

## استخراج هم‌افزای اورانیم در سیستم غشای مایع امولسیون با استفاده از ترکیب

### استخراج گرهای TBP و HTTA

INC29-1292

پریسا ظاهری<sup>۱\*</sup>، رضا داورخواه<sup>۱</sup>

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

#### چکیده:

تغلیظ شده کانسنگ اورانیم دارای مقداری ناخالصی است و نمی‌توان آن را مستقیماً برای تولید سوخت نیروگاه‌های هسته ای بکار برد و لازم است عملیات خالص‌سازی بیشتری روی آن صورت پذیرد تا خلوص آن به حد استاندارد برسد. در این کار پژوهشی، استخراج هم‌افزای یون‌های اورانیل از یک محلول اسیدی (pH=2) با استفاده از سیستم غشای مایع امولسیونی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مخلوط تری‌بوتیل فسفات (TBP) و تنوئیل تری فلورواستن (HTTA) بعنوان استخراج‌گر و اسپن-۸۰ بعنوان سورفکتانت برای پایداری امولسیون مورد استفاده قرار گرفتند. نسبت حجمی فاز خوراک به فاز امولسیون نیز ۵ به ۱ در نظر گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که ترکیب این دو استخراج‌گر در مقایسه با هر کدام از استخراج‌گرها، درصد انتقال یون‌های اورانیل از میان غشا را بطور قابل توجهی افزایش می‌دهند. بطوریکه در غلظت های برابر از TBP و HTTA (mol/l 01/0) و در کمتر از ۵ دقیقه، میزان انتقال یون‌های اورانیل به ۹۶/۲۶ درصد می‌رسد.

**کلیدواژه‌ها:** اورانیم، اثر هم‌افزایی، ۲-تنوئیل تری فلورواستن، تری بوتیل فسفات، غشای مایع امولسیونی.

## Synergistic Extraction of Uranium in an Emulsion Liquid Membrane System using Mixture of TBP and HTTA Extractants

Parisa Zaheri<sup>1\*</sup>, Reza Davarkhah<sup>1</sup>

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, PO Box: 11365-8486, Tehran, Iran

#### Abstract:

Concentrated uranium ore has some impurity and it cannot be used directly to produce fuel for nuclear power plants. So it is necessary to perform more purification operations so that its purity reaches the standard level. In this study, synergistic extraction of uranyl ions from an acidic solution (pH=2) was investigated in an emulsion liquid membrane system. For this purpose, mixture of TBP (Tributyl phosphate) and HTTA (2-Thenoyltrifluoroacetone) was used as the extractant and span-80 was selected as the surfactant for stabilizing the emulsion phase. Feed to emulsion phase volume ratio was adjusted to be 5:1. The obtained results showed that the mixture of these extractants intensifies significantly the uranyl ions extraction efficiency. As in the equal concentration of TBP and HTTA (0.01 mol/L), the transferring of uranyl ions reached 96.26% in less than five minutes.

**Keywords:** Uranium, Synergistic effect, 2-Thenoyltrifluoroacetone, Tributyl phosphate, Emulsion liquid membrane

## ۱. مقدمه

کانسنگ اورانیم حاوی مقادیر زیادی ناخالصی است. اگرچه بخش عمده‌ی این ناخالصی‌ها بعد از عملیات هیدرومتالورژی از سنگ معدن حذف می‌گردد و تغلیظ شده‌ی سنگ معدن اورانیم، عمدتاً حاوی ترکیب  $U_3O_8$ ، حاصل می‌شود. با این وجود تغلیظ شده کانسنگ اورانیم هنوز دارای مقادیری ناخالصی است و بنابراین نمی‌توان آن را مستقیماً برای تولید سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای بکار برد و لازم است عملیات خالص‌سازی بیشتری روی آن صورت پذیرد تا خلوص آن به حد استاندارد برسد [۱].

در حال حاضر روش استخراج با حلال یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای جداسازی و خالص‌سازی اورانیم می‌باشد. از مزایای این روش می‌توان به سادگی، سرعت و کاربرد گسترده آن برای جداسازی مقادیر کم تا بسیار زیاد ماده حل‌شونده اشاره کرد. با این حال این روش دارای محدودیت‌هایی از قبیل تشکیل امولسیون، طغیان و مصرف زیاد ماده استخراج‌گر می‌باشد [۲]. تلاش‌ها در جهت غلبه بر این مشکلات و حفظ سادگی و سرعت فرایند منجر به استفاده از تکنولوژی غشای مایع شده است. فناوری جداسازی با غشای مایع رویکردی نسبتاً جدید است. بگونه‌ای که انتقال کاتیون از میان پیکربندی‌های گوناگون غشای مایع توده‌ای (BLM)، امولسیون (ELM) و تثبیت شده (SLM) توجه فزاینده‌ای را خصوصاً برای جداسازی و بازیابی فلزات مهم و استراتژیک از محلول‌های رقیق آنها و همچنین در رفع آلودگی و آمایش پسمان‌های با پرتوایی کم و متوسط در دهه‌های اخیر به خود معطوف داشته است. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های غشای مایع، انجام دو فرایند استخراج و بازیابی در یک مرحله می‌باشد [۳].

در اواخر دهه ۶۰، لی<sup>۱</sup> روشی را پیشنهاد کرد که اینک غشای مایع امولسیونی (غشای مایع سورفکتانت) نامیده می‌شود [۴]. این نوع غشا با پراکنده ساختن یک فاز بازیاب‌کننده (دریافت‌کننده) در درون یک غشا مایع غیرقابل امتزاج برای تشکیل امولسیون ساخته می‌شود. غشای مایع امولسیونی سطح انتقال جرم زیادی به ازای واحد حجم دارد و در نتیجه فرایند جداسازی در آن سریع است. از طرفی امولسیون تشکیل‌شده باید به اندازه کافی پایدار باشد تا در طی فرایند جداسازی از بین نرود. مزایای غشای مایع امولسیونی عبارتند از:

- استخراج و بازیابی همزمان در یک مرحله به جای دو مرحله جدا از هم در استخراج حلالی. این یکی از مهمترین مزیت‌های غشای مایع امولسیونی می‌باشد.
- خاصیت استخراج و بازیابی همزمان، محدودیت تعادلی در استخراج حلالی را از بین برده و در نتیجه حذف کامل جزء موردنظر از فاز خوراک در یک مرحله غشای مایع امکان‌پذیر است.
- مزیت دیگر حاصل از غیرتعادلی بودن فرایند غشای مایع، کاهش قابل ملاحظه میزان ماده استخراج‌گر موردنیاز در مقایسه با استخراج حلالی می‌باشد. این میزان کاهش استخراج‌گر تا ۱۰ برابر نیز امکان‌پذیر است.
- مزیت‌هایی مانند ضریب نفوذ بالا در فاز مایع و استفاده از ماده استخراج‌گر در ترکیب غشای مایع، امکان ایجاد شار بالا در مقایسه با غشاهای جامد را به وجود می‌آورد.
- انتخاب پذیری بالایی دارد.
- طبق تحقیقات گزارش شده، فرایند غشای مایع امولسیونی می‌تواند تا ۴۰ درصد ارزان‌تر از فرایند استخراج حلالی باشد [۳ و ۵].

با در نظر گرفتن ملاحظات فوق، علاقمند گردیده‌ایم که به بررسی استفاده از سیستم غشای مایع امولسیونی جهت نیل به انتقال انتخابی و رو به بالای اورانیم (بر خلاف گرادبان غلظت) بپردازیم. در کار انجام شده قبلی [۶]، از استخراج‌گر HTTA برای استخراج اورانیم استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که در pH خوراک برابر با ۵ و غلظت استخراج‌گر  $0.02 \text{ mol/l}$  میزان استخراج اورانیم در کمتر از ۵ دقیقه کامل می‌شود. از آنجاییکه محلول فروشویی حاوی اورانیم دارای pH اسیدی می‌باشد، لذا به منظور افزایش میزان انتقال اورانیم در این شرایط، اثر هم‌افزایی استخراج‌گرهای HTTA و TBP مورد بررسی قرار گرفت.

<sup>1</sup> Li

## ۲. روش کار

### ۱.۲. مواد و تجهیزات

نیترات اورانیل مورد استفاده از پادمان پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای تهیه شد. HTTA و TBP از کارخانه مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. کروزن مورد استفاده بعنوان رقیق کننده از نوع صنعتی می باشد. ماده فعال سطحی اسپن-۸۰ از جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران (تهیه شده در آزمایشگاههای جهاد دانشگاهی) خریداری شد. هیدروکلریک اسید و سایر مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای، ساخت شرکت مرک می باشند. از دستگاه اسپکترومتر نشر اتمی با پلاسمای کوپل شده القایی ICP/AES ساخت شرکت Varian مدل Liberty 150AX Turbo برای آنالیز کمی محتوای یون‌های فلزی نمونه ها استفاده شد. از یک همزن دور بالا (۱۰۰۰-۲۰) با پره پلی اتیلنی از نوع چهار پره برای ساخت غشای مایع امولسیون استفاده شد. برای شکست امولسیون ساخته شده از یک دستگاه منبع تغذیه ولتاژ بالا (۰ تا ۲۰ کیلوولت) با خروجی AC، ساخت شرکت هنر مهندسی رسانا استفاده شد.

### ۲.۲. تهیه غشا

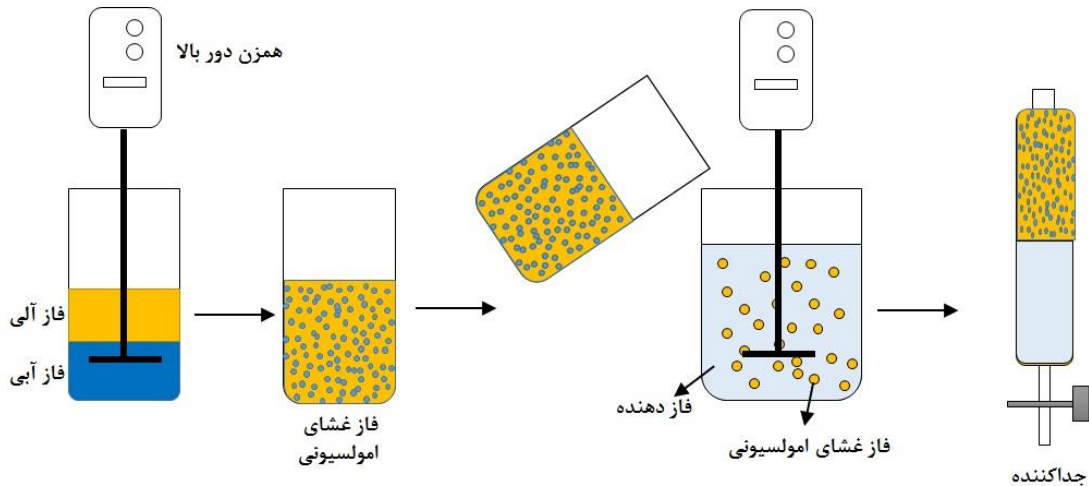
برای تهیه محلول اورانیم با غلظت معین (فاز دهنده)، از یک لیتر محلول استوک (ذخیره یا مادر) اورانیم با غلظت ppm ۱۰۰۰ استفاده شد. برای تنظیم pH فاز دهنده نیز از محلول های بافر استفاده شد. فاز گیرنده غشا از انحلال مقدار مشخصی از استخراج گرهای HTTA و TBP در حلال کروزن ساخته می شود. برای تشکیل امولسیون پایدار، به میزان ۳ درصد وزنی غشا به آن ماده فعال سطحی اسپن-۸۰ اضافه می شود. سپس فازهای گیرنده و غشا به نسبت مشخصی در یک ظرف ریخته شده و توسط همزن دور بالا به مدت نیم ساعت با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه همزده می شود. در پایان محلول شیری رنگی بدست می آید که به آن غشای مایع امولسیونی گفته می شود.

### ۲.۳. آزمایش های انتقال اورانیم

برای انجام آزمایش های انتقال اورانیم، امولسیون ساخته شده به ظرف شیشه ای حاوی فاز دهنده منتقل شده و توسط یک همزن با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت زمان ۵ دقیقه همزده شد. در پایان دو فاز از هم جدا شدند. برای نمونه گیری از فاز گیرنده، فاز غشای امولسیونی توسط دستگاه ولتاژ بالا، با اعمال ۱۰ کیلو ولت، در عرض چند ثانیه به دو فاز گیرنده و فاز آلی شکسته شد. شکل ۱ مراحل ساخت غشای مایع امولسیونی، استفاده از آن برای انتقال اورانیم و شکست امولسیون را نشان می دهد. میزان بازیابی اورانیم توسط فاز گیرنده (درونی) با بکارگیری رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\text{Stripping\%} = \frac{C_{int,t} V_{int}}{C_{ext,0} V_{ext}} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه،  $C_{int,t}$  غلظت اورانیم در فاز گیرنده (درونی) در لحظه  $t$  و  $V_{int}$  و  $V_{ext}$  بترتیب حجم فاز درونی و بیرونی می باشند.



شکل ۱- مراحل ساخت غشای مایع امولسیون، استفاده از آن برای انتقال اورانیوم و شکست امولسیون

### ۳. بحث و نتایج

برای بررسی اثر هم افزایی، غشای مایع امولسیون با غلظت‌های مختلف از استخراج‌گرهای HTTA و TBP ساخته شد و برای انتقال اورانیوم مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، یون‌های اورانیل عملاً توسط TBP یا HTTA به تنهایی در محلول اسیدی استخراج نمی‌شوند. اما مخلوط این دو استخراج‌کننده منجر به افزایش استخراج می‌شود. بطوریکه در غلظت‌های یکسان از دو ماده استخراج‌گر (mol/l) (۰/۰۱)، میزان انتقال یون‌های اورانیل به ۹۶/۲۶ درصد می‌رسد. این اثر هم‌افزایی را می‌توان به تشکیل گونه‌های  $UO_2R_2(TBP)_x$  (کمپلکس مختلط) در حضور هر دو استخراج‌گر نسبت داد که دارای ضریب توزیع بیشتری در مقایسه با گونه‌های  $UO_2R_2$  تشکیل شده توسط استخراج‌گر HTTA، و گونه‌های  $UO_2^{2+}(TBP)_x(NO_3^-)_2$  تشکیل شده توسط استخراج‌گر TBP می‌باشند [۷].

جدول ۱- تاثیر هم افزایی استخراج‌گر HTTA و TBP بر میزان انتقال اورانیوم در pH برابر با ۲

| درصد انتقال اورانیوم | غلظت TBP (mol/l) | غلظت TTA (mol/l) |
|----------------------|------------------|------------------|
| ۱۴/۹۸                | .                | ۰/۰۰۵            |
| ۳۱/۴۵                | .                | ۰/۰۱             |
| ۵۳/۰۷                | .                | ۰/۰۲             |
| ۲۴/۷۱                | ۰/۰۰۱            | ۰/۰۰۵            |
| ۴۵/۵۵                | ۰/۰۰۱            | ۰/۰۱             |
| ۶۲/۷۳                | ۰/۰۰۱            | ۰/۰۲             |
| ۵۳/۷۱                | ۰/۰۰۵            | ۰/۰۰۵            |
| ۸۱/۵۰                | ۰/۰۰۵            | ۰/۰۱             |
| ۸۲/۱۰                | ۰/۰۰۵            | ۰/۰۲             |
| ۷۸/۸۸                | ۰/۰۱             | ۰/۰۰۵            |
| ۹۶/۲۶                | ۰/۰۱             | ۰/۰۱             |
| ۸۷/۵۸                | ۰/۰۱             | ۰/۰۲             |
| ۱۲/۷۷                | ۰/۰۰۱            | .                |
| ۳۵/۳۸                | ۰/۰۰۵            | .                |
| ۴۲/۴۷                | ۰/۰۱             | .                |

## ۵. نتیجه‌گیری

برای بهبود استخراج اورانیوم از محلول‌های اسیدی، تاثیر هم‌افزایی استخراج‌گرهای TBP و HTTA در سیستم غشای مایع امولسیون‌ی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که انتقال یون‌های اورانیل در حضور  $0.02 \text{ mol/l}$  HTTA حدود  $53/07$  درصد است. در حالیکه با جایگزین کردن نیمی از این ماده استخراج‌گر با TBP، درصد انتقال بطور چشمگیری افزایش یافته و به  $96/26$  درصد می‌رسد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت استخراج اورانیوم از محلول‌های اسیدی توسط هریک از استخراج‌گرهای TBP و HTTA به تنهایی کارآمد نیست و لازم است ترکیب این دو استخراج‌گر مورد استفاده قرار گیرد. همچنین استفاده از سیستم غشای مایع امولسیون‌ی منجر به تسریع فرایند (در کمتر از ۵ دقیقه) و انجام مراحل استخراج و بازیابی بطور همزمان شده‌است. این دستاورد می‌تواند برای استخراج یون‌های اورانیوم از محلول‌ها و پسماندهای اسیدی در واحدهای مختلف صنعت هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد.

## ۶. مراجع

- 1- Zaheri, P., Davarkhah, R., Improvement of uranium transport by surfactant liquid membrane containing tanoyltrifluorostane and tributyl phosphate as a synergistic agent. Project in the Nuclear Fuel Cycle Research School, 1396 (In Persian).
- 2- Aguilar, M. and J.L. Cortina, *Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials*. 2008: CRC Press.
- 3- V.S. Kislik, "Liquid Membranes: Principles & Application in Chemical Separations & Wastewater Treatment", first ed., the Netherlands, Elsevier, 2010.
- 4- N.N. Li, *Separating hydrocarbons with liquid membranes*, US Patent 3410794, 1998.
- 5- A. L. Ahmad, A. Kusumastuti, C. J. C. Derek, B. S. Ooi, *Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization*, Chem. Eng. J. 171 (2011) 870-882.
- 6- Zaheri, P., & Davarkhah, R. (2017). *Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone*. Journal of environmental chemical engineering, 5(4), 4064-4068.
- 7- Bernard Trémillon, *Électrochimie analytique et réactions en solution : traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation...*, vol. 1, Paris, Masson et Cie, 1993, 598 p. (ISBN 2-225-84177-2).