

بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی استخراج اورانیوم از محلول کلریدی به روش استخراج

حلالی

INC29-1147

فرشته خان‌رمکی

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

چکیده:

در حال حاضر، اورانیوم مهم‌ترین سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای می‌باشد. فرآیند استخراج و خالص‌سازی اورانیوم یکی از فرآیندهای اصلی و حائز اهمیت در چرخه سوخت اورانیومی می‌باشد. برای خالص‌سازی اورانیوم روش‌های متعددی وجود دارد که یکی از مهم‌ترین و صنعتی‌ترین روش‌ها، روش استخراج با حلال می‌باشد. در این تحقیق، فرآیند استخراج حلالی اورانیوم در مقیاس آزمایشگاهی با استخراج‌کننده‌های مختلف در جهت بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی مؤثر بر استخراج اورانیوم از محلول کلریدی انجام شد. پارامترهای فرآیندی مؤثر بر استخراج اورانیوم شامل نوع استخراج‌کننده (اسیدی، بازی و خنثی)، غلظت استخراج‌کننده (M 2/0-01/0)، pH فاز آبی (۴-۰/۵)، زمان تعادل (5-60 min)، نسبت فاز آلی به آبی (۴-۰/۱) و دما ($5-55^{\circ}\text{C}$) به روش تک متغیره مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج تجربی، استخراج‌کننده دی(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید با غلظت M 05/0، pH فاز آبی برابر با ۱/۵، زمان تماس min 60، نسبت فازی برابر با ۱ و دمای 55°C به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد.

کلیدواژه: استخراج حلالی، اورانیوم، دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید، محلول کلریدی.

Optimization of uranium extraction process parameters from the chloride solution by solvent extraction method

Fereshte Khanramaki

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

Abstract:

Currently, uranium is the most important fuel for nuclear power plants. The process of uranium extraction and purification is one of the main and important processes in the uranium fuel cycle. There are many methods for purification of uranium, one of the most important and industrial methods is solvent extraction. In this research, the process of uranium solvent extraction on a laboratory scale with different extractants in order to optimize the operating parameters affecting the uranium extraction from chloride solution was carried out. Process parameters affecting the uranium extraction include type of extractant (acidic, basic and neutral), extractant concentration (0.01-0.2 M), aqueous phase pH (0.5-4), equilibrium time (5-60 min), the organic to aqueous phase ratio (0.1-4) and temperature ($5-55^{\circ}\text{C}$) were studied by univariate method. According to the experimental results of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid with concentration 0.05 M as extractant, aqueous phase pH equal to 1.5, equilibrium time 60 min, phase ratio equal to 1 and temperature 55°C were selected.

Keywords: Solvent extraction Uranium, Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, chloride Solution.

۱. مقدمه

فرآیند خالص‌سازی اورانیوم یکی از فرآیندهای اصلی و حائز اهمیت در چرخه سوخت هسته‌ای می‌باشد. تکنیک‌های مختلف و در دسترس برای استخراج و بازیابی اورانیوم از محلول‌های آبی شامل روش‌های بیولوژیکی، استخراج مایع-مایع، تبادل یونی، الکترولیز، استخراج با استفاده از رسوب دادن، فرآیندهای غشایی و غیره می‌باشند. فرآیند استخراج اورانیوم به‌وسیله حلال یک روش صنعتی می‌باشد که در سال‌های اخیر گسترش این روش مدیون رشد صنایع انرژی اتمی نیز بوده است. همچنین روش استخراج حلالی در مقایسه با سایر روش‌ها یک روش بسیار آسان، کم‌هزینه و با احتمال تولید پسماند کمتر می‌باشد [۱،۲].

استخراج‌کننده، یکی از مهم‌ترین اجزای اصلی در فرآیند استخراج با حلال است. سه دسته از استخراج‌کننده‌ها که برای استخراج فلزات از جمله اورانیوم استفاده می‌شوند شامل استخراج‌کننده‌های اسیدی، استخراج‌کننده‌های بازی و استخراج‌کننده‌های خنثی هستند [۲، ۳]. استخراج‌کننده‌های مورد استفاده در صنعت هسته‌ای شامل پلی‌اترها، کتون‌ها، ارگانوفسفرها و آمین‌های زنجیره بلند هستند. در سال‌های ۱۹۴۲ تا ۱۹۵۳ خالص‌سازی اورانیوم با اتر از نیترات اورانیل صورت گرفت که در سال ۱۹۵۳ استخراج‌کننده اتر با TBP جایگزین شد. استخراج اورانیوم از کانی‌های آن برای اولین بار در سال ۱۹۵۵ با استفاده از استخراج‌کننده D2EHPA صورت گرفت و در سال ۱۹۵۷ از آمین‌ها استفاده شد [۴، ۵]. اگرچه ترکیبات آلی فسفردار به‌عنوان مثال اکسیدهای فسفین و تری-n-بوتیل فسفات، مدت‌هاست که برای استخراج حلالی فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرند، ترکیبات آلی سولفوکسیدی، R2SO، حاوی گروه S→O نیز به‌عنوان استخراج‌کننده اورانیوم از محلول‌های کلریدی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۶]. یکی از مشخصات برجسته یون اورانیل در محلول آبی توانایی تشکیل کمپلکس‌های آنیونی است. در کارهای انجام‌شده پارامتر انتخابی بودن استخراج حلالی گونه‌های آنیونی اورانیل از محلول‌های سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید با آمین‌های بلند زنجیره بررسی شده است [۷]. همچنین استخراج مایع-مایع اورانیوم از محلول‌های اسیدی (HCl, HNO₃) در محدوده غلظت ۰/۵ تا ۶ مولار توسط فاز آلی شامل آلومین ۳۰۸، تری بوتیل فسفات و سیانکس ۳۰۲ در حلال تولوئن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که استخراج‌کننده‌ها در محدوده غلظت ۳ تا ۴ مولار از اسید دارای حداکثر نسبت توزیع برای یون اورانیوم بوده‌اند [۸]. در جدول ۱ تعدادی از تحقیقات انجام‌شده در زمینه حلال‌های مورد استفاده برای استخراج اورانیوم از محیط کلریدی آورده شده است.

جدول ۱. نتایج تحقیقات انجام‌شده در زمینه استخراج اورانیوم از محلول کلریدی [۹]

حلال (مولار)	رقیق‌کننده (مولار)
تری اکتیل آمین	بنزن
LIX 622	بنزن
دی اتیل هگزیل دی تیوفسفریک اسید	بنزن
Cyanex 923, TOPO, TBP, PC-88A	دودکان
DC-18-crown-6	کلروفرم

هدف از تحقیق حاضر تعیین مقدار و شرایط بهینه پارامترهای فرآیندی مؤثر بر استخراج اورانیوم از محلول کلریدی شامل نوع استخراج‌کننده (اسیدی، بازی و خنثی)، غلظت استخراج‌کننده، pH فاز آبی، زمان تعادل، نسبت فاز آلی به آبی و دما به روش تک متغیره بود. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که برای استخراج اورانیوم از محیط کلریدی استخراج‌کننده دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید استخراج‌کننده مناسب می‌باشد و در نتیجه شرایط بهینه استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده انتخابی تعیین شد.

۲. روش کار

در این تحقیق، هدف تعیین پارامترهای فرآیندی بهینه در استخراج اورانیوم از محلول کلریدی به روش تک متغیر بود. بنابراین با انحلال استات اورانیوم در آب مقطر فاز آبی تهیه شد و از استخراج‌کننده‌های مختلف و کروزن به‌عنوان فاز آلی در فرآیند استخراج استفاده گردید. سپس دو فاز آبی و آلی با نسبت فازی مشخص به یک ظرف در بسته منتقل و برای مدت‌زمان مشخص در داخل تکاننده با دور ۱۵۰ rpm و در دمای محیط در تماس با یکدیگر قرار گرفتند. پس از رسیدن به تعادل توسط قیف جداکننده دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شدند و غلظت فلز در فاز آبی با استفاده از ICP-AES مشخص و غلظت فلز در فاز آلی با موازنه جرم تعیین گردید. ضریب توزیع (D) و بازده استخراج (E%) با معادلات زیر محاسبه شدند.

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} = \left(\frac{[M]_t - [M]_{aq}}{[M]_{aq}} \right) \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1)$$

$$\%Extraction = \frac{D \times \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1 + (D \times \frac{V_{org}}{V_{aq}})} \times 100 = \frac{D}{D + (\frac{V_{aq}}{V_{org}})} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله $[M]_t$ و $[M]_a$ غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی، V_o و V_a حجم‌های فازهای آلی و آبی هستند. $[M]_{aq,a}$ غلظت تعادلی یون فلزی در محلول اسیدی و $[M]_{org,t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی است.

برای اندازه‌گیری کمی عناصر از دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی از نوع نشر اتمی (ICP-AES^۱) ساخت شرکت واریان استرالیا و pH متر ساخت شرکت متروهم سوئیس به منظور تنظیم pH فاز آبی استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. تعیین نوع و غلظت بهینه استخراج‌کننده مناسب

به منظور تعیین استخراج‌کننده مناسب برای استخراج اورانیوم از محلول کلریدی از استخراج‌کننده‌های آنیونی، کاتیونی و خنثی از جمله دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید، تری بوتیل فسفات و آل‌امین ۳۳۶ در محدوده غلظت M ۰/۱۵-۰/۱ استفاده شدند و نتایج به‌دست‌آمده از این بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. بررسی اثر نوع و غلظت استخراج‌کننده بر استخراج اورانیوم از محلول کلریدی

(شرایط آزمایش: ۲۵۰ mg/l=غلظت اورانیوم، M ۰/۵=غلظت کلرید، pH=۱/۵، O/A=۱، زمان تعادلی، ۶۰ min=۲۵°C=دما)

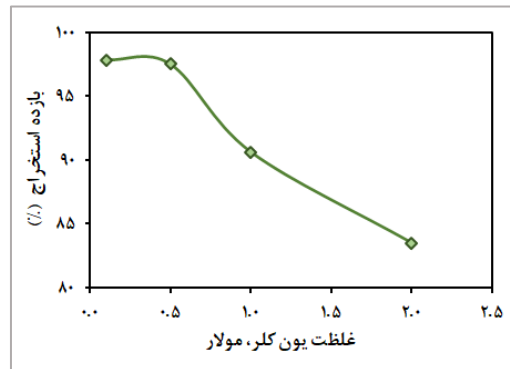
غلظت (M)	بازده استخراج (%)	نوع استخراج‌کننده
۰/۱	۲۶/۷۱	آل‌امین ۳۳۶ (Alamine 336)
۰/۰۵	۳۱/۸۳	
۰/۱	۳۲/۱۵	
۰/۱۵	۳۳/۶۴	
۰/۱	۴۲/۳۰	دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (DEHPA)
۰/۰۵	۹۷/۵۲	
۰/۱	۹۸/۳۵	
۰/۱۵	۹۹/۵۰	
۰/۱	۱۶/۷۲	تری بوتیل فسفات (TBP)
۰/۰۵	۱۷/۶۴	
۰/۱	۱۸/۰۶	
۰/۱۵	۱۸/۵۷	

¹Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

نتایج نشان می‌دهد که استخراج‌کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید برای استخراج اورانیوم از محلول کلریدی در این شرایط آزمایش گزینه مناسب‌تری است. به منظور تعیین غلظت بهینه می‌توان گفت که در غلظت 0.05 M بازده استخراج توریم به مقدار قابل قبولی می‌رسد. به طوری که با افزایش بیشتر در غلظت استخراج‌کننده تغییر چندانی قابل ملاحظه‌ای در بازده استخراج مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به قیمت بالای استخراج‌کننده‌ها غلظت 0.05 M به عنوان غلظت بهینه استخراج‌کننده در فرآیند انتخاب شد.

۳-۲. تعیین غلظت بهینه یون کلرید

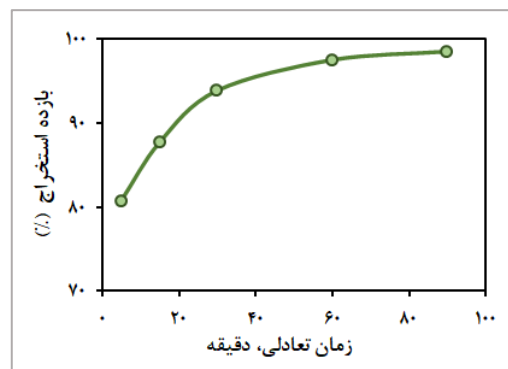
تغییرات غلظت یون کلرید در محدوده $2 \text{ M} - 0.1$ بر میزان بازده استخراج اورانیوم از محلول کلریدی با استخراج‌کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. افزایش غلظت یون کلرید منجر به کاهش گونه کلرید اورانیل در فاز آبی که قابل استخراج با استخراج‌کننده اسیدی می‌باشد، می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که با افزایش غلظت یون کلرید روند کاهش در مقدار درصد استخراج اورانیوم مشاهده شد. بنابراین غلظت 0.1 M به عنوان غلظت بهینه یون کلرید انتخاب شد.



شکل ۱. اثر غلظت کلرید در فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (شرایط آزمایش: 250 mg/l غلظت اورانیوم، 0.05 M غلظت استخراج‌کننده، $\text{pH}=1.5$ ، $O/A=1$ ، دقیقه 60 زمان تعادلی، 25°C دما)

۳-۳. تعیین زمان بهینه استخراج

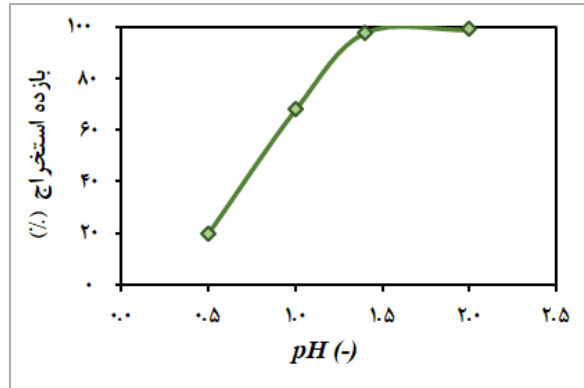
واضح است که افزایش زمان هم زدن منجر به تماس بیشتر بین دو فاز و در نتیجه افزایش انتقال جرم می‌گردد. تغییرات بازده استخراج بر حسب زمان به عنوان یکی از پارامترهای فرآیندی در استخراج اورانیوم از محلول کلریدی با استخراج‌کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق این نمودار مشاهده شد که ماکزیمم بازده استخراج اورانیوم در مدت زمان 60 دقیقه حاصل شد و با افزایش بیشتر زمان تماس دو فاز تغییر قابل ملاحظه‌ای در بازده استخراج توریم ایجاد نمی‌شود. از این رو مدت زمان 60 دقیقه برای داشتن حداکثر بازده استخراج اورانیوم انتخاب گردید.



شکل ۲. اثر زمان بر بازده استخراج اورانیوم از محیط کلریدی با استخراج‌کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (شرایط آزمایش: 250 mg/l غلظت اورانیوم، 0.05 M غلظت استخراج‌کننده، 0.1 M غلظت کلرید، $\text{pH}=1.5$ ، $O/A=1$ ، 25°C دما)

۳-۴. تعیین pH بهینه فاز آبی

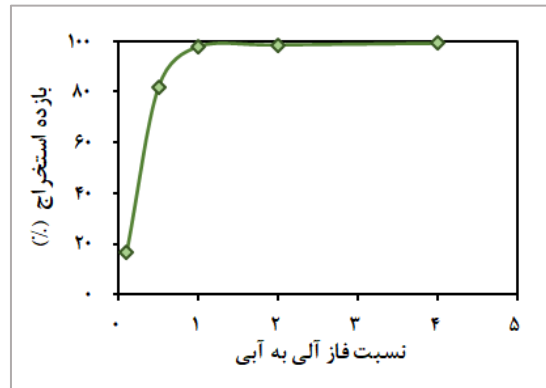
استخراج اورانیوم از محلول کلریدی در pHهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج اثر pH فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم، می‌توان گفت که pH برابر با ۱٫۵ به‌عنوان pH مناسب برای استخراج اورانیوم با استخراج‌کننده دی(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید، انتخاب گردید.



شکل ۳. اثر pH فاز آبی بر بازده استخراج اورانیوم از محیط کلریدی با استخراج‌کننده دی(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (شرایط آزمایش: ۲۵۰ mg/l غلظت اورانیوم، ۰٫۰۵ M غلظت استخراج‌کننده، ۰٫۱ M غلظت کلرید، دقیقه ۶۰=زمان تعادلی، O/A=۱، ۲۵ °C=دما)

۳-۵. تعیین نسبت بهینه فاز آلی به آبی

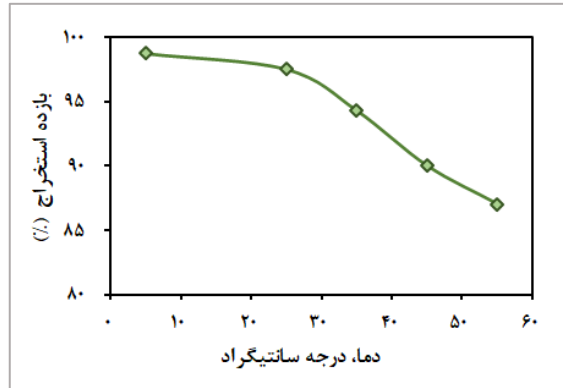
نسبت حجمی دو فاز نقش مهمی در فرآیند استخراج و میزان استخراج به‌وسیله فاز آلی دارد، به‌طوری‌که افزایش نسبت فاز آلی به آبی باعث افزایش درصد استخراج می‌شود. از آنجایی که در حالت تعادل، جداسازی کامل امکان‌پذیر نیست، افزایش این نسبت تا مقداری معین، سبب افزایش استخراج شده و پس از آن تأثیری در استخراج نخواهد داشت، جز اینکه باعث افزایش زمان جدایی دو فاز می‌شود. نتایج میزان تغییرات نسبت فاز آلی به آبی بر روی درصد استخراج در شکل ۴ آورده شده است، مطابق این نمودار مشاهده شد که در نسبت‌های بالاتر از یک به یک، میزان استخراج به مقدار بیشینه خود می‌رسد، بنابراین نسبت O/A برابر با یک به‌عنوان مناسب‌ترین نسبت برای انجام آزمایش‌های استخراج انتخاب شد.



شکل ۴. اثر نسبت فاز آلی به آبی بر بازده استخراج اورانیوم از محیط کلریدی با استخراج‌کننده دی(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (شرایط آزمایش: ۲۵۰ mg/l غلظت اورانیوم، ۰٫۰۵ M غلظت استخراج‌کننده، ۰٫۱ M غلظت کلرید، دقیقه ۶۰=زمان تعادلی، pH=۱٫۵، ۲۵ °C=دما)

۳-۶. تعیین دمای بهینه واکنش

بررسی اثر دما بر بازده استخراج اورانیوم از محلول کلریدی با استخراج‌کننده دی(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید و رقیق‌کننده کروزن در بازه (۵-۵۵ °C) مورد بررسی قرار گرفت و تغییرات در شکل ۵ آورده شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما، تأثیر منفی روی استخراج اورانیوم دارد. از آنجایی که کار در دماهای پایین‌تر از دمای محیط، مشکلات اقتصادی و فنی خاصی را داراست، بنابراین دمای مطلوب جهت استخراج اورانیوم، همان دمای محیط (۲۵ °C) در نظر گرفته شد.



شکل ۵. اثر دمای واکنش بر بازده استخراج اورانیوم از محیط کلریدی با استخراج کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (شرایط آزمایش: غلظت اورانیوم، 0.05 M غلظت استخراج کننده، 0.1 M غلظت کلرید، دقیقه $60 =$ زمان تعادلی، $\text{pH} = 1.5$)
(O/A=1)

۴. نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج تحقیق می‌توان گفت برای استخراج اورانیوم از محیط کلریدی استخراج کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید استخراج کننده مناسب‌تر می‌باشد. سپس برای استخراج اورانیوم از محلول کلریدی با استخراج کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید در مقیاس آزمایشگاهی به روش ناپیوسته، آزمایش‌های لازم به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی مؤثر انجام شد. مقادیر بهینه برای پارامترهای فرآیندی مورد بررسی شامل دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید به عنوان استخراج کننده مناسب، غلظت استخراج کننده برابر با 0.1 M غلظت ایون کلرید برابر با 0.1 M ، زمان تعادلی برابر با 60 دقیقه، pH فاز آبی برابر با 1.5 ، نسبت فاز آلی به آبی برابر با 1 و دمای محیط (25°C) به دست آمدند.

۵. مراجع

- [1]. T. A. Todd, J. D. Law, R. S. Herbst, G. J. Lumetta, and B. A. Moyer, "Treatment of radioactive wastes using liquid-liquid extraction technologies-fears, facts, and issues," in presented at the WM'00 Conference-Tucson, 2000
- [2]. F. Habashi, A textbook of hydrometallurgy: Métallurgie extractive Québec, Enr., 1993
- [3]. N. V. Thakur, "Separation of rare earths by solvent extraction," Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, vol. 21, pp. 277-306, 2000.
- [4]. I. A. E. AGENCY, "URANIUM EXTRACTION TECHNOLOGY," Technical reports series 1993.
- [5]. P. R. Danesi, R. Chiarizia, and C. F. Coleman, "The kinetics of metal solvent extraction," C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry, vol. 10, pp. 1-126, 1980.
- [6]. S. R. Mohanty and A. S. Reddy, "Hydrochloric acid solutions by sulphoxides and their mixtures", J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 37, page 1791-1795, 1975.
- [7]. F. L. Moore, "Analytical Chemistry", Vol. 29, Pages 1660, 1957.
- [8]. A. Senol, "Liquid - Liquid Extraction of Uranium (VI) from aqueous acidic solutions using Alamine, TBP and CYANEX systems", Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry, Vol. 258, No. 2, Pages 361-372, 2003.
- [9]. J. R. Kumar, J. S. Kim, J. Y. Lee, H. S. Yoon, "A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions", Separation & Purification Reviews, vol. 40, pp. 77-125, 2011.