

## استخراج حلالی اورانیم با استفاده از ۸-هیدروکسی کواینولین به عنوان عامل استخراج-

## کننده از پساب صنعتی قلیایی

INC29-1323

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

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 فانس، کدپستی: ۸۱۶۶۴۱۱۱، اصفهان- ایران

## چکیده:

در این کار تحقیقاتی یون‌های اورانیم شش ظرفیتی از پساب قلیایی که حاوی یون‌های مختلف مانند فلوراید، نیترات، سولفات، فسفات، کربنات، کلراید، پتاسیم و سدیم می‌باشد به روش استخراج مایع مایع با استفاده از ۸ هیدروکسی کواینولین به عنوان استخراج کننده و آدوژن ۶۴ به عنوان زوج یون کننده در داخل زایلن به عنوان حلال استخراج کننده، استخراج گردید. پس از مرحله استخراج حلالی، اورانیم موجود در فاز آلی با استفاده از محلول اسید نیتریک ۰/۴ مول بر لیتر، به داخل فاز آبی استخراج برگشتی گردید. pH پساب بر روی ۸ تنظیم گردید. با بررسی اثر تغییرات غلظت ۸- هیدروکسی کواینولین و آدوژن ۶۴ بر ثابت توزیع اورانیم بین فاز آبی و آلی، مشخص گردید که در ترکیب گونه قابل استخراج اورانیم، ۳ لیگاند و ۱ زوج یون وجود دارد. به منظور بررسی اثر تغییرات همزمان پارامترها در بهینه سازی مرحله استخراج حلالی و بدست آوردن مدل ریاضی تاثیرگذاری پارامترها از روش طراحی آزمایش از نوع مرکب مرکزی در وجه استفاده شد. بالاترین کارایی استخراج اورانیم از محلول پساب در شرایط ذیل بدست می‌آید: زایلن به عنوان حلال آلی حاوی ۲ درصد ۸- هیدروکسی کواینولین و ۲ درصد زوج یون کننده با نسبت ۱ به ۱ به فاز آبی با pH برابر با ۸. کلیدواژه‌ها: استخراج مایع- مایع، ۸- هیدروکسی کواینولین، آدوژن ۶۴، اورانیم، طراحی مرکب مرکزی در وجه

### Solvent extraction of uranium from industrial alkaline wastewater by with 8-hydroxyquinolin as the extractant

Majid Haji Hosseini<sup>1\*</sup>, Ehsan Zolfonoun<sup>1</sup>, Sodeh Sadjadi<sup>2</sup>, Mohammad Reza Pourjavid<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, P.O. Box 11365-8486, 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)- FATSFA Company, Postal Code 81664111, Esfahan, Iran

**Abstract:**

In this work, the uranium (VI) ions have been extracted out of alkaline wastewater that containing various ions such as fluoride, nitrate, sulfate, phosphate, nitrate, carbonate, chloride, potassium and sodium by using 8-hydroxyquinolin (as chelating agent) and adogen 64 (Methyltrialkylammonium chloride - as ion pairing agent) in xylene (as extracting solvent) with liquid liquid extraction method. After extraction step, uranium is back extracted into the aqueous phase by simply washing the organic phase with nitric acid solution (0.4 mol L<sup>-1</sup>). By investigating the effect of changes in the concentration of 8-hydroxyquinoline and adogen 64 on the distribution constant of uranium between the aqueous and organic phases, it was determined that there are 3 ligands and 1 ions pair in the extractable form of uranium. 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) 8-hydroxyquinolin as complexing agent and 2% (w/v) Adogen 64 as ion pairing agent, xylene as organic solvent, Organic – Aqueous phase ratio of 1:1 and pH: 8.

**Keywords:** Liquid-liquid extraction, 8-hydroxyquinolin, Adogen 64, Uranium, Face Central Composite Design.

## ۱. مقدمه

اورانیوم به عنوان 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، به نحوی که اورانیوم موجود بتواند در خدمت نسل‌های بعدی نیز قرار گیرد. از آن جا که منابع اولیه مورد نیاز برای تولید سوخت هسته‌ای به سرعت در حال تمام شدن است، نگاه به منابع جایگزین ثانویه و همچنین بازیابی اجزای مفید از پسماندهای تولید شده در مراحل مختلف تولید سوخت هسته‌ای بسیار سودمند می‌باشد. در طی مراحل فرآوری اورانیوم مقدار قابل توجهی پساب تولید می‌شود. از جمله این پساب‌ها، پساب‌های تولید شده در حین تولید  $UF_6$  می‌باشند که حاوی مقدار قابل توجهی اورانیوم و سایر یون‌های محلول در آب مانند فلوراید و نیترات هستند. در پساب‌های صنعتی حاوی اورانیوم در حضور مقادیر زیاد فلوراید استفاده از روش‌های معمول استخراج حلالی امکانپذیر نمی‌باشد. بسیاری از روش‌های استخراج حلالی اورانیوم در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. در حضور فلوراید، با اسیدی شدن محیط، به دلیل خاصیت خوردگی بالای HF تجهیزات به شدت آسیب خواهند دید. در زمینه استخراج اورانیوم به صورت مستقیم از محیط قلیایی، برخی فعالیت‌های پژوهشی صورت گرفته است. جهت استخراج حلالی اورانیوم، از محیط‌های قلیایی مخصوصاً محیط کربناته می‌توان از آمین‌های نوع چهارم استفاده نمود. یکی از معضلاتی که در این روش‌ها وجود دارد تشکیل فاز سوم می‌باشد. به منظور تصحیح این امر از اصلاحگرهایی استفاده شده است. یکی از مزاحمت‌هایی که در استحصال اورانیوم از محیط قلیایی پیش می‌آید، استخراج وانادیوم به همراه اورانیوم می‌باشد. به توسط کنترل شرایط استخراجی فاکتور جداسازی بسیار بالایی در جداسازی اورانیوم از وانادیوم در محیط‌های قلیایی به دست آمده است [۳ و ۱].

در این کار تحقیقاتی یون‌های اورانیوم شش ظرفیتی از پساب قلیایی که حاوی یون‌های مختلف مانند فلوراید، نیترات، سولفات، فسفات، کربنات، کلراید، پتاسیم و سدیم می‌باشد به روش استخراج مایع مایع با استفاده از ۸- هیدروکسی کواینولین به عنوان استخراج‌کننده و آدوژن ۶۴ به عنوان زوج‌یون‌کننده در داخل زایلن به عنوان حلال استخراج‌کننده، استخراج گردید. پس از مرحله استخراج حلالی، اورانیوم موجود در فاز آلی با استفاده از محلول اسید نیتریک به داخل فاز آبی استخراج برگشتی می‌گردد.

## ۲. روش کار

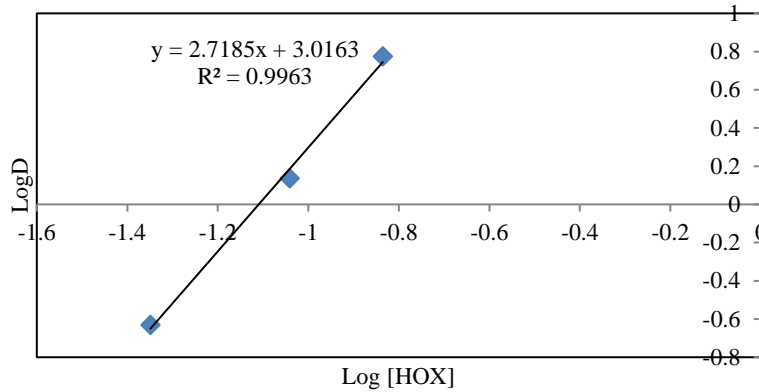
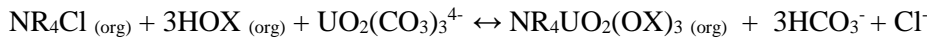
به منظور اندازه‌گیری اورانیوم از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی نشری استفاده گردید. در اندازه‌گیری آنیون‌ها از دستگاه یون کروماتوگرافی استفاده شد. جدول ۱ مشخصات پساب مورد بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۱. مشخصات پساب مورد بررسی

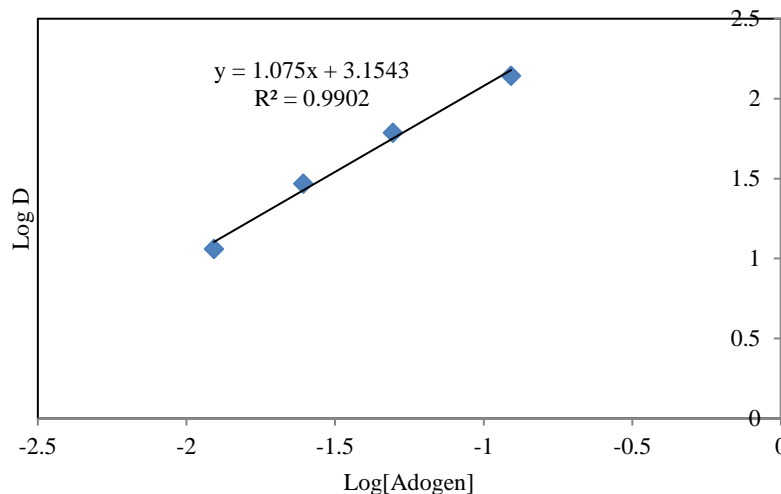
Cu	Li	Mo	Na	Ni	Zn	$NO_3^-$	F <sup>-</sup>	$NH_4^{+}$	U (VI)
۲۵	۲۰	۲۰	۸۰۰	۱۰۰	۵۰	۴۰	۲۶	۴۲	۸۲۲
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	$g L^{-1}$	$g L^{-1}$	$g L^{-1}$	ppm

با رسم منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم بر حسب لگاریتم غلظت کواینولین و لگاریتم غلظت آدوژن ۶۴ شکل ۱ و ۲ بدست می‌آید. همانطور که در شکل ۱ و ۲ نمایش داده شده است، ضریب منحنی خطی در شکل ۱ برابر با

۳ و در شکل ۲ برابر با ۱ می‌باشد که این نتیجه نشان دهنده این موضوع می‌باشد که در تشکیل هر مول گونه قابل استخراج سه مول کیانولین و یک مول آدوژن ۶۴ نقش دارد. به عبارت دیگر می‌توان معادله استخراج را بصورت زیر نوشت:



شکل ۱. تغییرات لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم بر حسب لگاریتم غلظت مولاریته 8-quinolonol



شکل ۲. تغییرات لگاریتم ضریب توزیع اورانیوم بر حسب لگاریتم غلظت مولاریته Adogen 64

نتیجه مراحل بهینه‌سازی استخراج حلالی اورانیوم از مخلوط پساب به روش OVAT در روش استخراج حلالی با مکانیسم زوج‌یونی از ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط پساب تنظیم pH شده می‌توان شرایط بهینه را به شرح ذیل بیان نمود: نوع حلال آلی: زایلن، نوع عامل کمپلکس‌کننده: 8-quinolinol، نوع عامل زوج‌یون‌کننده: Adogen 64، زمان استخراج: ۵ دقیقه، مقدار عامل کمپلکس‌کننده در حلال آلی: ۲ گرم، مقدار عامل زوج‌یون‌کننده در حلال آلی: ۲ گرم، مقدار و غلظت سود افزوده شده در مخلوط پساب: ۳ میلی‌لیتر سود ۳ مولار به ۹۷ میلی‌لیتر مخلوط پساب، حجم حلال آلی مورد نیاز: ۲۵ میلی‌لیتر (نسبت فاز آلی به آبی (O/A = ۱/۱)).

از بین پارامترهای بررسی شده به شیوه OVAT، جهت بهینه‌سازی پارامترهای وابسته که عبارتند از مقدار عامل کمپلکس‌کننده (8-quinolinol) در حلال آلی (زایلن)، مقدار عامل زوج‌یون‌کننده (Adogen 64) در حلال آلی (زایلن)، نسبت فاز آلی به آبی و مقدار سود در فاز پساب مخلوط از طراحی آزمایش مختلط مرکزی در وجه (FCCD) استفاده گردید. استفاده از طراحی آزمایش در مراحل بهینه‌سازی امکان بررسی تغییر همزمان پارامترها را نیز ممکن

می‌سازد. با استفاده از نرم‌افزار MINITAB طراحی آزمایش مربوطه انجام شده است. فاکتورها و سطوح انتخاب شده در جدول ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۲. فاکتورها و سطوح انتخاب شده مؤثر در فرایند استخراج اورانیوم در مکانیسم استخراجی زوج‌یونی

ردیف	نوع فاکتور	سطح پایین	سطح بالا
۱	مقدار 8-quinolinol (%)	۰	۲
۲	مقدار Adogen 64 (%)	۰	۲
۳	غلظت سود (NaOH) (mol/L)	۰	۰/۰۹
۴	O/A	۲/۵/۱۰	۲۰/۱۰

به منظور بررسی تکرارپذیری نتایج از ۸ نقطه مرکزی استفاده گردید. طراحی آزمایش م‌شتمل بر ۳۲ آزمایش و نتایج انجام آزمایش در جدول ۳ نمایش داده شده است. نتایج آزمایشات، مقدار اورانیوم باقی‌مانده در فاز پساب مخلوط پس از استخراج در نظر گرفته شد که هر چه مقدار باقی‌مانده اورانیوم کمتر باشد شرایط، مطلوب‌تر می‌باشد. طراحی مورد نظر شامل ۴ فاکتور در دو سطح می‌باشد. ۳۲ آزمایش شامل ۸ آزمایش مرکزی تکراری، (L<sup>۴</sup>) ۱۶ آزمایش محوری و (L×F) ۸ آزمایش ستاره‌ای می‌باشد.

کلیه ۳۲ آزمایش بر روی ۱۰ میلی‌لیتر پساب، در مدت زمان ۵ دقیقه انجام گرفت. جهت تهیه و تنظیم غلظت سود در پساب مخلوط از محلول سود ۳ مولار استفاده گردید. حلال استخراج‌کننده زایلن، نوع عامل کمپلکس‌کننده 8-quinolinol و عامل زوج‌یون‌کننده Adogen 64 در نظر گرفته شد.

جدول ۳. طراحی آزمایش و پاسخ‌های بدست آمده

ردیف	مقدار 8-quinolinol (g)	مقدار Adogen64 (g)	غلظت NaOH (mol L <sup>-1</sup> )	حجم حلال زایلن (ml)	مقدار اورانیوم باقی‌مانده در مخلوط پساب (ppm)	درصد استخراج
۱	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۶۹	۷۹/۴
۲	۰	۰	۰	۲/۵	۷۴۷	۸/۹
۳	۰/۲	۰/۲	۰	۲/۵	۲۴۸	۶۹/۸
۴	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۸۸	۷۷/۱
۵	۰/۱	۰/۲	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۶۱	۸۰/۴
۶	۰	۰	۰/۰۹	۲/۵	۷۱۱	۱۳/۳
۷	۰	۰	۰	۲۰	۷۵۸	۷/۶
۸	۰	۰/۲	۰	۲۰	۷۵۶	۷/۸
۹	۰/۲	۰	۰	۲/۵	۷۶۱	۷/۲
۱۰	۰/۲	۰	۰/۰۹	۲/۵	۳۵۶/۲	۵۶/۶
۱۱	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۸۴	۷۷/۶
۱۲	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۶۳	۸۰/۱
۱۳	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۶۶	۷۹/۸
۱۴	۰	۰/۲	۰	۲/۵	۷۵۶	۷/۸
۱۵	۰/۲	۰/۲	۰/۰۹	۲/۵	۰/۶	۹۹/۹
۱۶	۰	۰/۲	۰/۰۹	۲/۵	۷۳۳	۱۰/۶
۱۷	۰/۲	۰/۲	۰/۰۹	۲۰	۶۹	۹۱/۶
۱۸	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۷۰	۷۹/۳
۱۹	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۲۰	۳۵۹/۳	۵۶/۲
۲۰	۰/۲	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۵۴	۹۳/۴
۲۱	۰/۱	۰/۱	۰	۱۱/۲۵	۶۰۶/۲	۲۶/۱
۲۲	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۸۱	۷۷/۹

۲۳	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۲/۵	۴۵	۹۴/۵
۲۴	۰/۱	۰	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۵۵۱/۸	۳۲/۷
۲۵	۰/۲	۰/۲	۰	۲۰	۶۰۲/۳	۲۶/۵
۲۶	۰/۲	۰	۰	۲۰	۸۰۵	۱/۸
۲۷	۰/۱	۰/۱	۰/۰۹	۱۱/۲۵	۱۴/۵	۹۸/۲
۲۸	۰/۲	۰	۰/۰۹	۲۰	۵۱۲/۹	۳۷/۵
۲۹	۰/۱	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۱۷۸	۷۸/۳
۳۰	۰	۰	۰/۰۹	۲۰	۷۵۵	۷/۹
۳۱	۰	۰/۲	۰/۰۹	۲۰	۶۶۹	۱۸/۴
۳۲	۰	۰/۱	۰/۰۴۵	۱۱/۲۵	۵۶۱/۳	۳۱/۵

با بررسی نتایج ضرایب رگرسیون‌های به دست آمده از خروجی نرم‌افزار MINITAB و با استفاده از پارامتر آماری  $p$ -value پارامترهای بی‌اثر مشخص شده و می‌توان این پارامترها را از مدل ریاضی پیش‌بینی کننده نتایج حذف نمود. با حذف پارامترهای بی‌اثر، جدول ANOVA به دست آمده از نرم‌افزار در جدول ۴ گزارش شده است.

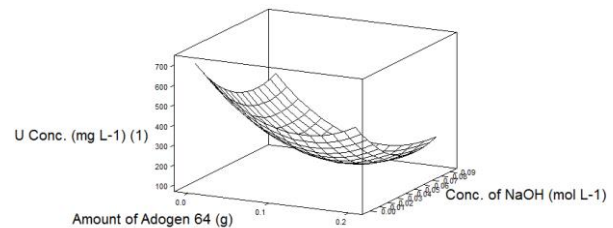
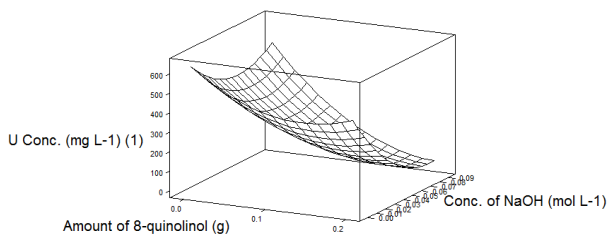
جدول ۴. جدول آنالیز واریانس مقایسه ضرایب جملات خطی، مرتبه دوم و برهم‌کنش به دست آمده از داده‌های تجربی

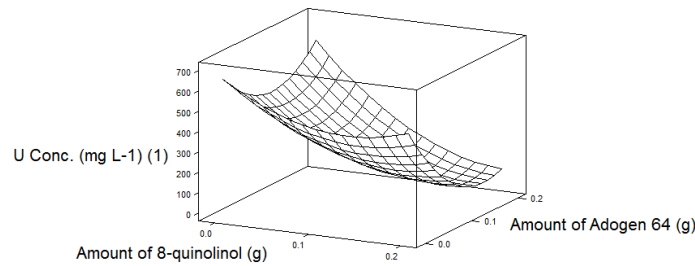
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	۸	۲۲۶۴۹۴۸	۲۲۶۴۹۴۸	۲۸۳۱۱۸	۲۷/۷۳	۰/۰۰۰
Linear	۳	۹۹۹۹۶۸	۵۶۴۸۹۵	۱۸۸۲۹۸	۱۸/۴۴	۰/۰۰۰
Square	۳	۱۰۲۱۷۶۰	۱۰۲۱۷۶۰	۳۴۰۵۸۷	۳۳/۳۶	۰/۰۰۰
Interaction	۲	۲۴۳۲۲۰	۲۴۳۲۲۰	۱۲۱۶۱۰	۱۱/۹۱	۰/۰۰۰
Residual Error	۲۳	۲۳۴۸۰۱	۲۳۴۸۰۱	۱۰۲۰۹		
Lack-of-Fit	۶	۱۰۲۲۱۲	۱۰۲۲۱۲	۱۷۰۳۵	۲/۱۸	۰/۰۹۶
Pure Error	۱۷	۱۳۲۵۸۹	۱۳۲۵۸۹	۷۷۹۹		
Total	۳۱	۲۴۹۹۷۴۸				

با سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌توان نتیجه گرفت، با توجه به اینکه مقدار به دست آمده برای ستون  $P$  در مورد جملات خطی، مرتبه دوم و برهم‌کنش صفر (کمتر از ۰/۰۵) می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که مدل باید منحنی باشد زیرا جملات مرتبه دوم نیز با اهمیت می‌باشند. همچنین همانطور که مشاهده می‌گردد، مقدار  $P$  برای آزمون Lack of Fit، ۰/۰۹۶ به دست آمده است. این موضوع به این معنی می‌باشد که مدل ارائه شده که شامل جملات درجه اول  $A$ ،  $B$  و  $C$ ، جملات درجه دوم  $A^2$ ،  $B^2$  و  $C^2$  و جملات برهم‌کنش‌ها  $(AC, AB)$  می‌باشد، پاسخ‌ها را به خوبی پیش‌بینی کرده و انطباق مناسبی بین نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل و پاسخ‌های تجربی وجود دارد. مدل ارائه شده شامل جملات زیر می‌باشد:

$$y = B_0 + B_1A + B_2B + B_3C + B_{11}A^2 + B_{22}B^2 + B_{33}C^2 + B_{12}AB + B_{13}AC$$

در این مدل  $B$ ها ضرایبی می‌باشند که در جدول رگرسیون پس از حذف پارامترهای بی‌اثر به دست می‌آید.





شکل ۳. منحنی سه بعدی تغییرات پاسخ و پارامترهای موثر

شکل ۳ تغییرات سه بعدی پاسخ با پارامترهای اصلی موثر را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل دیده می‌شود نقاط بهینه برای مقدار Adogen 64، ۰/۲ گرم، برای غلظت سود ۰/۰۹ مولار و برای مقدار 8-quinolinol، ۰/۲ گرم می‌باشد. در شکل‌ها، نقاط بهینه یعنی نقطه‌ای که پاسخ حداقل می‌باشد چرا که پاسخ آزمایشات مقدار اورانیوم باقی‌مانده در فاز مخلوط پس از فرایند استخراج می‌باشد. با حل معادله به دست آمده برای هدف غلظت اورانیوم باقی‌مانده در مخلوط پساب مخلوط برابر با ۲ppm توسط نرم‌افزار، به ترتیب مقدار Adogen 64، 8-quinolinol و غلظت سود، ۰/۲ گرم، ۰/۱۹۹۴ گرم و ۰/۰۸۹۷ مولار به دست می‌آید که با نتایج به دست آمده با بررسی بصری شکل‌های موجود در شکل ۳ یکسان می‌باشد.

پس از استخراج اورانیوم به فاز آلی به منظور استخراج برگشتی اورانیوم از محلول اسید نیتریک ۰/۴ مولار در مدت زمان ۱۰ دقیقه و نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱ استفاده گردید.

### ۳. نتیجه‌گیری

در پساب‌های صنعتی حاوی اورانیوم استفاده از روشهای معمول استخراج حلالی در حضور مقادیر زیاد فلوراید امکانپذیر نمی‌باشد. بسیاری از روشهای استخراج حلالی اورانیوم 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 ۸ هیدروکسی کواینولین و آدوژن ۶۴ به عنوان عامل استخراج‌کننده در داخل حلال آلی زایلن، اورانیوم از محیط قلیایی حاوی مقادیر بالای فلوراید استخراج گردید. در ادامه با مجاور کردن فاز آلی و فاز آبی حاوی اسید نیتریک ۰/۴ مول بر لیتر، اورانیوم به داخل فاز آبی استخراج برگشتی شده و وارد ماتریس کنترل شده می‌گردد.

### ۴. مراجع

1. M, F. Cheira, *Solvent extraction of uranium and vanadium from carbonate leach solutions of ferruginous siltstone using cetylpyridinium carbonate in kerosene*, Chemical Papers 74, 2247 (2020).
2. W. E. Clifford, E. P. Bullwinkel, L. A. McClaine, and Paul Noble Jr., *The Solvent Extraction of Uranium(VI) from Carbonate Solutions*, J. Am. Chem. Soc. 80, 2959 (1958).
3. K. Kiegiel, A. Abramowska, P. Bieluszka, G. Z. Kołtuniewicz, S. Wołkowicz, *Solvent extraction of uranium from leach solutions obtained in processing of Polish low-grade ores*, J. Radioanal Nucl Chem. 311, 589 (2017).