

## بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی در ستون ضربه‌ای

### افقی به روش پاسخ سطح

INC29-1071

فرشته خان‌رمکی<sup>\*</sup>، فاضل ضحاک‌فر

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران، ایران.

#### چکیده:

اثر پارامترهای عملیاتی ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس با آل‌امین ۳۳۶ به‌عنوان یکی از فاکتورهای مهم در بازده استخراج ستون موردبررسی قرار گرفت. در این تحقیق از طراحی آزمایش با نرم‌افزار تحلیل آماری Design Expert به روش پاسخ سطح به‌منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی ستون استفاده شد. فاز آلی حاوی آل‌امین ۳۳۶ با غلظت M 12/0 در کروزن و فاز آبی محلول حاصل از فروشویی سنگ معدن بندرعباس بودند. نتایج نشان داد که فاکتورهای شدت ضربه، دبی فاز پیوسته و پراکنده، اثر متقابل فاکتورهای شدت ضربه و دبی فاز پراکنده و اثر غیرخطی بودن فاکتور شدت ضربه مهم‌ترین فاکتورهای اثرگذار بر درصد استخراج اورانیوم می‌باشند. همچنین فاکتورهای شدت ضربه، دبی فاز پیوسته و پراکنده، اثر متقابل فاکتورهای شدت ضربه و دبی فاز پراکنده، اثر متقابل فاکتورهای دبی فاز پیوسته و پراکنده و اثر غیرخطی بودن فاکتور شدت ضربه مهم‌ترین فاکتورهای اثرگذار بر درصد استخراج آهن می‌باشند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار برای برازش داده‌های درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی با  $R^2$  برابر با ۰/۹۹ صحت قابل‌ملاحظه‌ای دارد.

**کلیدواژه‌ها:** درصد استخراج، محلول فروشویی، آل‌امین ۳۳۶، ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار.

## Investigation of operating parameters on the uranium and iron extraction efficiency from leach liquor in a horizontal pulsed column using RSM

F. Khanramaki<sup>1,\*</sup>, F. Zahakifar<sup>1</sup>

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 11365-8486 Tehran- Iran

#### Abstract:

The effect of operating parameters of horizontal pulsed sieve-plated column on the uranium and iron extraction efficiency from Bandar Abbas leach liquor solution with Alamine 336 as one of the important factors in column extraction efficiency was investigated. In this research, central composite design, a subcategory of response surface methodology, was used in order to investigate the effect of operating parameters. Alamine 336 with 0.12 M in kerosene as organic phase and leach liquor solution of Bandar Abbas as aqueous phase was obtained. The results showed that pulse intensity, continuous and dispersed phase flow rates, mutual effect of pulse intensity and dispersed phase flow rate and the effect of non-linear of the pulse intensity are the most important factors influence the uranium efficiency. Also, pulse intensity, continuous and dispersed phase flow rates, interaction of pulse intensity and dispersed phase flow rate, interaction of continuous and dispersed phase flow rates, and effect of non-linear of the pulse intensity are the most important factors affecting iron efficiency. It can be said that the proposed models with the software for fitting the data of uranium and iron extraction efficiency from leach liquor solution with  $R^2$  equal to 0.99 has considerable accuracy.

**Keywords:** Extraction efficiency, leach liquor solution, Alamine 336, horizontal pulsed sieve-plated column.

## ۱- مقدمه

فرآیند خالص‌سازی و استخراج اورانیوم یکی از فرآیندهای اصلی و حائز اهمیت در حلقه‌های تولید کیک زرد و فرآوری اورانیوم می‌باشد. برای استخراج اورانیوم روش‌های متعددی وجود دارد که یکی از مهم‌ترین روش‌ها، روش استخراج با حلال می‌باشد [۱]. روش استخراج حلالی در مقایسه با سایر روش‌ها دارای سادگی عملیات، سرعت و توان عملیاتی بالا بوده و متداول‌ترین روش برای جداسازی انتخابی می‌باشد. مروری بر تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که استخراج‌کننده‌های آمینی کاربرد گسترده‌ای در استخراج اورانیوم از محیط سولفات دارند [۲]. تحقیقات در مورد استخراج‌کننده‌های آمینی نشان می‌دهد که آمین نوع سوم نسبت به سایر استخراج‌کننده‌ها راندمان و انتخاب‌پذیری بالاتری برای استخراج اورانیوم دارد [۳].

انتخاب دستگاه موردنظر جهت استخراج مایع-مایع از اهمیت خاصی برخوردار است. استخراج‌کننده‌های مایع-مایع به دو صورت دیفرانسیلی و مرحله‌ای عمل می‌کنند. مهم‌ترین دستگاه‌های استخراج‌کننده غیرهمسو با انرژی داخلی ستون ضربه‌ای و تماس دهنده دیسکی چرخان و مهم‌ترین استخراج‌کننده یک مرحله‌ای با جریان همسو میکسر ستلرها می‌باشند [۴]. ستون‌های ضربه‌ای به‌عنوان یک تماس دهنده دیفرانسیلی به دلیل داشتن راندمان بالا و فضای کم یکی از مهم‌ترین دستگاه‌های مورد استفاده در صنعت می‌باشند. ساختار افقی ستون‌های ضربه‌ای دارای یکسری مزایای مهم هستند که قابل توجه می‌باشند. با توجه به ساختار افقی که این ستون‌ها دارند، جهت نگهداری آن‌ها نیاز به ساختمان‌هایی با سقف‌های بلند در مقایسه با نوع عمودی آن نیست و همین امر منجر به کاهش هزینه‌ها مخصوصاً هزینه‌های مربوط به حفاظت در برابر تشعشعات می‌شود. مزیت دیگر آن سهولت در تعمیر و نگهداری ستون می‌باشد. [۵]. با توجه به مزیت‌های ستون‌های ضربه‌ای، انواع مختلف این ستون‌ها به‌عنوان اصلی‌ترین دستگاه استخراج در صنعت خالص‌سازی فلزات شناخته شده‌اند [۶].

در تحقیق حاضر، استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی سولفات بندرعباس با استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶ در ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار در مقیاس نیمه‌صنعتی انجام شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند شدت ضربه، دبی فاز پیوسته و فاز پراکنده بر بازده استخراج با نرم‌افزار Design Expert به روش پاسخ سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. در نتیجه روابطی به‌منظور تعیین درصد استخراج اورانیوم و آهن بر اساس ترم‌های عملیاتی واقعی با نرم‌افزار ارائه شد. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که فرآیند استخراج حلالی با استفاده از استخراج‌کننده آلامین ۳۳۹ و ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار برای جداسازی و استخراج اورانیوم از محلول فروشویی یک دانش فنی کسب شده است که می‌تواند در سایت‌های فرآوری اورانیوم از محلول سولفات مانند نمونه‌های موجود در منطقه ساغند برای تولید کیک زرد با کیفیت مطلوب بکار گرفته شود.

## ۲- روش کار

استخراج اورانیوم از محلول فروشویی بندرعباس در ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار (نصب شده در آزمایشگاه فرآوری سوخت هسته‌ای) انجام شد. در این تحقیق، هدف بررسی پارامترهای عملیاتی ستون روی استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس آمده با طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح بود. فاز آبی محلول فروشویی بندرعباس با غلظت  $0.22 \text{ M}$  سولفات و حاوی اورانیوم با غلظت  $250 \text{ ppm}$  و آهن با غلظت  $1060 \text{ ppm}$  و فاز آلی حاوی استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶ با غلظت  $0.125 \text{ M}$ ، اصلاح‌کننده ایزودکانول با غلظت  $5\%$  حجمی و کروزن به‌عنوان رقیق‌کننده بود. مقادیر غلظت‌های انتخاب‌شده بر مبنای نتایج بهینه به‌دست‌آمده از انجام آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی به روش ناپیوسته بودند. از دستگاه طیف‌سنج پلاسما جفت شده القایی از نوع نشر اتمی (ICP-AES) ساخت شرکت واریان استرالیا جهت اندازه‌گیری غلظت یون‌ها در آزمایش‌ها استفاده شد.

قبل از شروع آزمایش‌ها، کالیبراسیون دستگاه‌های اندازه‌گیری انجام شد. پس از کالیبره نمودن تجهیزات اندازه‌گیری برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا با برقرار نمودن جریان فاز پیوسته به درون ستون، ستون از فاز پیوسته تا زیر محل فصل مشترک پر گردید. پس از آن جریان فاز پیوسته قطع شد و جریان فاز پراکنده برقرار گردید و اجازه داده شد تا سطح فاز آلی به‌طور کامل از محل سنسورها عبور نماید. پس از گذشتن سطح مایع‌ها در ته‌نشین‌کننده راست از محل سنسور، هنگامی که ارتفاع فاز پراکنده روی فاز پیوسته به مقدار مناسبی رسید، کلید سنسور و شیر برقی در حالت کنترل اتوماتیک قرار داده شد. سپس با روشن نمودن کمپرسور هوای فشرده، جریان هوا به درون سیستم ضربان‌ساز برقرار گردید و پس از آن فرکانس ضربه و دامنه روی مقدار

موردنظر در هر آزمایش تنظیم شد. پس از تنظیم شدت ضربه، پمپ‌های فاز آلی و آبی روشن شدند و با تنظیم روتامترها روی شدت جریان موردنظر، ستون شروع به کار نمود. پس از ثابت شدن فصل مشترک دو فاز، به سیستم زمان کافی داده شد (حدود ۱/۵ برابر زمان اقامت فاز سنگین) تا به حالت پایا برسد. پس از رسیدن سیستم به شرایط پایا، اندازه‌گیری غلظت در قسمت‌های ورودی، خروجی و در طول ستون به روش نمونه‌برداری و آنالیز با دستگاه‌های ICP-AES انجام شد.

### ۳. نتایج

تأثیر پارامترهای عملیاتی بر درصد استخراج اورانیوم و آهن در ستون ضربه‌ای افقی بررسی شد و نتایج به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح برای درصد استخراج اورانیوم و آهن به‌عنوان یکی از فاکتورهای مهم در بازده استخراج ستون افقی نوع سینی‌دار آورده شده است. در ابتدا نتایج تحلیل واریانس و صحت مدل (ANOVA) برای این دو فاکتور در جدول‌های ۱ و ۲، آورده شده است.

جدول ۱. تحلیل واریانس اثر متغیرهای عملیاتی بر درصد استخراج اورانیوم با نرم‌افزار Design Expert

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-Value	
<b>For uranium extraction efficiency</b>						
Model	45.47644	9	5.052938	44.51886	< 0.0001	significant
A-af	32.20563	1	32.20563	283.7474	< 0.0001	
B-Qc	3.980025	1	3.980025	35.06598	0.0010	
C-Qd	5.1984	1	5.1984	45.80046	0.0005	
AB	0.57245	1	0.57245	5.043566	0.0658	
AC	0.68445	1	0.68445	6.030341	0.0494	
BC	0.19845	1	0.19845	1.748442	0.2342	
A^2	1.6129	1	1.6129	14.21044	0.0093	
B^2	0.0049	1	0.0049	0.043171	0.8423	
C^2	0.034225	1	0.034225	0.301539	0.6027	
Residual	0.681006	6	0.113501			
Lack of Fit	0.676006	5	0.135201	27.04025	0.1449	not significant
Pure Error	0.005	1	0.005			
Cor Total	46.15744	15				
<b>For iron extraction efficiency</b>						
Model	36.68438	9	4.076042	83.43284	< 0.0001	significant
A-af	17.01563	1	17.01563	348.2942	< 0.0001	
B-Qc	4.730625	1	4.730625	96.83156	< 0.0001	
C-Qd	12.78063	1	12.78063	261.6077	< 0.0001	
AB	0.01125	1	0.01125	0.230277	0.6483	
AC	0.45125	1	0.45125	9.236674	0.0228	
BC	0.45125	1	0.45125	9.236674	0.0228	
A^2	0.4225	1	0.4225	8.648188	0.0259	
B^2	0.04	1	0.04	0.818763	0.4004	
C^2	0.16	1	0.16	3.275053	0.1203	
Residual	0.293125	6	0.048854			
Lack of Fit	0.288125	5	0.057625	11.525	0.2198	not significant
Pure Error	0.005	1	0.005			
Cor Total	36.9775	15				

جدول ۲. خروجی نرم‌افزار به‌منظور بررسی صحت مدل برای درصد استخراج اورانیوم و آهن.

	For uranium extraction efficiency	For iron extraction efficiency
R-Squared	0.99	0.99
Adj R-Squared	0.96	0.98
Pred R-Squared	0.88	0.93

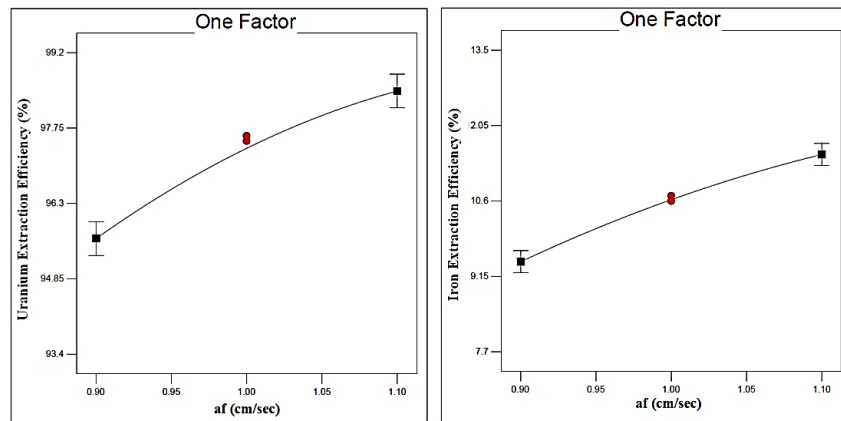
با توجه به مقادیر موجود در ستون p-value در جدول ۱، برای استخراج اورانیوم می‌توان گفت که فاکتورهای شدت ضربه، دبی فاز پیوسته، دبی فاز پراکنده، اثر متقابل فاکتورهای شدت ضربه و دبی فاز پیوسته، اثر متقابل فاکتورهای شدت ضربه و دبی فاز پراکنده و اثر غیرخطی بودن فاکتور شدت ضربه مهم‌ترین فاکتورهای اثرگذار بر درصد استخراج اورانیوم می‌باشند. همچنین، با توجه به مقادیر p-value در جدول ۱، برای استخراج آهن می‌توان گفت که فاکتورهای شدت ضربه، دبی فاز پیوسته، دبی فاز پراکنده، اثر متقابل فاکتورهای شدت ضربه و دبی فاز پیوسته و اثر غیرخطی بودن فاکتور شدت ضربه مهم‌ترین فاکتورهای اثرگذار بر درصد استخراج آهن می‌باشند. به طوری که عملکرد متقابل سایر فاکتورهای عملیاتی بر درصد استخراج اورانیوم و آهن تأثیر چندانی قابل ملاحظه‌ای ندارند. همچنین با توجه به مقادیر جدول ۱، می‌توان گفت که مدل پیشنهادی با نرم‌افزار صحت قابل ملاحظه‌ای برای برازش داده‌های استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس دارد. در نتیجه، روابط ارائه شده به منظور تعیین درصد استخراج این دو عنصر بر اساس ترم‌های عملیاتی واقعی با نرم‌افزار Design Expert به صورت زیر به دست آمدند:

$$\%E_{Uranium} = 49.3 + 78.44(af) - 2.596(Q_c) + 3.69(Q_d) + 2.675(af \times Q_c) - 2.925(af \times Q_d) - 0.1575(Q_c \times Q_d) - 31.75(af^2) - 0.0175(Q_c^2) + 0.04625(Q_d^2) \quad (1)$$

$$\%E_{Iron} = -11.775 + 36.813(af) + 0.2438(Q_c) - 1.3688(Q_d) - 0.375(af \times Q_c) + 2.375(af \times Q_d) - 0.2375(Q_c \times Q_d) - 16.25(af^2) + 0.05(Q_c^2) + 0.1(Q_d^2) \quad (2)$$

### ۳-۱. بررسی تأثیر شدت ضربه بر درصد استخراج اورانیوم و آهن

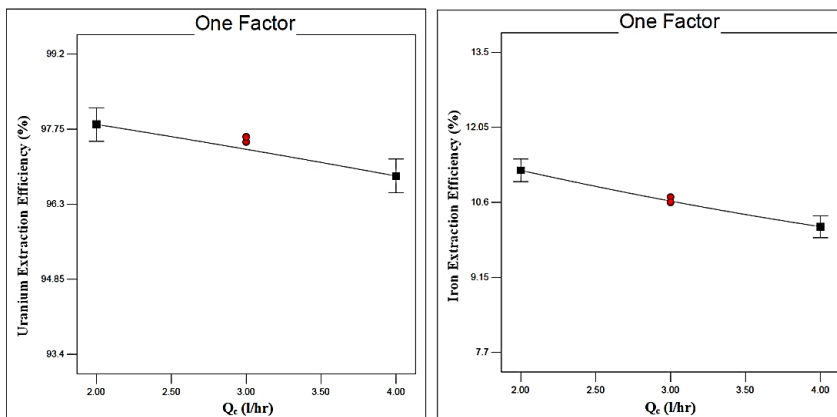
بررسی تغییرات شدت ضربه بر روی میزان استخراج اورانیوم و آهن در شکل ۱ آورده شده است. افزایش در شدت ضربه منجر به افزایش تلاطم و افزایش فصل مشترک دو فاز شده و در نهایت انتقال جرم بهبود می‌یابد. به طوری که می‌توان گفت با افزایش شدت ضربه، اختلاط بین دو فاز پیوسته و پراکنده افزایش می‌یابد و این امر منجر به افزایش درصد استخراج می‌گردد.



شکل ۱. اثر تغییرات شدت ضربه بر بازده استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس (Qc=Qd=3 l/h).

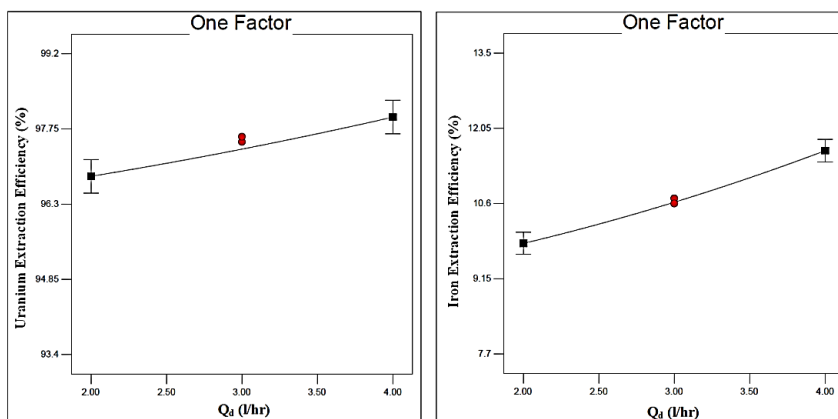
### ۳-۲. بررسی تأثیر دبی فاز پیوسته و پراکنده بر درصد استخراج اورانیوم و آهن

تأثیر تغییرات دبی حجمی فاز پیوسته در شدت ضربه و دبی حجمی فاز پراکنده ثابت بر روی درصد استخراج اورانیوم و آهن در شکل ۲ آورده شده است. با افزایش دبی حجمی فاز پیوسته، کاهش در درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی شده مشاهده شد.



شکل ۲. اثر تغییرات دبی فاز پیوسته بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس ( $af=1$  cm/sec,  $Q_d=3$  l/h).

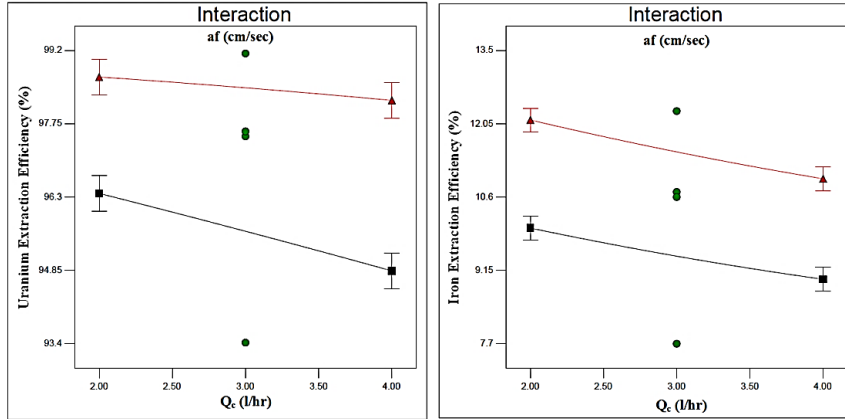
مطابق شکل ۳ با افزایش دبی فاز پراکنده، موجودی فاز پراکنده افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش سطح تماس دو فاز سبک و سنگین شده و در نهایت افزایش در میزان درصد استخراج مشاهده می‌شود.



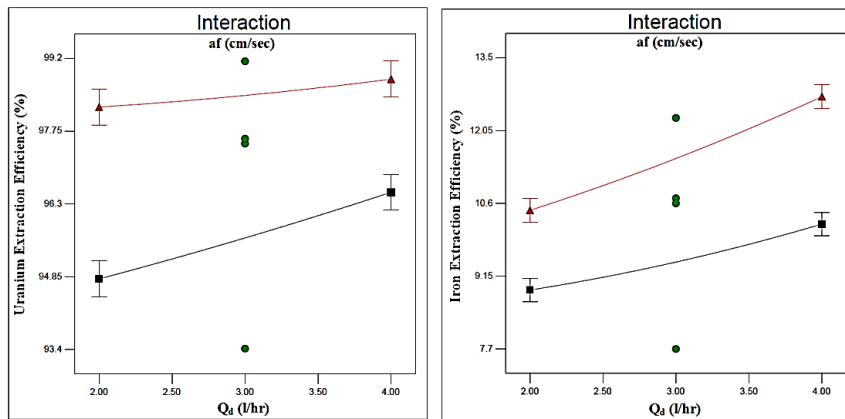
شکل ۳. اثر تغییرات دبی فاز پراکنده بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس ( $af=1$  cm/sec,  $Q_c=3$  l/h).

### ۳-۳. بررسی تأثیر متقابل پارامترهای عملیاتی بر درصد استخراج اورانیوم و آهن

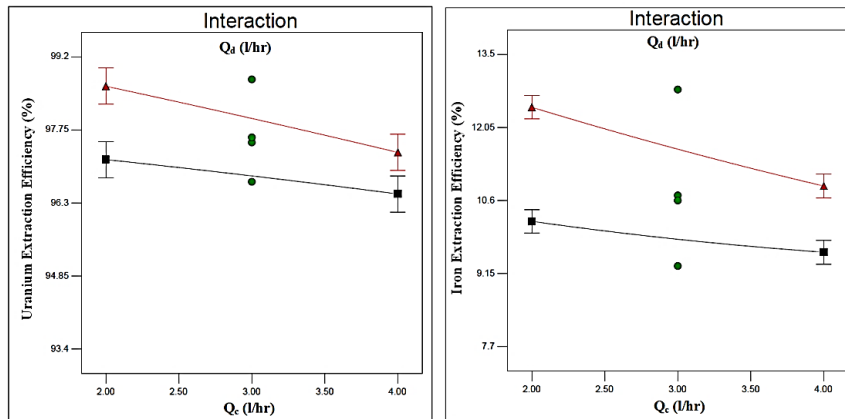
تأثیر متقابل پارامترهای عملیاتی بر میزان درصد استخراج اورانیوم و آهن دو به دو در شکل‌های ۴ الی ۶ به صورت دوبعدی نمایش داده شده است. می‌توان نتیجه گرفت که فاکتورهای شدت ضربه، دبی فاز پیوسته و فاز پراکنده اثرات متقابل قابل ملاحظه‌ای بر روی درصد استخراج اورانیوم دارند. همچنین برای آهن می‌توان نتیجه گرفت که فاکتورهای دبی فاز پیوسته و پراکنده نسبت به فاکتورهای دیگر اثر متقابل قابل ملاحظه بر روی درصد استخراج آهن دارند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش در مقدار شدت ضربه و دبی فاز پراکنده و کاهش در مقدار دبی فاز پیوسته اثر مستقیم بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس در ستون استخراج ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار با استخراج‌کننده آلامین ۳۳۶ دارند.



شکل ۴. اثر متقابل شدت ضربه و دبی فاز پیوسته بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس ( $Q_d=3$  l/h).



شکل ۵. اثر متقابل شدت ضربه و دبی فاز پراکنده بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس ( $Q_c=3$  l/h).



شکل ۶. اثر متقابل دبی فاز پیوسته و فاز پراکنده بر درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی بندرعباس ( $af=1$  cm/sec).

### ۳-۴. بهینه‌سازی مدل ارائه‌شده توسط نرم‌افزار Design Expert

حال بررسی خطای مقادیر پیش‌بینی‌شده با استفاده از مدل و مقادیر به‌دست‌آمده در آزمایش واقعی برای بازده استخراج اورانیوم و آهن در شرایط استخراج واکنشی اورانیوم از محلول فروشویی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج نشان داده شده می‌توان گفت، مدل ارائه‌شده به‌وسیله نرم‌افزار برای پیش‌بینی پارامترهای مورد بررسی با مقادیر واقعی به‌دست‌آمده در ستون دارای خطای کمتر از ۵٪ می‌باشد. همچنین بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، مقدار انحراف استاندارد بازده استخراج اورانیوم و آهن به ترتیب برابر با ۱٫۶۶ و ۲٫۱۷ به‌دست آمد.

جدول ۳. تعیین خطای مقادیر پیش‌بینی شده با مدل و مقادیر بدست آمده برای فاکتورهای مورد بررسی در آزمایش.

پارامترهای عملیاتی	بازده استخراج (%)
--------------------	-------------------

شدت ضربه (cm/sec)	دبی فاز پیوسته (l/h)	دبی فاز پراکنده (l/h)	اورانیوم	آهن
۱٫۱	۴	۲	واقعی	۱۰٫۱
			پیش‌بینی شده	۹۷٫۸
			خطا (%)	۰٫۴

#### ۴. نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت بررسی بازده استخراج در بحث طراحی و افزایش مقیاس ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار، اثر پارامترهای عملیاتی شامل شدت ضربه، دبی فاز پیوسته و پراکنده بر روی درصد استخراج اورانیوم و آهن از محلول فروشویی با روش طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار تحلیل آماری Design Expert بررسی شد. نتایج بررسی درصد استخراج در طول ستون در شرایط بهینه پارامترهای عملیاتی نشان داد که ستون ضربه‌ای افقی نوع سینی‌دار و استخراج‌کننده آلومین ۳۳۶ می‌تواند به‌عنوان جایگزین مناسبی برای سیستم استخراجی و حلال به‌منظور استخراج اورانیوم از محلول فروشویی بندرعباس باشند.

#### ۵. مراجع

1. 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.
2. J. R. Kumar, "A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions," *Separation & Purification Reviews*, vol. 40(2), pp. 77-125, 2011.
3. 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.
4. T. Sato, "The back-extraction of uranyl nitrate from tributyl phosphate solution," *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, vol. 7, pp. 147-149, 1958.
5. J. C. Godfrey and M. J. Slater, *Liquid-liquid extraction equipment*. Bradford: John Wiley & Sons Ltd, 1994.
6. J. D. Thornton, *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction vol. 2*. New York, USA: Oxford University Press, 1992.