

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

## جداسازی انتخابی اورانیم از یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی با استفاده از غشای نانوفیلتر پلی آمیدی

قاسمی ترک آباد، مرتضی - کشتکار، علیرضا\* - صفدری، سید جابر - صحبت زاده لنبر، هژبر

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

### چکیده:

در این پژوهش، به بررسی امکان جداسازی انتخابی یون‌های اورانیم از یون‌های پتاسیم و کلسیم توسط غشای نانوفیلتر پلی آمیدی پرداخته شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش  $pH$  شدت جریان عبوری از غشا کاهش و ضریب پس‌زنی یون‌های اورانیم افزایش می‌یابد. همچنین، با بررسی نتایج به دست آمده برای انتخاب پذیری، مشخص شد که این فرآیند در  $pH$ های برابر با ۵ و ۶ به ترتیب بالاترین میزان انتخاب پذیری بین یون‌های اورانیم و پتاسیم و یون‌های اورانیم و کلسیم را دارد. به نظر می‌رسد با مطالعه‌ی دقیق فرآیند نسبتاً جدید نانوفیلتراسیون امکان استفاده از آن در جدا سازی انتخابی اورانیم از یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی موجود در محلول حاصل از فروشویی وجود دارد.

**کلمات کلیدی:** اورانیم، نانوفیلتراسیون، جداسازی، غشا، انتخاب پذیری

### مقدمه:

طیف گسترده‌ای از فرآیندهای جداسازی غشایی وجود دارند که این اختلاف به نوع و شکل غشا، مکانیسم انتقال ترکیبات محلول آبی از غشا، نوع نیروی محرکه‌ی فرآیند و ... بستگی دارد. این فرآیندها به منظور خالص سازی، نمک زدایی، جداسازی یونی، بازیابی فلزات و یا فرآیندهای تغلیظ در صنایعی نظیر تصفیه‌ی آب، آمایش پساب، فرآیندهای شیمیایی و ... استفاده می‌شوند [۱]. یک تمایز اصلی بین این فرآیندها، نیروی محرکه‌ی فرآیند می‌باشد. این نیروی محرکه می‌تواند گرادیان فشار، گرادیان غلظت، گرادیان پتانسیل الکتریکی و یا گرادیان دمایی باشد. در بعضی از موارد، از بیش از یک نیروی محرکه استفاده می‌شود [۱، ۲]. در صنایع هسته‌ای، بنا به دلایلی، استفاده از فرآیندهای جداسازی با نیروی محرکه‌ی فشار نسبت به سایر فرآیندهای غشایی بیش تر مورد توجه قرار گرفته است. با در نظر گرفتن

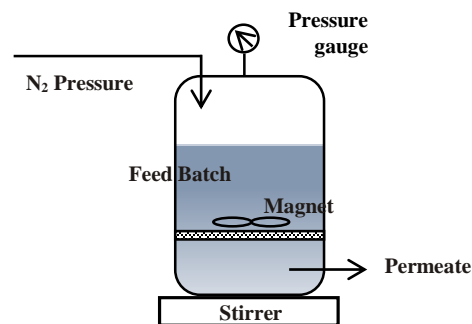
۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

نیرو محرکه‌ی گرادیان فشار، فرآیندهای غشایی به چهار گروه میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس تقسیم‌بندی می‌شوند [۱، ۲].

فرآیند نانوفیلتراسیون یک فناوری نسبتاً جدید می‌باشد که از اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ میلادی توسعه پیدا کرده است. این فرآیند، فرآیندی مابین فرآیند اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس بوده و قابلیت استفاده از آن برای جداسازی انتخابی یون‌ها وجود دارد که این موضوع یک مزیت مهم و از جمله دلایل رشد سریع تجاری‌شدن این فرآیند است [۳-۶]. در این پژوهش، از این ویژگی استفاده شد و ایده‌ای جهت جدا سازی انتخابی یون‌های اورانیم به منظور خالص سازی محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن اورانیم شکل گرفت. لذا هدف از انجام این پژوهش، بررسی امکان جدا سازی انتخابی یون‌های اورانیم از یون‌های پتاسیم و کلسیم (به نمایندگی از یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی موجود در محیط) با تکیه بر استفاده از غشای نانوفیلتر پلی آمیدی می‌باشد.

## روش کار:

یکی از بخش‌های این پروژه، طراحی و ساخت یک سیستم آزمایشگاهی غشایی می‌باشد. با بررسی پژوهش‌های انجام شده، مشخص می‌شود که معمولاً محققان در بحث فرآیندهای غشایی با نیرومحرکه‌ی فشار، از دو مفهوم سیستم آزمایشگاهی Dead-end و سیستم آزمایشگاهی جریان متقاطع استفاده نموده‌اند [۷]. سیستم Dead-end نسبت به سیستم جریان متقاطع دارای مزایایی چون سادگی و حجم کم محلول مورد نیاز برای آزمایش می‌باشد. اما از این سیستم در



شکل ۱- شمایی از سیستم مورد نیاز (سمت راست) و تصویری از سیستم آزمایشگاهی ساخته شده (سمت چپ)

۱۶ و ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

عملیات‌های با مقیاس بزرگ و صنعتی استفاده نمی‌شود [۸]. در این پژوهش به دلیل مشکلات کار با مواد رادیواکتیو، سیستم Dead-end ترجیح داده شد. در شکل ۱ شمایی از سیستم مورد نیاز و همچنین تصویری از سیستم آزمایشگاهی ساخته شده آورده شده است.

مدول غشایی ساخته شده جهت انجام آزمایش‌ها دارای حجم ۰/۵ l بوده که در هر آزمایش ۲۵۰ ml محلول داخل آن ریخته و جهت جلوگیری از پدیده‌ی پلاریزاسیون غلظتی توسط مگنت و همزن به هم زده می‌شد. سطح موثر غشای دایره‌ی به قطر ۳ cm بوده و فشار مورد نیاز از طریق یک کپسول نیتروژن تامین می‌شد. شرکت‌های زیادی اقدام به تولید و ارائه غشاهای پلیمری نظیر نانوفیلترها می‌کنند که از این بین می‌توان به شرکت‌های Koch, Filmtec, Nitto, Trisep, Hydranautics, Nadir, Toray, Sepro و Osmonics اشاره نمود [۹]. با توجه به مطالعات انجام شده، جهت انجام این پژوهش غشای زیر تهیه شد (جدول ۱).

جدول ۱- مشخصات غشای تهیه شده جهت انجام پروژه

نام تجاری*	شرکت سازنده	میزان پس‌زنی	شدت جریان عبوری (lmh)	محدوده‌ی عملیاتی
NF-2	Sepro	۵۰ درصد NaCl ۹۸ درصد MgSO <sub>4</sub>	۱۳۵	فشار ۱۲۰۰ psi، دمای ۵۰ °C و pH بین ۳ تا ۱۰

\* غشا از نوع غشای پلیمری می‌باشد.

تمام آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شد. محلول‌های مورد نیاز با استفاده از آب بدون یون و نمک نترات اورانیل (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)، نترات پتاسیم (KNO<sub>3</sub>) و نترات کلسیم (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) ساخته شد. pH محلول‌ها با استفاده از HNO<sub>3</sub> و NaOH یک مولار و به وسیله‌ی یک pH متر تنظیم شد. غلظت اورانیم، پتاسیم و کلسیم محلول در آب با استفاده از دستگاه ICP اندازه‌گیری شد.

یکی از پارامترهای مورد استفاده در بررسی عملکرد یک غشا با نیرو محرکه‌ی فشار، ضریب پس‌زنی یون‌ها توسط غشا می‌باشد. پس‌زنی جزء  $i$  که با  $R_i$  نمایش داده می‌شود، در سیستم‌های Dead-end از رابطه‌ی (۱) به دست می‌آید [۴].

$$R_i = \left(1 - \frac{C_i^P}{C_i^C}\right) \times 100 \quad (1)$$

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

در این رابطه،  $C_i^P$  غلظت جزء محلول  $i$  در جریان عبوری از غشا و  $C_i^C$  غلظت جزء  $i$  در جریانی است که از غشا عبور نموده و به اصطلاح، توسط غشا پس زده شده است می‌باشد. یکی دیگر از پارامترهای مهم در بررسی عملکرد یک غشا، شدت جریان عبوری از آن است. معمولاً فرض می‌شود که حفرات غشا دارای اندازه‌ی یکسانی هستند. با در نظر گرفتن این که حفرات غشا به صورت مویرگ‌های موازی با هم باشند، می‌توان شدت جریان حجمی محلول عبوری از غشا به ازای واحد سطح را بر اساس رابطه‌ی (۲) به دست آورد [۱۰]. در این رابطه،  $V$  حجم محلول عبوری در زمان  $t$  بوده و  $A$  سطح غشا می‌باشد.

$$J = \frac{V}{t \times A} \quad (2)$$

درصد عبور جزء  $i$  ( $T_i$ ) که همان توانایی عبور جزء محلول  $i$  از میان غشا می‌باشد از رابطه‌ی ۳ به دست می‌آید [۱۱].

$$T_i = \frac{C_i^P}{C_i^F} \times 100 \quad (3)$$

جهت نشان دادن انتخاب‌پذیری از دو مفهوم انتخاب‌پذیری غشا و پس‌زنی انتخابی استفاده می‌شود. مفهوم انتخاب‌پذیری غشا نسبت به دو ماده‌ی  $i$  و  $j$  موجود در محلول که با  $MS_{i/j}$  نشان داده می‌شود را هم می‌توان به صورت نسبت درصد عبور آن‌ها از غشا و هم می‌توان طبق رابطه‌ی (۴) به صورت تابعی از غلظت‌های جزء  $i$  و  $j$  در جریان‌های خوراک و جریان عبوری از غشا نشان داد [۱۱].

$$MS_{i/j} = \frac{T_i}{T_j} = \frac{C_i^P}{C_i^F} \times \frac{C_j^F}{C_j^P} \quad (4)$$

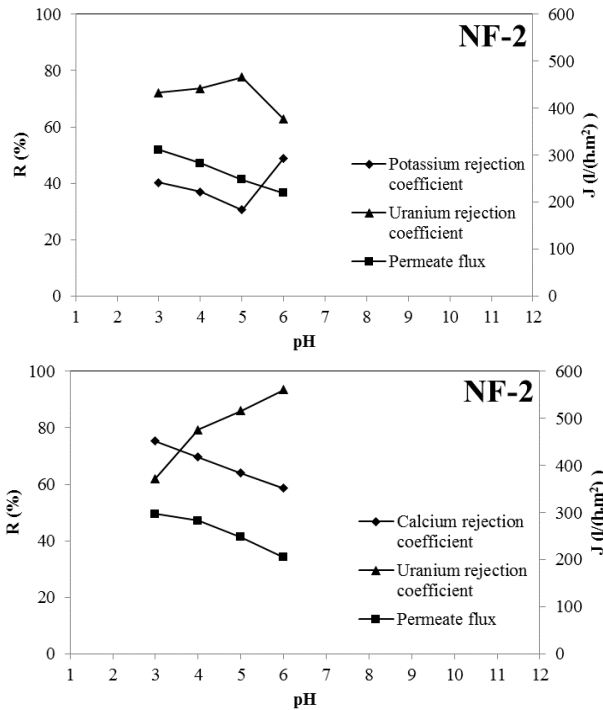
همچنین، مفهوم پس‌زنی انتخابی بر طبق رابطه‌ی (۵) از نسبت ضریب پس‌زنی جزء مطلوب  $j$  به ضریب پس‌زنی جزء نامطلوب  $i$  به دست می‌آید [۱۲].

$$SR_{j/i} = \frac{R_j}{R_i} \quad (5)$$

نتایج:

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

جهت بررسی امکان جداسازی انتخابی یون‌های اورانیم از یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی، یون پتاسیم به عنوان نماینده یون‌های تک ظرفیتی و یون کلسیم به عنوان نماینده یون‌های دو ظرفیتی انتخاب گردید (لازم به ذکر است



شکل ۲- ضریب پس‌زنی یون‌های اورانیم، پتاسیم و کلسیم در سیستم‌های دو جزئی به همراه شدت جریان عبوری از غشا بر حسب pH

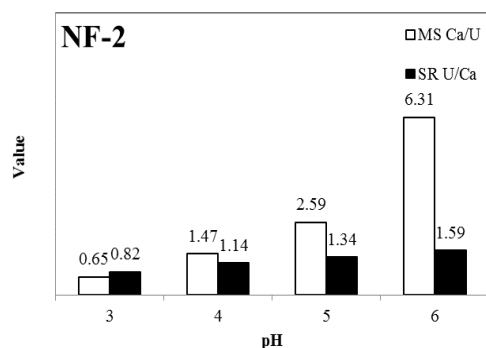
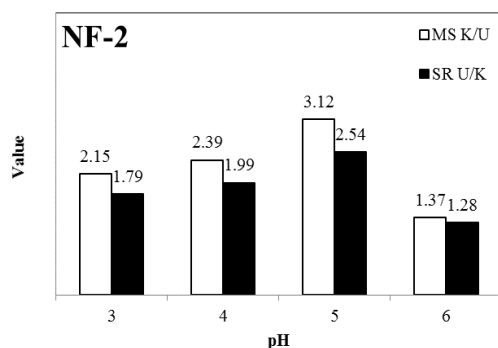
که مقادیر این دو یون در مایع حاصل از فروشویی سنگ معدن اورانیم قابل توجه است). لذا، محلول‌های دو جزئی حاوی ۰/۱۲۵ mM اورانیم و پتاسیم و همچنین ۰/۱۲۵ mM اورانیم و کلسیم در pHهای مختلف (بین ۳ تا ۶) از غشای پلی آمیدی NF-2 عبور داده شد. فشار عملیاتی ۱۰ bar انتخاب گردید. در هر آزمایش شدت جریان عبوری از غشا و همچنین میزان پس‌زنی یون‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ آورده شده است.

همان‌طور که مشخص است با افزایش pH، شدت جریان عبوری از غشا کاهش و میزان پس‌زنی یون‌های اورانیم، پتاسیم و کلسیم روندهایی متفاوت دارد. همچنین با توجه به نتایج به دست آمده برای انتخاب‌پذیری غشا و پس‌زنی انتخابی مابین یون‌های اورانیم و پتاسیم و همچنین اورانیم و کلسیم (شکل ۳)، مشخص می‌شود که به ترتیب در pH برابر با ۵ و ۶ بالاترین میزان انتخاب‌پذیری صورت گرفته است.

بحث و نتیجه‌گیری:

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

از جمله نرم‌افزارهایی که با استفاده از آن می‌توان تاثیر pH محلول و نیز حضور سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر درصد گونه‌های مختلف یک عنصر خاص (برای مثال اورانیم) در محیط را پیش‌بینی نمود، نرم‌افزار Visual MINTEQ می‌باشد [۱۳]. لذا در این پژوهش نیز از این نرم‌افزار جهت به دست آوردن تاثیر pH محلول بر روی توزیع گونه‌های مختلف



شکل ۳- پارامترهای انتخاب پذیری غشا و

همچنین پس‌زنی انتخابی غشا بر حسب pH

اورانیم، پتاسیم و کلسیم استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که در pHهای اسیدی گونه‌ی غالب موجود در محلول برای اورانیم به صورت  $UO_2^{+2}$  و در pHهای بالاتر به صورت  $(UO_2)_3(OH)_5^+$  و  $(UO_2)_4(OH)_7^+$  می‌باشد. گونه‌های موجود در محیط در pHهای بالا، ترکیبات کمپلکسی به مراتب بزرگ‌تر از گونه‌های موجود در pHهای اسیدی می‌باشند. لذا به همین دلیل است که با افزایش pH محلول، ضریب پس‌زنی اورانیم افزایش می‌یابد چون ترکیبات کمپلکسی بزرگ به سختی می‌توانند از منافذ غشا عبور کنند. در بازه‌ی pH مورد بررسی، گونه‌ی غالب برای یون‌های پتاسیم و کلسیم به صورت  $K^+$  و  $Ca^{+2}$  می‌باشد. لذا به همین دلیل است که میزان پس‌زنی این دو یون از میزان پس‌زنی یون‌های اورانیم توسط غشا کمتر است.

ملاحظه‌ی نتایج به دست آمده برای انتخاب‌پذیری غشا و همچنین پس‌زنی انتخابی غشا برای یون‌های اورانیم، پتاسیم و کلسیم نشان می‌دهد که امکان جداسازی انتخابی یون‌های

اورانیم از یون‌های پتاسیم و کلسیم با استفاده از فناوری نانوفیلتراسیون به راحتی امکان‌پذیر است. با در نظر گرفتن بحث انتخاب‌پذیری، این فرآیند به ترتیب برای سیستم دو جزئی اورانیم و پتاسیم و همچنین اورانیم و کلسیم در pHهای برابر با ۵ و ۶ بالاترین میزان انتخاب‌پذیری را دارا می‌باشد.

۵ و ۶ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

در نهایت با توجه به نتایج این پژوهش، به نظر می‌رسد با مطالعه‌ی دقیق‌تر فرآیند نسبتاً جدید نانوفیلتراسیون، امکان استفاده از آن در بخش‌های مختلف چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، به ویژه به منظور جدا سازی انتخابی اورانیوم از یون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی همراه با آن در محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن وجود دارد.

## مراجع:

- [1] Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing, in, IAEA, Vienna, pp. 145 (2004).
- [2] A. Bassil, Industrial Extraction of Uranium Using Ammonium Carbonate and Membrane Separation, in: United States Patent, Andrew Bassil (2014).
- [3] W. Zuo, G. Zhang, Q. Meng, H. Zhang, Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization, *Desalination* 222: 187–196 (2008).
- [4] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 43: 2317-2348 (2009).
- [5] J. Tanninen, S. Platt, A. Weis, M. Nyström, Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions, *Journal of Membrane Science* 240: 11–18 (2004).
- [6] B. Van der Bruggena, M. Manttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Separation and Purification Technology*, 63: 251-263 (2008).
- [7] J.D. Seader, E.J. Henley, D.K. Roper, *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*, in, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, pp. 821 (2011).
- [8] Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, in, IAEA, pp. 27-44 (2004).
- [9] G. Artug, Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes, in, Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 248 (2007).
- [10] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315: 2-17 (2013).
- [11] A. Favre-Reguillon, G. Lebizit, D. Murat, J. Foos, C. Mansour, M. Draye, Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, *Water Research*, 42: 1160-1166 (2008).
- [12] A. Favre-Reguillon, G. Lebizit, J. Foos, A. Guy, A. Sorin, M. Lemaire, M. Draye, Selective Rejection of Dissolved Uranium Carbonate from Seawater Using Cross-Flow Filtration Technology, *Separation Science and Technology*, 40: 623–631 (2005).
- [13] H.M.A. Rossiter, M.C. Graham, A.I. Schäfer, Impact of speciation on behaviour of uranium in a solar powered membrane system for treatment of brackish groundwater, *Separation and Purification Technology*, 71: 89–96 (2010).