



دانشگاه شهر

چهاردهمین کنفرانس هسته‌ای ایران



۱ و ۲ اسفند ۱۳۸۶، یزد

تهیه تترا فلورید اورانیوم در مرحله استریپینگ از پساب استخراج‌های سایت UCF اصفهان

کاظم فاطمی*، رسول سیاری، رضا شفیعی، احمد رضا قربانی

شرکت تاسیسات فرآوری اورانیوم ایران (UCF)

چکیده:

تترا فلورید اورانیوم یکی از محصولات مهم و حد واسط در تهیه هگزا فلورید اورانیوم و اورانیوم فلزیست. از اینرو، تهیه و تولید و کنترل خلوص آن برای تولید محصولات سوخت قابل شکافت، درست در نقطه ای قرار دارد که اهمیت خلوص هسته ای سوخت، مطرح است. در این مقاله پس از بهینه سازی پارامترهای استخراج و استریپینگ اورانیوم که بر روی پساب استخراج‌ها انجام شده در ادامه تترا فلورید اورانیوم آبدار مستقیماً از فاز آلی در مرحله استریپینگ با خلوص ۹۹٪ و راندمان تولید ۹۱٪ تهیه شد. در این بررسی عملیات احیاء و فلوراسیون اورانیوم در مرحله استریپینگ و در مجاورت فاز آلی انجام شده است که از ویژگیهای این روش محسوب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پساب، تترا فلورید اورانیوم، استریپینگ اورانیوم، استخراج اورانیوم

Uranium tetrafluoride production in stripping step from liquid waste of UCF site in isfahan

K.fatemi , R.sayari , R.shafiee , A.ghorbani

Iran Uranium conversion Facility (UCF)

Abstract:

Uranium tetrafluoride is one of the important intermediate products in the multi-step reaction, ending to uranium hexafluoride and uranium metallica

Uranium tetrafluoride preparation and its purity is also an important factor in feul fission material production, in this research , feasibility studies in uranium extraction and stripping from liquid waste were peformed. Uranium tetrafluorid which contains water, was produced from organic phase with 99 percent purity and 91 percent recovery efficiency. Uranium reduction and fluorination and then optimization parameters in stripping stage while contacting organic phase was researched and uranium reduction and fluorination was practiced.

Key words: Waste,Uranium TetraFlouride, Uranium Stripping ,Uranium conctraction

۱- مقدمه:

برای تهیه و تولید صنعتی تترافلورید اورانیوم یا از روش خشک یا از روش تراستفاده می‌کنند. در روش خشک از واکنش گاز HF در دمای بالا با UO_2 ، تترا فلورید اورانیوم تهیه می‌گردد [۱] در روش ترا، با احیاء کردن اورانیوم به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و حضور عامل فلوراسیون در محیط، UF_4 آبدار تشکیل می‌شود که نیازمند مراحل شستشو و آبگیری در محدوده دمایی $380-450^{\circ}\text{C}$ می‌باشد. یکی دیگر از روش‌های نیمه صنعتی که امکان تهیه و تولید UF_4 بسیار خالص را فراهم می‌نماید، روش



دانشگاه شهر

چهاردهمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۱ و ۲ اسفند ۱۳۸۶، یزد

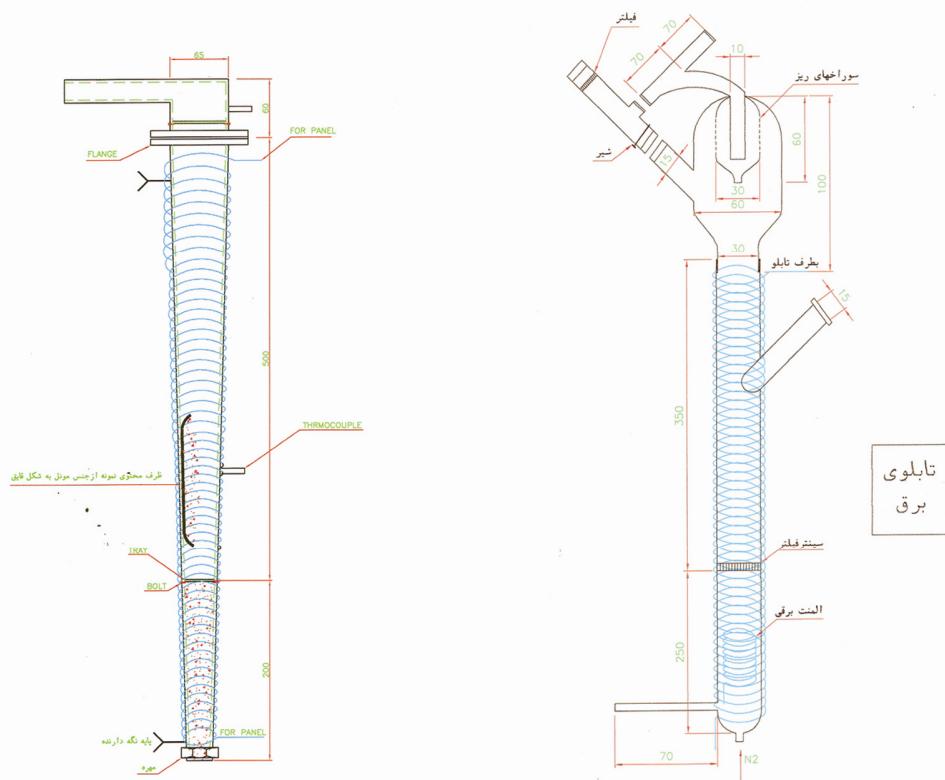


خشک در فاز جامد است. در این روش، اورانیوم شش ظرفیتی اکسید های UO_3 و U_3O_8 و دی اکسید اورانیوم (البته دی اکسید اورانیوم به احیاء کننده نیاز ندارد) به توسط هیدرازین فلوراید، احیاء و همزمان در مجاورت دی فلورید آمونیوم تا 150°C NH_4UF_4 تشکیل می گردد که با افزایش دما تا 500° درجه سانتیگراد محصول کاملا خالص UF_4 با واکنش پذیری بالا تولید می گردد. [۲و۳]. یکی از مزایای این روش این است که ساختار شیمیایی NH_4UF_4 عاری از پیوند آب کریستال است، از اینرو نیاز به آبگیری از آن نیست. هر یک از روش‌های فوق نسبت به دیگری مزايا و مشکلاتی دارد. در روش خشک خطر گاز HF و خورندگی در دمای بالا نیازمند به کنترل اصولی و افزایش سطح ایمنی است. با این وجود اکثر کشور های صنعتی برای تولید UF_4 از روش HF گازی استفاده می نمایند. مطالعات Gupta هم در [۴] نشان می دهد که در بررسیهای آزمایشگاهی، رسوبگری اورانیوم بصورت ترکیب فلوریدی، عمدتا برای بازیابی اورانیوم از منابع ثانویه فسفات و مونازیت استفاده میشود. در چنین مواردی و در صورت حضور عنصر نادر خاکی از استخراج کننده D_2EHPA و یا از آن به همراه استخراج کننده اورانیوم نیز استفاده می نمایند. محصول عمل در این فرآیندها $\text{UF}_4 \cdot \text{x H}_2\text{O}$ خواهد بود. در این بررسی سعی شده تا به طریق آسان تترا فلورید اورانیوم در فاز مایی تهیه شود. برای این منظور و پس از اینکه پارامتر های موثر بر فرآیند تخلیص اورانیوم از پساب استخر ها به روش استخراج حلالی و بدنبال آن پارامتر های مرحله استریپینگ اورانیوم از فاز آلی بهینه سازی شدند، در ادامه این عملیات با استفاده از محلول HF در نقش عامل استریپ کننده اورانیوم که بلا فاصله توسط آهن II جامد نیز این اورانیمهای احیا و همزمان فلورئوره شده اند در دمای 93° درجه سانتی گراد محصول هیدراته تترا فلورید اورانیوم مستقیما از فاز آلی در مرحله استریپینگ با راندمان بالا در اشل آزمایشگاه تهیه شد.

۲- روش کار

از محلول اورانیوم دارکربناته حاوی سدیم فرآوردن استخر ها، ۶ لیتر محلول نیترات اورانیل با غلظت 10 g/L اورانیوم در لیتر به توسط اسید نیتریک تهیه شد و به توسط TBP با غلظت 25% محلول در کروزین در $\text{PH}1$ با نسبت فازی $A/\text{O} = 3:1$ و زمان استخراج $5 - 1$ دقیقه و سرعت همزنی 1100 دور در دقیقه در دمای محیط و در محیط نیتراته مورد استخراج قرار گرفت و ۲ لیتر محلول آلی با ترکیب $\text{TBP} \cdot 2 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2$ با غلظت 30 g/L اورانیوم بدست آمد. برای تهیه تترا فلورید اورانیوم به این محلول آلی در یک ظرف پلی اتیلن محلول HF با غلظت 27% بیش از حد لازم اضافه شد و عمل استریپینگ اورانیوم در 70° درجه سانتی گراد و نسبت فازی $\text{O}/\text{A} = 1:3$ (۲ قسمت آب مقطر + یک قسمت محلول HF) در شرایط همزنی $500\text{ دور در دقیقه انجام گرفت، سپس دمای استریپینگ را به } 93^{\circ} \text{ درجه سانتیگراد افزایش داده و در این حالت سولفات آهن II جامد به آن اضافه شد. در این$

شرایط نمک سبز تترا فلورید اورانیوم به سرعت تشکیل که بلافاصله این سیستم سه فازی، به یک قیف جدا کننده ای منتقل و فاز آبی و رسوب از فاز آلی جداسازی و به روی کاغذ صافی منتقل شدند. در این حالت رسوب تترا فلورید اورانیوم سه بار با آب داغ شسته و در دمای 120°C خشک و مورد آنالیز قرار گرفت. نتیجه دو آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. مشخصات دستگاههای پیشنهاد شده برای آبگیری این محصول هیدراته، در خلاء و گاز بی اثر در این مقاله نشان داده شده است.



شکل دستگاههای آبگیری تترافلورید اورانیوم آبدار

۳- بحث و نتیجه گیری

در این روش بخاطر اینکه اورانیومهای استریپ شده از فاز آلی توسط آهن II احیا می‌شوند و همزمان در مجاورت عامل فلوراسیون بلا فاصله بصورت رسوب ترا فلورید اورانیوم از محیط عمل خارج می‌گردند، بنا به اصول واکنشهای تعادلی حداکثر مقدار اورانیوم از فاز آلی در یک مرحله استریپ می‌گردد. سرعت بالای فیلتراسیون رسوب، ممکن آن است که در این روش ترا فلورید اورانیوم با دانه‌های درشت تهیه شده است. بدنبال فرآیند تخلیص، انجام شدن فرآیندهای استریپینگ، احیا و فلوراسیون اورانیوم در یک مرحله، از ویژگی‌های این روش تولید محسوب شده و روش اقتصادی بنظر می‌رسد. برای حذف حداقل ۷٪ مولکول آب تبلور این محصول نیاز به اعمال فرآیند آبگیری در دمای $400-450^{\circ}\text{C}$ است، هر اندازه محصول ترا فلورید اورانیوم، آب تبلور بیشتری داشته باشد به هنگام آب گیری، احتمال هیدرولیز آن و تولید محصولات هیدرولیز و عمدتاً دی‌اکسید اورانیوم در آن افزایش خواهد یافت. [۵] با اعمال فرآیند نا مناسب آب گیری، امکان تولید مقداری UO_2F_2 نیز در آن متحمل است. برای آب گیری این محصول، دستگاههای آب گیری طراحی شده در شکلها پیشنهاد شده است. نزدیکی نتایج آنالیز محصولات تهیه شده در آزمایشات مقدماتی ممکن است. با توجه به اینکه اساساً در حضور یون نیترات و اسید نیتریک تهیه تترافلورید اورانیوم با مشکلاتی از ناحیه اثر اکسید کنندگی آنها مواجه است، در این روش ترا فلورید اورانیوم با راندمان ۹۱٪ و خلوص ۹۹٪ با آزمایشات تکرار پذیر تهیه و تولید شده است در این بررسی جهت خنثی شدن اثر اسید نیتریک استریپ شده از اوره استفاده شد. این عمل سبب شد تا زمان ماند حضور U^4 در محیط نیترات در دمای ۹۳ درجه سانتیگراد افزایش یافتد و نتیجه بهتری حاصل شد. البته با دی‌نیتراته کردن محلول اورانیوم، این مشکل مرتفع می‌گردد. به هر حال برای بهینه سازی روش و دست یابی به فاکتورهای موثر، نیاز به انجام آزمایشات بیشتر و بررسی عمیق تری هست. از ناحیه حضور عناصر $\text{Fe}, \text{B}, \text{Zr}, \text{Al}$ بدلیل تشکیل کمپلکسهای محلول با محلول HF (در حد لازم) مزاحمتی بوجود نمی‌آید. در مقابل از ناحیه عناصر نادر خاکی و یونهای فلزات قلیایی و هر یون فلزی که با F^- کمپلکس رسوبی ایجاد نماید برای تهیه ترا فلورید اورانیوم مزاحمت رسوبی بوجود می‌آید. بهنگام احیاء اورانیوم بدلیل اینکه یونهای تشکیل شده آهن III بفرم کمپلکس آنیونی پایدار $(\text{FeF}_6)^3-$ از محیط تعادل خارج می‌شوند و همزمان اورانیومهای احیاء شده نیز به صورت ترکیب نا محلول ترا فلورید اورانیوم آبدار رسوب می‌کند، احیاء شدن اورانیوم نسبتاً سریع انجام می‌گیرد. [۴]. طبق اصول واکنشهای تعادلی، چون اورانیومهای استریپ شده و احیا شده، به فرم ترکیب رسوبی از محیط عمل خارج می‌گردند.

و از طرف دیگر انتخاب نسبت فازی $O/A = 1:3$ ، عمل استریپینگ اورانیوم بطور کامل در یک مرحله انجام می‌پذیرد. در این بررسیها گاهاً مزاحمتی از ناحیه استریپ شدن و HNO_3 برای تهیه تترا فلورید اورانیوم مشاهده شده است. این مزاحمت منجر به اکسید شدن تترا فلورید اورانیوم می‌شود.

جدول (۱) مشخصات شیمیایی محصول $UF_4 \cdot 0.75 H_2O$

تعداد آزمایش	U^{+4} %	U^{+6} %	UO_2 %	رطوبت %	غلظت ناخالصیهای فلزی به ppm با تکنیک ICP								خلوص $UF_4 \cdot 3/4 H_2O$
					Cr	W	V	Mo	Ti	Sb	Si	Nb	
1	72	NONe	NONe	0/9	8.3	10.2	27	1.34	41.5	2.15	35.2	16.25	% 99
2	71/9	NONe	NONe	1	11/5	8/34	32	3/92	45	1/7	38	15	% 98/9

در این بررسی به دلیل اینکه عناصر Mo , Co , Ti , W , V بر فرآیند غنی سازی اورانیوم اثر گذار هستند در محصول تولید شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند.

مشخصات شیمیایی محصول تهیه شده در جدول ۱ و شرایط فرآیندی، ترکیب $UF_4 \cdot 0.75 H_2O$ را اثبات و تضمین می نماید.

تشکر و قدردانی

از سرکار خانم گلستانی که در امور ویرایش و تنظیم مقاله همکاری داشته اند تشکر می شود. از گروه آنالیز دستگاهی آقایان شهبازی و نجفیان که زحمت آنالیز نمونه ها را بعهده داشته اند و از آقایان ایمان صادقی، محمد تکمیلی قدر دانی می شود.

References

- 1) Production of Yellow cake and uranium fluorides IAEA, VIENNA, (1980)
- 2) J.Sanlaville preparation of Uranium Tetra fluoride from UO_3 or Uranyl salt, proceeding of The second United Nation international conference on the peaceful uses of Atomic Energy volume 4,p.102-106 (1958)
- 3) W.Bacher, E.Jacob, Gmelin Handbuch der anorganischen chemie, uranium, Erg. C8.(1980)
- 4)C.K. Gupta, H.Singh, Uranium Resource Processing: Secondary resources, (2003)
- 5)S.takenaka .H.Kawate,Some Recent improvements in uranium Processing pilot plant at the Ningyo-toge mine,uranium ore processing IAEA(1976)
- 6)J.Korkish,F.Hech,Handbuch der Analytischen Chemie,Quantitative Bestimmungs and Trennungs methoden for uranium ,dritter Teil,(1972)