

بررسی آزمایشگاهی پارامترهای مؤثر بر بازیابی اورانیوم از اسید فسفریک به روش

استخراج حلالی

INC29-1384

وکیلی، حمید* - عابدی، رسول، فرهادی، امیرحسین

سازمان انرژی اتمی، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۹۵۷

چکیده:

استخراج اورانیوم از اسید فسفریک به روش استخراج حلالی یکی از روش‌های مهم و مرسوم برای تأمین اورانیوم برای تولید سوخت هسته‌ای می‌باشد. پارامترهای متعددی بر این فرآیند تأثیر گذار می‌باشند. لذا در این پژوهش پارامترهای مؤثر شامل دانسیته نوری اسید در فرآیند شستشوی اسید فسفریک با کروزن، زمان فرآیند اکسیداسیون اسید با هیدروژن پراکسید، زمان و دمای اختلاط بر ضریب استخراج اورانیوم و حداقل میزان اورانیوم در رفینیت استخراج مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه بررسی‌ها نشان می‌دهد در دانسیته نوری ۰/۳۲۷ و زمان اکسیداسیون ۸ دقیقه با استخراج ۵ مرحله‌ای در دما ۴۰ °C و زمان ۳ دقیقه بهترین عملکرد استخراج و ضریب توزیع اورانیوم حاصل می‌شود. **کلمات کلیدی:**، اسید فسفریک، اکسیداسیون، استخراج حلالی، اورانیوم، هیدروژن پراکسید

Laboratory Study of effective parameters on uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction method

Vakili, Hamid*- Abedi, Rasool- Farhadi, Amirhosein

Atomic Energy Organization, Nuclear Fuel Reactors Company, P.O.box 81465-1957

Abstract:

Extracting the uranium from phosphoric acid by solvent extraction method is one of important and current method for obtaining uranium and producing nuclear fuel. Thus in this investigation, study effective parameters such as light density in process of washing phosphoric acid with kerosene, time of oxidation process with hydrogen proxide, time and temperature of mixing on uranium extraction coefficient and minimum quantity of uranium in raffinate. Results show extraction in light density 0.327 and oxidation time 8 minutes with 5 stage extraction in temperature 40 °C and time 3 minutes acquires the best operation and uranium distribution coefficient.

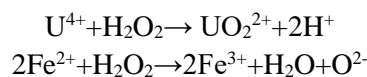
Key Words: Phosphoric Acid, Oxidation, Solvent Extraction, Hydrogen Proxide

مقدمه:

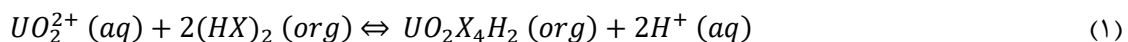
سنگهای فسفات با منشأ سنگهای رسوبی دارای عناصر رادیو اکتیو می‌باشند. مقدار اورانیوم آن از ۵۰ تا ۳۰۰ ppm متغیر است. زمانی که سنگ فسفات به اسید فسفریک (H_3PO_4) تبدیل می‌شود حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد اورانیوم به محلول (اسید فسفریک) منتقل می‌شود [۱]. از میان روشهای موجود جهت استخراج اورانیوم از اسید فسفریک، صرفاً فرآیندهای مبتنی بر استخراج حلالی به مرحله تجاری‌سازی رسیده‌اند [۲]. بر اساس فرم یونی اورانیوم موجود در اسید فسفریک، استخراج کننده‌های کاتیونی، آنیونی و یا خنثی می‌توانند جهت عملیات استخراج مورد استفاده قرار گیرند. مشهورترین و بهینه‌ترین روش استخراج با حلال فرآیند D_2EHPA -TOPO همراه با رقیق کننده کروزن می‌باشد و توسط آزمایشگاه Oak Ridge توسعه داده شده است [۱،۳]. فرآیند استخراج اورانیوم از اسید فسفریک شامل فرآیندهای شستشو با کروزن جهت حذف مواد آلی اسید فسفریک، فرآیند اکسیداسیون جهت تبدیل U^{4+} به U^{6+} و فرآیند استخراج حلال جهت استخراج اورانیوم می‌باشد.

مواد آلی موجود در اسید فسفریک از طریق مواد آلی موجود در سنگ فسفات وارد اسید می‌گردند. در مرجع [۴] نشان داده شده که مقدار مواد آلی موجود در اسید فسفریک خام بر اساس غلظت کربن اندازه گیری شده و در محدوده ppm ۸۰۰-۲۲۰ معادل با ۱۰۴۰-۲۷۰ mg C/lit می‌باشد که یکی از آثار وجود ترکیبات آلی در اسید، تشکیل کراد^۱ می‌باشد. میزان مواد آلی موجود در اسید فسفریک بر اساس میزان دانسیته نوری^۲ (OD) در طول موج ۴۰۸ nm سنجیده می‌شود. این پارامتر بیانگر رنگ اسید می‌باشد. OD پایین بیانگر اسید شفاف سبز رنگ و OD بالا بیانگر اسید آلوده قهوه‌ای و یا سیاه می‌باشد. حذف این مواد آلی با عملیات شستشو با کروزن انجام می‌گیرد [۲].

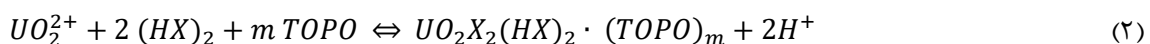
با توجه به اینکه حلال آلی D_2EHPA /TOPO قادر به استخراج اورانیوم به فرم U^{4+} نیست و اورانیوم را به فرم U^{6+} استخراج می‌کند، بنابراین ضروری است اسید قبل از استخراج اکسید گردد. محققین [۲] نشان دادند استفاده از H_2O_2 (هیدروژن پراکسید) در غلظت ۳۰٪ و دما $25^\circ C$ می‌تواند در این فرآیند مؤثر باشد و مقدار تزریق آن به مقدار Fe^{2+} و U^{4+} بستگی دارد. واکنشهای اکسیداسیون به شکل زیر است:



پتانسیل اکسایش اندازه‌گیری شده اسید فسفریک خام که با EMF^3 نشان داده می‌شود بین ۳۲۰ mv تا ۵۲۰ می‌باشد. در طی آنالیزها و طبق منابع مختلف در $EMF \geq 600 \text{ mV}$ هر دو یون Fe^{2+} و U^{4+} اکسید شده و در محلول وجود ندارند و لذا این مقدار از پتانسیل اکسایش معیاری در جهت تزریق H_2O_2 می‌باشد. استخراج یون اورانیوم ۶ ظرفیتی توسط D_2EHPA یک واکنش جایگزین کاتیون به شکل معادله (۱) می‌باشد [۵،۶].



تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO) موثرترین استخراج کننده خنثی جهت استفاده در استخراج هم افزا در کنار D_2EHPA می‌باشد. استخراج هم افزا توسط D_2EHPA و TOPO به فرم واکنش تشکیل کمپلکس معادله (۲) صورت می‌گیرد [۵،۶].



^۱ crud

^۲ Optical Density

^۳ Electromotive Force

میزان m در شرایطی که غلظت استخراج کننده کم باشد، برابر ۱ و در صورتیکه غلظت استخراج کننده بالا باشد، بالاتر از ۱ می باشد. فرآیند استخراج حلال جهت استخراج اورانیوم از اسید فسفریک توسط حلال آلی حاوی TOPO و D_2EHPA به همراه رقیق کننده کروزن، به دما، زمان اختلاط فازها، نسبت فازها، غلظت اسید فسفریک و زمان جدایش فازها بستگی دارد. [۵،۷،۸]. محققین در پژوهش [۱] نشان دادند هر چه دمای اسید پایین تر باشد، ضریب استخراج اورانیوم بالاتر است و کاهش دمای اسید تا ۴۰ درجه سانتیگراد هم از نظر اقتصادی به صرفه بوده و هم از رسوب گچ در خطوط فرآیندی جلوگیری می کند. همچنین محققین در پژوهشی نشان دادند که ۹۶٪ از اورانیوم طی ۴ مرحله ایده آل و بر اساس نسبت جریان آبی به آلی برابر ۲ توسط حلال با غلظت $0.5 \text{ M } D_2EHPA + 0.125 \text{ M TOPO}$ می تواند استخراج شود [۷]. بر این اساس در این پژوهش به بررسی آزمایشگاهی پارامترهای مؤثر بر بازیابی اورانیوم از اسید فسفریک به روش استخراج حلالی پرداخته شده است.

روش کار:

در این پژوهش آزمایشات انجام شده برای استخراج اورانیوم از اسید فسفریک با غلظت ۲۹٪ وزنی P_2O_5 با غلظت اورانیوم حدود ۶۵ ppm به ترتیب شامل آزمایش شستشو اسید فسفریک با کروزن، آزمایش اکسیداسیون با H_2O_2 و آزمایش استخراج حلالی^۴ می باشد که به شرح زیر است.

۱- آزمایش شستشوی اسید فسفریک با کروزن

در این مرحله فرآیند شستشو با کروزن بر روی محلول اسید فسفریک پس از عملیات فیلتراسیون صورت گرفته است. فرآیند شستشو با کروزن با نسبت فاز آلی به آبی ۱/۵ و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و زمان اختلاط ۳ دقیقه و زمان جدایش ۱۵ دقیقه انجام گردید. پس از فرآیند شستشو میزان OD جهت تشخیص حذف مواد آلی سنجیده شد.

۲- آزمایش اکسیداسیون

محلول اسید فسفریک پس از فیلتر و شستشو با کروزن وارد مرحله اکسیداسیون شد. آزمایش اکسیداسیون برای ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و با افزودن $20 \mu\text{L}$ هیدروژن پراکسید ۳۰٪ انجام گردید. مقدار تزریق آن به مقدار Fe^{2+} و U^{4+} بستگی دارد. انجام صحیح این فرآیند با تنظیم ظرفیت اکسیداسیون انجام شد. پتانسیل اکسایش اسید فسفریک برای تشخیص نسبت U^{6+}/U^{4+} به کار رفت. در نتیجه اکسیداسیون پتانسیل اکسایش خوراک از ۴۰۰ mV به ۶۰۰ تا ۸۰۰ افزایش یافت. پس از افزودن هیدروژن پراکسید، رنگ محلول از سبز به زرد تیره تغییر رنگ داد. این عملیات تا جایی ادامه پیدا کرد که EMF به حدود ۷۰۰ mV رسید.

۳- آزمایش استخراج حلال

پس از انجام عملیات اکسیداسیون اسید فسفریک، فرآیند استخراج حلال به کمک فاز آلی حاوی $0.5 \text{ M } D_2EHPA + 0.125 \text{ M TOPO}$ در کروزن طبق شرایط جدول (۱) انجام گردید.

جدول (۱) شرایط انجام آزمایش استخراج حلال

۱	نسبت فاز آلی به آبی (O/A)
۴۰ °C	دما
۳ min	زمان اختلاط
۱۵ min	زمان جدایش

^۴ Solvent extraction

شرح نتایج:

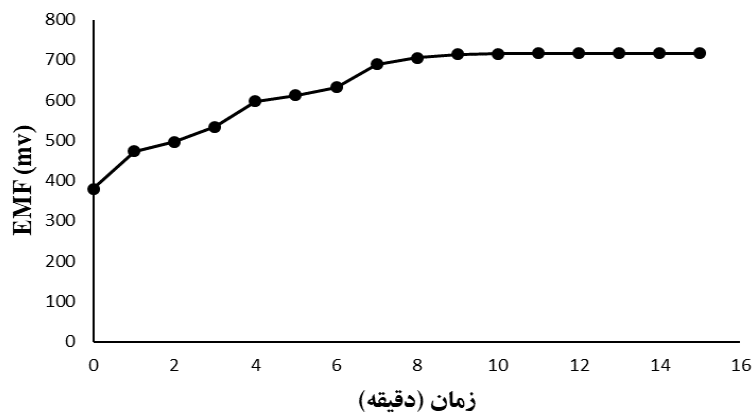
نتایج آزمایش شستشو با کروزن در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۲) نتایج فرآیند آزمایشگاهی شستشو با کروزن غلظت اورانیوم، دانسیته نوری و غلظت کربن محلول

پارامتر	مقادیر اسید فسفریک خام	مقادیر پس از شستشو با کروزن
U (mg/lit)	۶۵	۶۵
OD $\lambda=480nm$	۰/۴۱۸	۰/۳۲۷

میزان OD مطلوب اسید فسفریک برای عملیات استخراج حلالی باید کمتر از مقدار ۰/۴ باشد. با انجام عملیات شستشوی اسید فسفریک با کروزن طبق نتایج جدول (۲) مشخص گردید میزان OD اسید فسفریک بر اثر شستشو با کروزن ۲۲٪ کاهش یافت و به مقدار ۰/۳۲۷ رسید که بسیار مطلوب بود.

نتایج آزمایش اکسیداسیون اسید فسفریک با ۳۰٪ H_2O_2 در شکل (۱) مشاهده می‌شود. همانطور که طبق نتایج مشخص است، اسید فسفریک خام دارای $EMF=380\text{mv}$ بود که با اضافه کردن هیدروژن پراکسید مقدار EMF در مدت زمان ۸ دقیقه به 700mv رسید و پس از آن ثابت شد. بنابراین زمان ۸ دقیقه به عنوان زمان بهینه فرآیند اکسیداسیون در نظر گرفته شد.



شکل (۱) - نتایج آزمایش اکسیداسیون اسید فسفریک با ۳۰٪ H_2O_2

آزمایش اکسیداسیون به منظور تعیین مقدار بهینه H_2O_2 لازم برای اکسیداسیون و بهترین زمان لازم انجام شد که نتایج آن در جدول (۳) نمایش داده شده است.

جدول (۳) اکسیداسیون اسید فسفریک با H_2O_2

زمان (دقیقه)	نسبت حجم به حجم هیدروژن پراکسید به اسید		
	۱ / ۱۲۰۰	۱ / ۶۰۰	۱ / ۳۰۰
	EMF		
۰/۰	۲۶۲	۲۶۲	۲۶۲
۵	۳۸۰	۵۷۵	۶۲۰
۳۰	۳۶۰	۶۶۰	۶۸۷
۶۰	۳۵۶	۶۹۰	۷۱۸
۱۲۰	۳۵۰	۶۹۵	۷۳۵

مطابق جدول ۳، بهترین نسبت حجمی هیدروژن پراکسید به اسید فسفریک ۱/۳۰۰ در زمان همزنی ۵ الی ۳۰ دقیقه می‌باشد. آزمایش استخراج حلال، جهت بررسی تاثیر زمان و دمای اختلاط بر ضریب استخراج اورانیوم و حداقل میزان اورانیوم در رفینیت^۵ استخراج، اسید فسفریک خام طی ۵ مرحله با فاز آلی انجام گردید و میزان اورانیوم در رفینیت هر مرحله اندازه گیری شد. این پنج مرحله با نسبت فازی آلی به آبی ۱ O/A، دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و زمان اختلاط ۳ دقیقه انجام شده است. میزان اورانیوم در اسید فسفریک خوراک مرحله اول ۶۵ mg/lit بوده است. در جدول (۴) نتایج اثر زمان اختلاط بر فرآیند استخراج و در جدول (۵) نتایج تاثیر دمای فرایند استخراج بر ضریب استخراج اورانیوم (Du) نشان داده شده است.

طبق جدول (۴) و (۵) مشخص گردید که بالاترین ضریب استخراج و کمترین مقدار اورانیوم در رفینیت در زمان ۳ دقیقه و دمای اختلاط ۴۰ درجه سانتیگراد می‌باشد.

جدول (۴) - تاثیر زمان اختلاط بر ضریب استخراج اورانیوم

Du	غلظت اورانیوم در رفینیت (mg/lit)	زمان اختلاط (min)
۰/۲	۵۴	۱
۶/۴	۸/۸	۳
۴/۹	۱۱	۵

جدول (۵) - تاثیر دمای فرآیند استخراج بر ضریب استخراج اورانیوم

Du	غلظت اورانیوم در رفینیت (mg/lit)	دما (°C)
۷/۱	۸	۲۵
۶/۴	۸/۸	۴۰
۲/۲	۲۰	۶۰

نتایج میزان حداقل غلظت اورانیوم در رفینیت استخراج در جدول (۶) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود غلظت اورانیوم در رفینیت مرحله دوم حدود ۸/۸ mg/lit بوده که در مرحله سوم به ۴/۳ mg/lit کاهش یافته و بعد از آن تغییر محسوسی نداشته است.

جدول (۶) - حداقل میزان اورانیوم در رفینیت فرآیند استخراج

مرحله	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم
غلظت اورانیوم در رفینیت (mg/lit)	۸/۸	۶/۷	۴/۳	۴/۱	۴

بحث و نتیجه گیری:

در عملیات شستشوی اسید فسفریک جهت حذف فاز آلی همراه، میزان دانسیته نوری (OD) اسید بر اثر شستشو با کروژن به میزان ۲۲٪ کاهش یافت. بهترین نسبت حجمی هیدروژن پراکسید به اسید فسفریک ۱/۳۰۰ در زمان همزنی ۵ الی ۳۰ دقیقه می‌باشد. زمان بهینه فرآیند اکسیداسیون ۸ دقیقه حاصل شد که در این زمان با تنظیم EMF (EMF) با H₂O₂ ۳۰٪ به ازای مقدار ۲۰ μl برای ۱۰۰ ml اسید فسفریک بهترین ضریب توزیع استخراج اورانیوم برای EMF بین ۶۰۰ الی ۷۰۰ mV بدست آمد. عملیات استخراج در مدت زمان ۳ دقیقه، دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و نسبت

^۵ raffinate

O/A=1 بهترین ضریب استخراج و کمترین مقدار اورانیوم در رفینیت را داشته است. عملیات استخراج پنج مرحله‌ای مناسب برای استخراج بهینه اورانیوم به دست آمد.

مراجع :

- [1] 3-Fertilizer Manual, Edited by: UN Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC), 1998.
- [2] D. Singh, S. Mondal, 'Recovery of Uranium from Phosphoric Acid: A Review', Solvent Extraction and Ion Exchange, 2016
- [3] SRI Document 'Uranium Recovery from Wet Process Acid', 1976
- [4] Cyanex923 extractant, Cytec industries catalogue.
- [5] report on uranium extraction from phosphoric acid, A. Hashemi, 1998
- [6] K. Gupta, H. Singh, "Uranium resource processing: secondary resources", Springer, 2003.
- [7] Hurst, Crouse, "Recovery of Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid", Oak Ridge National Laboratory, 1972.
- [8] N. Khleifia, A. Hannachi, "Studies of Uranium Recovery from Tunisian Wet Process Phosphoric Acid", International Journal of Innovation and Applied Studies, Vol. 3 No. 4, Aug. 2013