرم تعیین شد. جهت بهینه سازی پارامترها در هر آزمایش چند پارامتر ثابت و یک پارامتر متغیر در نظر گرفته شد. در این بررسیها ملاک انتخاب بهترین شرایط بالاترین درصد استخراج اورانیوم در نظر گرفته شده است. نسبت توزیع اورانیوم در فرآیندهای استخراج و استریپینگ بین فازهای آبی (A) و آلی (O) با D و D' مشخص و بر اساس روشهای متعارف Ashbrook و Ritcey از روابط زیر محاسبه شده است.

$$D_{\text{extraction}} = [U]_O / [U]_A$$

$$S_{\text{stripping}} = [U]_A / [U]_O$$

نتایج

مشخصات شیمیایی پساب مورد بررسی که با روش وانادومتری و گزینش یون و تکنیک ICP آنالیز شده در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که نتایج جدول ۱ نشان می دهد غلظت Ti و Na و فلئور بالاترین غلظت ناخالصیها را در این پساب نشان می دهد. تأثیر پارامترهای pH، غلظت استخراج کننده، زمان استخراج و تأثیر غلظت نمکهای مختلف بر بازده استخراج اورانیوم و ضریب توزیع اورانیوم بررسی شده و نتایج آنها در جدول ۱ تا ۵ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات شیمیایی پساب تولید شده در آزمایشگاه

Parameter	U	F	pH	acidity	NO ₃ ⁻	Ti	Fe	Cr	V	Na	Ca
Quantity	884 ppm	1.1 g/l	0.9	8 g/l	3.0 g/l	ppm 191	20 ppm	ppm 8.5	11 ppm	243 ppm	2.5 ppm
Parameter	Sr	Be	Mg	Mn	Cd	Co	Ni	Pb	Zn	C	-
Quantity	0.5 ppm	0.25 ppm	4.8 ppm	0.76 ppm	<0.1 Ppm	0.35 ppm	4.8 ppm	1 ppm	0.5 ppm	0.87%	-

جدول ۲: اثر pH های مختلف بر فرآیند استخراج اورانیوم و ضریب توزیع اورانیوم، توسط مخلوط فازهای آلی

D₂EHPA(15%)+TBP(5%)

pH	0.9	1	1.5	2	2.5	3
بازده استخراج اورانیوم %	89.9	92.6	98	98.7	96	97.3
ضریب توزیع اورانیوم در فاز آلی	-	-	57.1	81.6	-	-

همانطور که نتایج جدول ۲ نشان می دهد با استفاده از مخلوط (15%) D₂EHPA و (5%) TBP در pH های ۱/۵ و ۲ بیشترین بازده استخراج برای اورانیوم و بالاترین ضریب توزیع اورانیوم در فاز آلی مشاهده می شود. نتایج آنالیز عناصر

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

در رافینیت های حاصل در pH های ۲ و ۱/۵ بر اساس موازنه جرم، مشخص شد که در pH به مقدار ۲ به اندازه ۲۹ تا ۸۰٪ ناخالصیها همراه اورانیوم استخراج می شود در حالیکه در pH برابر ۱/۵ میزان ناخالصیهای استخراج شده همراه اورانیوم ۷ تا ۵۰٪ گزارش شده است.

جدول ۳: تأثیر تغییرات درصد استخراج کننده D₂EHPA در حضور مقدار ثابت TBP و pH بهینه

D ₂ EHPA(V%)	TBP (V%)	pH بهینه	غلظت اورانیوم در فاز آبی ppm	غلظت اورانیوم در فاز آلی ppm	درصد استخراج اورانیوم
2.5	5	2	300	500	56.5
5	5	2	100	700	87
10	5	2	35	710	88
15	5	2	20	780	97.5

در اکثر منابع علمی برای استخراج اورانیوم از محیط اسیدفسفریکی به تنهایی از D₂EHPA و یا به همراه TBP توصیه شده است. قبل از هر گونه بررسی در یک آزمایش جداگانه ابتدا TBP محلول در کروژین برای استخراج اورانیوم از این پساب استفاده شد که بازده ناچیزی داشت. لذا D₂H₂PA بعنوان استخراج کننده اصلی به همراه TBP مورد استفاده قرار گرفت. مطابق نتایج جدول ۳ نقش این استخراج کننده D₂EHPA است که حتی با درصد کم، موثر بر استخراج اورانیوم عمل کرده است. نقطه بهینه این تأثیرات شامل غلظت ۱۵٪ برای D₂EHPA و غلظت ۵٪ برای TBP در pH بهینه ۲ برای استخراج اورانیوم از پساب آزمایشگاهی تعیین شد. لذا با توجه به عدم توانایی TBP به تنهایی در استخراج اورانیوم با بازده بالا، برای درصد TBP بهینه سازی صورت نگرفت و به غلظت ۵٪ از آن برای بهینه سازی درصد استخراج کننده D₂EHPA اکتفا شده است.

جدول ۴: اثر زمان استخراج بر بازده استخراج اورانیوم با شرایط غلظتی D₂EHPA ۱۲/۵٪ و TBP ۵٪

زمان استخراج به دقیقه	1	3	4	30
% استخراج اورانیوم	94.1	94.1	94.1	93.5

همانطور که نتایج جدول ۴ نشان می دهد اورانیوم در مدت ۱ دقیقه با بازده ۹۴/۳٪ توسط مخلوط D₂EHPA و TBP از پساب آزمایشگاه استخراج می گردد. علت تفاوت بازده استخراج اورانیوم در نتایج آزمایش در جداول ۳ و ۴ بدلیل تفاوت درصد غلظت استخراج کننده D₂EHPA قابل توجیه است.

جدول ۵: تأثیر غلظت نمکهای مختلف بر تغییرات بازده استخراج اورانیوم و ضریب توزیع اورانیوم

بدون افزایش نمک	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.005-1M	NaF 0.02-M0.02-1	Na ₃ PO ₄ 0.02-1M	اوره 0.1-1M	NaNO ₃ 0.5-3	NaCl 1-3M	نمک و غلظت (M)

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

درصد استخراج اورانیوم	88.7-93	86.5-89.6	84-92.5	45.1-90	23.5-92.3	7-89.6	93
ضریب توزیع اورانیوم	7.8	6.4	5.3-12.4	0.8-9	0.31-12	-	13.2

همانطور که نتایج جدول ۵ نشان می دهد افزایش نمکهای فوق به پساب آزمایشگاه بجز در مورد NaCl باعث کاهش درصد استخراج اورانیوم می شود. بیشترین ضریب توزیع اورانیوم در این بررسی در مورد افزایش اوره به پساب مشاهده می گردد.

استریپینگ اورانیوم: بعد از اینکه تعدادی از پارامتر مؤثر برای استخراج اورانیوم از پساب آزمایشگاه بهینه سازی شدند و فاز آلی از اورانیوم در شرایط بهینه بارگیری شد، عملیات استریپینگ از آن انجام گرفت. در این بررسی برای استریپ شدن اورانیوم از فاز آلی از محلول ترکیبات مختلف استفاده شده است. نتایج این عملیات در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۶: عاری سازی فاز آلی از اورانیوم توسط محلولهای مختلف با درصدهای متفاوت

محلول استریپینگ کننده %	آب داغ (یکبار)	H ₂ SO ₄ 0.5-10	NH ₄ HCO ₃ 1-10	(NH ₄) ₂ CO ₃ 2.5-20	NaF 1-5	HF 5-25	Na ₂ CO ₃ 1-10
درصد استریپ شدن اورانیوم	1.5	1.5-4.4	16-95	13.9-21.5	8.1-48.7	53.6-75.5	4.4-83.2

همانطور که نتایج جدول ۶ نشان می دهد بعد از محلول کربنات سدیم، محلول بیکرینات آمونیوم با غلظت ۱۰٪ بالاترین بازده استریپینگ اورانیوم را از مخلوط فاز آلی D₂EHPA و TBP در حد ۹۵٪ نشان می دهد. آب داغ و اسید سولفوریک کمترین بازده استریپ شدن اورانیوم را بخود اختصاص داده اند. در ادامه از محلول استریپ شده محصول UO₃ با درجه خلوص ۹۷٪ تهیه شد.

بحث و نتیجه گیری

استفاده از مخلوط D₂EHPA و TBP در pH برابر ۲ حداکثر ۹۸/۷٪ اورانیوم پساب آزمایشگاه که ماهیت اسید فسفریکی دارد استخراج می شود و افزایش نمکهای مختلف در کاهش بازده استخراج اورانیوم بجز NaCl مؤثرند. با افزایش زمان استخراج بازده استخراج اورانیوم افت نشان می دهد. ۱۰٪ از D₂EHPA و ۵٪ از TBP مناسب ترین شرایط فاز آلی برای استخراج اورانیوم از پساب آزمایشگاه با ماهیت اسید فسفریکی می باشد. در این بررسی pH برابر ۱/۵ تا ۲ مناسب ترین شرایط برای استخراج اورانیوم از پساب آزمایشگاههای کنترل کیفیت با ماهیت اسید فسفریکی

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

م مشخص شد. طبق نتایج بدست آمده، حداکثر ۹۵٪ اورانیوم از فاز آلی با محلول بی‌کربنات آمونیوم ۱۰٪ قابل استریپ شدن بود.

مراجع

- 1- C.K Gupta, H. Singh , Uranium Resource Processing Secondary Resource (2003)
- 2- K. Nazari , M.Ghannadi Maragheh, A. Jabari Rad Studies On Extraction Of Uranium From Phosphoric Acid using PN-1200 Extractant”. Sciencedirect Hydrometallurgy. Pages 1-7 ,(2003)
- 3- W.D. Arnold ,D.R Mckamey. C.F. B Baes “Uranium Recovery From Wet . Process Phosphoric Acid With Octylphenyl Acid Phosphate (OPAP)”, Pages 1-67 , (1980)