

## استخراج و بازیافت اورانیم به روش استخراج حلالی با استفاده از سیانکس ۲۷۲ به‌عنوان استخراج‌کننده از پساب صنعتی قلیایی حاوی مقادیر بالای فلوراید

INC29-1204

مجید حاجی حسینی<sup>۱\*</sup>، احسان ذوالفنون<sup>۱</sup>، سوده سادات سجادی<sup>۲</sup>، الهام ستار زاده خامنه<sup>۲</sup>، حمزه حسین پور<sup>۳</sup>، توران ربیعی سامانی

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران
۲. پژوهشکده کاربرد پرتو، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران-ایران
۳. مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان، شرکت فانتسا، کد پستی: ۸۱۶۶۴۱۱۱، اصفهان-ایران

### چکیده:

هدف از این کار تحقیقاتی بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر استخراج و بازیافت اورانیم از پساب شبیه‌سازی شده حاوی یون‌های فلوراید، آمونیم، نیترات، فسفات و سدیم است. بدین منظور از حلال کروزن حاوی ۲ درصد وزنی حجمی سیانکس ۲۷۲ به‌عنوان استخراج‌کننده استفاده گردید. اورانیم استخراج‌شده به داخل حلال آلی با استفاده از محلول ۴ درصد وزنی حجمی کربنات آمونیم استخراج برگشتی می‌گردد. به‌منظور بررسی اثر تغییرات هم‌زمان پارامترها در بهینه‌سازی مرحله استخراج حلالی و به دست آوردن مدل ریاضی تأثیرگذاری پارامترها از روش طراحی آزمایش از نوع مرکب مرکزی در وجه به‌کاربرده شده است. بالاترین کارایی استخراج اورانیم از محلول پساب در شرایط ذیل به دست می‌آید: کروزن به‌عنوان حلال آلی حاوی ۲ درصد سانکس ۲۷۲ با نسبت ۱ به ۱ به فاز آبی با pH برابر با ۸. به‌منظور بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در مرحله استخراج برگشتی از روش یک متغیر در یک‌زمان استفاده گردید. ماکزیمم استخراج برگشتی اورانیم از حلال آلی به داخل محلول ۴ درصد وزنی حجمی کربنات آمونیم با نسبت ۱ به ۱ انجام شد. انتخاب پذیری استخراج اورانیم در حضور کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف بررسی گردید.

**کلیدواژه‌ها:** استخراج مایع-مایع، سیانکس ۲۷۲، بازیافت اورانیم، طراحی مرکب مرکزی در وجه

## Extraction and recovery of uranium from industrial alkaline wastewater contains high amounts of fluoride by solvent extraction method with Cyanex 272 as the extractant

Majid Haji Hosseini<sup>1\*</sup>, Ehsan Zolfonoun<sup>1</sup>, Elham Sattarzadeh Khameneh<sup>2</sup>, Hamzeh Hoseinpour<sup>3</sup>, Touran Rabiee Samani<sup>3</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran
2. Radiation Application Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, P.O. Box 11365-3486, Tehran, Iran
3. Esfahan Nuclear Technology Center (ENTC)- FATSA Company, Postal Code 81664111, Esfahan, Iran

### Abstract:

The aim of this work is to optimize the effective parameters on the extraction and recovery of uranium from simulated alkaline wastewater containing fluoride, ammonium, nitrate, phosphate and sodium ions. For this purpose, kerosene was used as the organic solvent and 2% (w/v) Cyanex 272 was employed as the complexing agent. The extracted uranium was stripped out from the organic phase using 4% (w/v) ammonium carbonate solution. The Face Central Composite Design (FCCD) was applied for simultaneous study of the parameters in the optimization and presents a

mathematical model for the effect of parameters in the solvent extraction step. The maximum extraction efficiency of uranium from the wastewater was obtained with 2% (w/v) Cyanex 272 as complexing agent, kerosene as organic solvent, Organic – Aqueous phase ratio of 1:1 and pH: 8. One Variable at a Time (OVAT) method was used to optimize the effective parameters in the stripping step. The maximum stripping of extracted uranium from the organic solvent was obtained with 4% (w/v) ammonium carbonate solution and organic - aqueous phase ratio of 1:1. The selectivity of uranium extraction was studied in the presence of diverse cations and anions.

**Keywords:** Liquid-liquid extraction, Cyanex272, Recovery of Uranium, Face Central Composite Design.

## ۱. مقدمه

اورانیوم به‌عنوان سوخت راکتورهای شکافت هسته‌ای یک عنصر استراتژیک محسوب می‌شود. پس از دست یافتن به چرخه سوخت، کاستن میزان اورانیوم مصرفی و بهره‌گیری کامل‌تر از آن یکی از اهداف اصلی بوده، به‌نحوی که اورانیوم موجود بتواند در خدمت نسل‌های بعدی نیز قرار گیرد. از آنجاکه منابع اولیه موردنیاز برای تولید سوخت هسته‌ای به‌سرعت در حال تمام شدن است، نگاه به منابع جایگزین ثانویه و همچنین بازیابی اجزای مفید از پسماندهای تولیدشده در مراحل مختلف تولید سوخت هسته‌ای بسیار سودمند است. در طی مراحل مختلف فرآوری اورانیوم مقدار قابل‌توجهی پساب تولید می‌شود. از جمله این پساب‌ها، پساب‌های تولیدشده در حین تولید  $UF_6$  می‌باشند که حاوی مقدار قابل‌توجهی اورانیوم و سایر یون‌های محلول در آب مانند فلوراید و نیترات هستند. استخراج مایع - مایع در حال حاضر بسیار پرکاربرد بوده و به‌عنوان یک فرآیند جداسازی انتخابی، به‌طور گسترده معرفی شده است. روش استخراج با حلال، یک فرآیند شیمیایی است که در آن فلزات موجود در فاز آبی، با یک ماده آلی واکنش داده و تشکیل کمپلکس آلی فلزی می‌دهند، لذا فلز موردنظر، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شود. عکس عملیات بالا را، استخراج برگشتی یا استریپینگ می‌گویند. استخراج یک یا چند فلز از یک‌فاز مایع توسط فاز مایع دیگر، که در یکدیگر قابل‌حل نیستند، اساس این روش را تشکیل می‌دهد. فلز باارزش موجود در فاز مایع اول همراه با برخی ناخالصی‌ها که به‌صورت محلول در فاز مایع آبی هستند، توسط فاز مایع دیگر که فاز حلال آلی نامیده می‌شود، جدا شده و وارد فاز حلال آلی می‌گردند. اگر فلزات موجود در فاز آبی متعدد باشد، فاز حلال آلی باید یکی از فلزات را به‌صورت انتخابی در خود حل کرده و از سایر فلزات جدا کند. بدین ترتیب حلال آلی در حالت ایده آل فلز موردنظر را تقریباً به‌صورت خالص در خود حل کرده و از سایر ترکیبات موجود در فاز آبی جدا می‌کند، به‌طوری که پس از بازیابی فلز از حلال آلی، نیاز به تصفیه بعدی نداشته باشد. فلت (D. S. Flett) در مطالعه‌ای بر روی محصولات شرکت Cytec تحت نام تجاری Cyanex به بررسی کاربرد این حلال‌ها (که زیرمجموعه حلال‌های ارگانوفسفرس می‌باشند) در فرآیند استخراج فلزات پرداخت. نویسنده در گزارش خود به کاربرد موفقیت‌آمیز ترکیبات Cyanex 921، Cyanex 923 و Cyanex 471X در مقیاس صنعتی در بخش‌های مختلف صنعت هسته‌ای از جمله تصفیه کیک زرد و فرآیند باز فرآوری اورانیوم از سوخت مصرف‌شده اشاره کرد. در این زمینه ال-دسوکی (S. I. El-Dessouky) به بررسی مکانیسم استخراج اورانیوم از محیط اسید نیتریک پرداخته است. مطالعات او نشان می‌دهد که فرآیند استخراج اورانیوم در این شرایط یک واکنش شیمیایی گرمازا از مرتبه یک است که در سطح تماس دو فاز رخ می‌دهد [۱ و ۲]. برای بازیافت اورانیم علاوه بر روش استخراج حلالی [۳] از روش‌های دیگر مانند تبادل یونی [۴]، فرایند جذب [۵]، هم‌رسوبی [۶]، اسمز معکوس [۷]، نانوفیلتراسیون [۸]، غشاء مایع و جداسازی به روش بیولوژیکی [۹]، استفاده می‌گردد. در مقایسه با روش‌ها، روش استخراج مایع- مایع سریع، ارزان و با کارایی بالا است. در کار تحقیقاتی حاضر اورانیم از محیط آبی قلیایی در حضور یون‌های مختلف مانند فلوراید، آمونیم، نیترات، فسفات و سدیم با استفاده از سیانکس ۲۷۲ در داخل کروزن به روش استخراج مایع- مایع، استخراج می‌گردد. پس از مرحله استخراج، اورانیم با شستشوی ساده فاز آلی با استفاده از محلول کربنات آمونیم به داخل فاز آبی استخراج برگشتی (استریپینگ) می‌گردد.

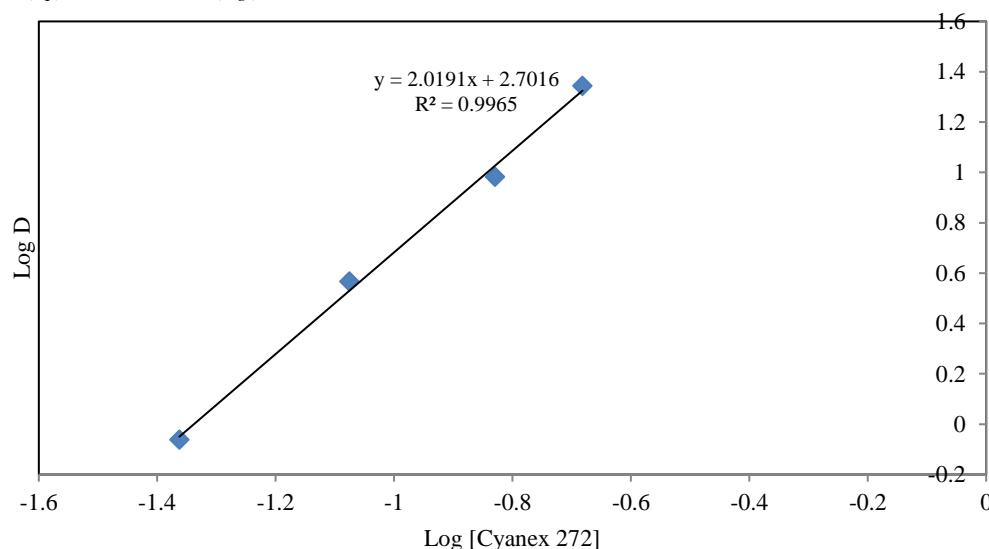
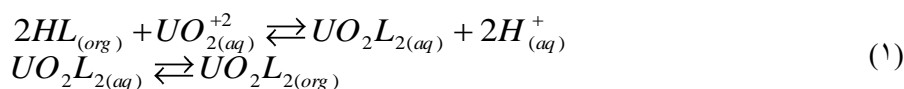
## ۲. روش کار

به منظور اندازه‌گیری اورانیوم از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی نشری استفاده گردید. در اندازه‌گیری آنیون‌ها از دستگاه یون کروماتوگرافی استفاده شد. جدول ۱ مشخصات پساب مورد بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۱. مشخصات پساب مورد بررسی

Cu	Li	Mo	Na	Ni	Zn	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	U(VI)
۲۵ ppm	۲۰ ppm	۲۰ ppm	۸۰۰ ppm	۱۰۰ ppm	۵۰ ppm	۴۰ g L <sup>-1</sup>	۲۶ g L <sup>-1</sup>	۴۲ g L <sup>-1</sup>	۸۲۲ ppm

طبق واکنش زیر در محیط قلیایی ۲ مول سیانکس ۲۷۲ (HL) با از دست دادن پروتون به آنیون (L<sup>-</sup>) تبدیل می‌گردند سپس آنیون‌های تولیدی با یون اورانیل تشکیل کمپلکس خنثی داده و قابل استخراج به فاز آلی می‌گردد. رسم منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم برحسب لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ نمایش داده شده است، ضریب منحنی خطی برابر با ۱۲ است که این نتیجه نشان‌دهنده این موضوع می‌باشد که در تشکیل هر مول گونه قابل استخراج دو مول سیانکس ۲۷۲ نقش دارد.



شکل ۱. منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم برحسب لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲

به منظور بررسی اثر تغییرات هم‌زمان پارامترها در بهینه‌سازی مرحله استخراج حلالی و به دست آوردن مدل ریاضی تأثیرگذاری پارامترها از روش طراحی آزمایش از نوع مرکب مرکزی در وجه استفاده شده است. سه پارامتر اصلی تأثیرگذار بر مرحله استخراج حلالی که عبارت‌اند از مقدار سیانکس ۲۷۲، غلظت هیدروکسید سدیم اضافه‌شده به پساب به منظور تنظیم pH و نسبت حلال آلی به آبی (O/A) به نرم‌افزار طراحی آزمایش MINITAB معرفی گردید. سطوح انتخاب‌شده برای پارامترهای مورد نظر در جدول ۲ گزارش شده است.

**جدول ۲. پارامترهای مؤثر در استخراج حلالی اورانیم**

شماره	فاکتور	سطح پایین	سطح بالا
۱	(X <sub>1</sub> ) مقدار سیانکس ۲۷۲ (g)	۰	۰/۲
۲	(X <sub>2</sub> ) غلظت هیدروکسید سدیم (mol L <sup>-1</sup> )	۰	۰/۰۹
۳	O/A (X <sub>3</sub> )	۱/۴	۲/۱

طراحی آزمایش شامل ۲۰ آزمایش است، ۶ تکرار در نقطه مرکزی، ۸ آزمایش محوری و ۶ آزمایش ستاره‌ای. در تمام آزمایشات حجم پساب ۱۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. زمان استخراج ۵ دقیقه و غلظت محلول سدیم هیدروکسید ۳ مول بر لیتر تهیه شد که از این محلول با رقیق‌سازی غلظت‌های کمتر به دست آمد. نتایج در جدول ۳ گزارش شده است. مقدار غلظت باقی‌مانده اورانیم در آب پس از استخراج به‌عنوان پاسخ ارائه شده به نرم‌افزار در نظر گرفته شد.

**جدول ۳. طراحی آزمایش و پاسخ‌های به‌دست‌آمده**

شماره	مقدار سیانکس ۲۷۲ (g)	غلظت سدیم هیدروکسید (mol L <sup>-1</sup> )	حجم حلال الی (کروزن) (mL)	غلظت اورانیم باقی‌مانده در فاز آبی پس از استخراج (ppm)
۱	۰	۰	۲/۵	۸۲۲
۲	۰/۲	۰/۰۹	۲/۵	۸/۳
۳	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۶۳/۰۹
۴	۰	۰	۲۰	۵۵۴/۴
۵	۰	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۵۲۷/۷
۶	۰/۱	۰	۱۱/۲۵	۵۳۸/۶
۷	۰/۲	۰	۲/۵	۶۱۱
۸	۰/۲	۰	۲۰	۷۳۶/۱
۹	۰	۰/۰۹	۲/۵	۷۷۵/۳۷
۱۰	۰/۲	۰/۰۹	۲۰	۸/۷۳
۱۱	۰	۰/۰۹	۲۰	۷۷۸/۹۲
۱۲	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۹۸/۶۴
۱۳	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۷۸/۴۶
۱۴	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۷۸/۷۸
۱۵	۰/۱	۰/۰۹	۱۱/۲۵	۲۰/۶۹
۱۶	۰/۲	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۷۹/۷۶
۱۷	۰/۱	۰/۰۴۵	۲۰	۹۷/۵۶
۱۸	۰/۱	۰/۰۴۵	۲/۵	۱۰۷/۵
۱۹	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۹۳/۸۲
۲۰	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۷۹/۸۹

با بررسی نتایج ضرایب رگرسیون‌های به‌دست‌آمده از خروجی نرم‌افزار MINITAB پارامترهای مقدار سیانکس ۲۷۲ و غلظت هیدروکسید سدیم مقدار باقی‌مانده اورانیم در فاز آبی را کاهش می‌دهد به‌نوعی در فرایند استخراج اثر مثبت دارد. تأثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر فرایند استخراج بیشتر از مقدار سیانکس ۲۷۲ است یعنی غلظت هیدروکسید سدیم پارامتر مؤثرتری است. با استفاده از پارامتر آماری p-value پارامترهای بی‌اثر مشخص شده و می‌توان این پارامترها را از مدل ریاضی پیش‌بینی‌کننده نتایج حذف نمود. با حذف پارامترهای بی‌اثر، جدول ANOVA به‌دست‌آمده از نرم‌افزار در جدول ۴ گزارش شده است.

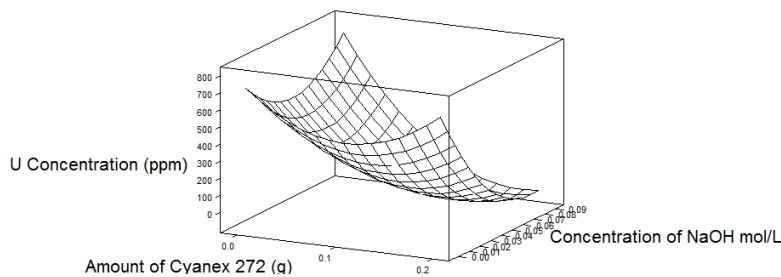
جدول ۴. آنالیز تغییرات پاسخ (ANOVA)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj SS	F	P
Regression	5	1778209	1778209	355642	72.33	0.000
Linear	2	684743	468316	234158	47.62	0.000
Square	2	809224	809224	404612	82.29	0.000
Interaction	1	284243	284243	284243	57.81	0.000
Residual error	14	68740	68840	4917		
Lack-of-fit	3	23730	23730	7910	1.93	0.183
Pure error	11	45111	45111	4101		
Total	19	1847050				

همان‌طور که از جدول ۴ مشخص است جملات خطی، درجه دو و برهمکنش در مدل ریاضی پیشنهادی وجود خواهند داشت. از مقدار عددی پارامتر فقدان برازش (Lack of fit) مشخص است بین داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل ریاضی به دست آمده و داده‌های آزمایشگاهی تطابق بسیار خوبی برقرار است. مدل ریاضی پیشنهادی بر اساس فرمول ۲ می‌باشد.

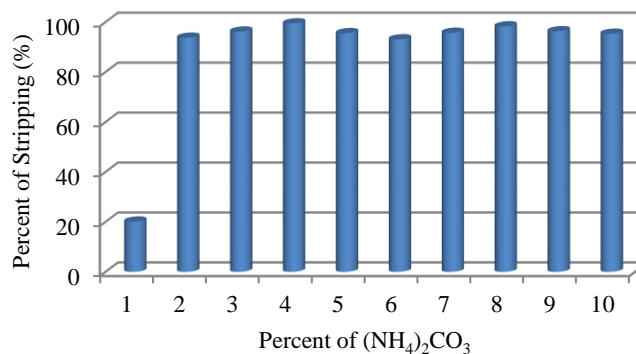
$$Y = -4161X_1 - 1919X_2 + 23616X_1^2 + 105071X_2^2 - 41111X_1X_2 + 713 \quad (2)$$

شکل ۲ تغییرات سه‌بعدی پاسخ با دو پارامتر اصلی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل دیده می‌شود با غلظت ۲ درصد وزنی سیانکس ۲۷۲ و غلظت ۰/۰۹ مولار هیدروکسید سدیم بیشترین مقدار استخراج به دست می‌آید؛ بنابراین می‌توان شرایط استخراج حلالی بهینه را به ترتیب ذیل در نظر گرفت: کروزن به‌عنوان حلال استخراج‌کننده، سیانکس ۲۷۲ به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده با غلظت ۲ درصد وزنی حجمی، نسبت فاز آبی به آلی برابر، غلظت هیدروکسید سدیم ۰/۰۹ مول بر لیتر و زمان استخراج ۵ دقیقه.



شکل ۲. منحنی سه‌بعدی تغییرات پاسخ و پارامترهای مؤثر

پس از استخراج اورانیم به فاز آلی به‌منظور استخراج برگشتی اورانیم از محلول آمونیم کربنات استفاده می‌گردد. به‌منظور بررسی اثر غلظت کربنات اورانیم در استخراج برگشتی از تغییرات غلظت در ناحیه ۱ تا ۱۰ درصد وزنی حجمی استفاده گردید. زمان استخراج برگشتی ۵ دقیقه و نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱ استفاده شد. در شکل ۳ نتایج به‌دست آمده گزارش شده است.



شکل ۳. تأثیر غلظت آمونیم کربنات در استخراج برگشتی اورانیم از حلال آلی

همان‌طور که نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد غلظت ۴ درصد وزنی حجمی کربنات آمونیم به‌منظور استخراج برگشتی کامل اورانیم از حلال آلی کافی است.

به‌منظور بررسی محلول حاصل آمده از فرایند استخراج و سپس استخراج برگشتی، فاز آبی به‌دست‌آمده توسط ICP-OES و IC مورد آنالیز قرار گرفت لازم به توضیح است که بین مرحله استخراج و استخراج برگشتی فاز آلی توسط محلول اسید نیتریک ۱ مول بر لیتر شستشو داده شد. نتایج آنالیز محلول آبی به‌دست‌آمده پس از استخراج برگشتی در جدول ۵ گزارش شده است.

جدول ۵. آنالیز محلول به‌دست‌آمده از مرحله استخراج برگشتی

Cu	Li	Mo	Na	Ni	Zn	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	U(VI)
-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	820
			(ppm)						(ppm)

### ۳. نتیجه‌گیری

در پساب‌های صنعتی حاوی اورانیم استفاده از روش‌های معمول استخراج حلالی در حضور مقادیر زیاد فلوراید امکان‌پذیر نمی‌باشد. بسیاری از روش‌های استخراج حلالی اورانیم در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. با حضور فلوراید اسیدی شدن محیط به دلیل خاصیت خوردگی بالای HF تجهیزات به شدت آسیب خواهند دید. در این کار تحقیقاتی با استفاده از سیانکس ۲۷۲ به‌عنوان عامل کمپلکس کننده در داخل حلال آلی کروزن، اورانیم از محیط قلیایی حاوی مقادیر بالای فلوراید استخراج گردید. در ادامه با مجاور کردن فاز آلی و فاز آبی حاوی ۴ درصد وزنی کربنات آمونیم اورانیم به داخل فاز آبی استخراج برگشتی شده و وارد ماتریس کنترل شده می‌گردد.

### ۴. مراجع

1. D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2426-2438.
2. S.I. El-Dessouky, Mechanism of U(VI) extraction by CYANEX 301 in kerosene from nitrate medium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 260 (2004) 613-617.
3. Nichols, K.P. Pompano, R.R. Li, L. Gelis, A.V. Ismagilov, R.F. 2011. Toward mechanistic understanding of nuclear reprocessing chemistries by quantifying lanthanide solvent extraction kinetics via microfluidics with constant interfacial area and rapid mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15721-15729.
4. Lin, G, Zhu, L, Duan, T, Zhang, L, Liu, B, Lei, J. 2019. Efficient capture of iodine by a polysulfide-inserted inorganic NiTi-layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.* 378, 122181.
5. Yu, J. Yuan, L. Wang, S. Lan, J. Zheng, L. Xu, C. Chen, J. Wang, L. Huang, Z. Tao, W. Liu, Z. Chai, Z. Gibson, J.K. Shi, W. 2019. Phosphonate- decorated covalent organic frameworks for actinide extraction: a breakthrough under highly acidic conditions. *CCS Chem.* 1, 286- 295.
6. Sodaye, H. Nisan, S. Poletiko, C. Prabhakar, S. Tewari, P.K. 2009. Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants. *Desalination* 235, 9-32.
7. Hsiue, G.H. Pung, L.S. Chu, M.L. Shieh, M.C. 1989. Treatment of uranium effluent by reverse osmosis membrane, *Desalination* 71, 35-44.
8. Raff, O. Wilken, R.D. 1999. Removal of dissolved uranium by nanofiltration. *Desalination* 122, 147-150.
9. Suzuki, Y. Kelly, S.D. Kemner, K.M. Banfield, J.F. 2002. Nanometer-size products of uranium bioreduction. *Nature* 419, 134-134.