

## استخراج اورانیم از محلول فروشویی سنگ معدن گچین بندرعباس با استفاده از حلال آلی آل‌امین ۳۳۶

فاضل ضحاک‌فر، رضا داورخواه، امیر چرخ‌چی\*، میثم تراب‌مستعدی

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

### یادداشت علمی و فنی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۸/۱۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۱/۳۰

**چکیده:** استخراج اورانیم از محلول‌های سولفات‌ی با استفاده از آل‌امین ۳۳۶ رقیق شده در کروزن مورد بررسی قرار گرفت. اثر زمان تماس بین فازها، غلظت سولفوریک اسید، غلظت استخراج‌گر، غلظت اورانیم، نسبت فاز آلی به آبی و دما مورد مطالعه قرار گرفت. یافته‌ها نشان می‌دهند که استخراج اورانیم واکنشی سریع، گرمازا و خودبه‌خودی است. لگاریتم ثابت تعادل ظاهری واکنش استخراج برابر ۵٫۹۲ محاسبه شد. مطالعات نشان داد که غلظت سولفوریک اسید اثر زیادی بر درصد استخراج اورانیم دارد. درصد استخراج با افزایش غلظت استخراج‌گر و نسبت فاز آلی به آبی افزایش و با افزایش غلظت اورانیم کاهش می‌یابد. در شرایط: غلظت  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  سولفوریک اسید، دمای  $25^\circ \text{C}$ ، غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  استخراج‌گر و نسبت فازی ۱:۱، ۹۹٫۷۲٪ اورانیم استخراج شد. استخراج اورانیم از محلول فروشویی در شرایط بهینه‌ی به دست آمده انجام و حذف آهن مورد بررسی قرار گرفت. استخراج معکوس اورانیم از حلال آلی باردار شده با اورانیم با استفاده از نمک‌ها و اسیدهای مختلف در ۴ مرحله انجام شد. اثر دما بر فرایند استخراج معکوس بررسی شد و تغییرات آنتالپی واکنش استخراج معکوس با عامل‌های شیمیایی گوناگون به دست آمد. با استفاده از آمونیم کربنات  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ، ۹۹٫۸۷٪ اورانیم در یک مرحله از فاز آلی استخراج شد.

**کلیدواژه‌ها:** استخراج با حلال، استخراج معکوس، اورانیم، محلول فروشویی، آل‌امین ۳۳۶

## Solvent extraction of uranium (VI) from leach liquor solution of Bandar Abbas Gachin ore using Alamine 336

F. Zahakifar, R. Davarkhah, A. Charkhi\*, M. TorabMostaedi

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

**Abstract:** Uranium (VI) solvent extraction from the acidic sulfate solutions by Alamine 336 diluted in kerosene has been investigated. The effect of the contact time between phases, sulfuric acid concentration, extractant concentration, uranium concentration, organic/aqueous phase ratio, and temperature were studied. The results demonstrated that the uranium extraction was a fast, exothermic, and spontaneous reaction.  $\log K_{ex}$  is calculated to be 5.94. The process parametric variation studies indicated a strong influence of sulfuric acid concentration on the extraction percentage of uranium. The extraction percentage was increased with an increase in the extractant concentration as well as the organic/aqueous phase ratio and decreased with an increase in the uranium concentration. Using  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  Alamine 336 at  $25^\circ \text{C}$  with organic/aqueous phase ratio of 1:1, an extraction percentage of about 99.72% was achieved when the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration was  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ . The uranium extraction from the leach liquor solution was done under these optimum conditions, and iron (III) removal has investigated. Uranium stripping from the loaded solvent was carried out by many salt and acid solutions in the four steps. The effect of temperature was studied, and for the first time in this study, the enthalpy change of stripping reaction by using various chemical agents was obtained. 99.87% of uranium loaded in the organic phase was removed by  $0.5 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in a single stripping step.

**Keywords:** Solvent Extraction, Back- Extraction, Uranium, Leach Liquor, Alamine 336

\*Email: acharkhi@aeoi.org.ir

## ۱. مقدمه

رشد سریع جمعیت جهان افزایش نیازهای بشر را به دنبال داشته است. امروزه یکی از نیازهای زندگی روزمره بشر، انرژی است. با افزایش تقاضای انرژی و گرم‌تر شدن کره زمین به دلیل سوزاندن زغال‌سنگ و سایر هیدروکربن‌ها، انرژی هسته‌ای به گزینه‌ای مهم برای تأمین انرژی مورد نیاز بشر تبدیل شده است. در حال حاضر، اورانیم مهم‌ترین سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای است که در خلال چرخه سوخت هسته‌ای فراوری می‌شود [۱].

هم‌چون سایر صنایع برای کاهش هزینه‌ها، متخصص‌های چرخه سوخت هسته‌ای به دنبال یافتن روشی بهینه هستند تا انرژی مورد نیاز بشر با حداقل هزینه و بیش‌ترین تداوم «تولید» و تأمین شود. پس از دست یافتن به چرخه سوخت هسته‌ای، کاستن میزان اورانیم مصرفی و بهره‌گیری کامل‌تر از آن برای قرار دادن اورانیم بیش‌تر در اختیار آیندگان مهم‌ترین هدف است [۲].

خالص‌سازی اورانیم مرحله‌ای مهم در چرخه سوخت هسته‌ای است. در فرایندهای مختلفی از این صنعت، اورانیم به همراه یون‌های فلزی و غیرفلزی در فاز آبی قرار دارد که باید به صورت انتخابی از این یون‌ها جدا شود. روش‌های استخراج با حلال، رسوب‌گذاری انتخابی، تبادل یون و فرایندهای غشایی از مهم‌ترین روش‌ها برای دست‌یابی به این هدف هستند [۳].

روش استخراج با حلال (استخراج مایع-مایع) در مقایسه با سایر روش‌ها دارای سادگی عملیات، سرعت و توان عملیاتی بالا بوده و متداول‌ترین روش برای جداسازی انتخابی اورانیم از محلول فروشویی سنگ معدن است [۴]. یکی از مشخصه‌های برجسته‌ی یون اورانیل در محلول‌های آبی توانایی تشکیل کمپلکس‌های آنیونی است. پارامتر انتخابی بودن استخراج با حلال گونه‌های آنیونی اورانیل از محلول‌های سولفوریک، هیدروکلریک و نیتریک اسید با آمین‌های بلند-زنجیر بررسی شده است [۵، ۶]. مروری بر پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که استخراج‌گرهای آمینی کاربرد گسترده‌ای در استخراج اورانیم از محیط سولفاتی دارند [۷، ۱۰-۴]. پژوهش‌ها در مورد استخراج‌گرهای آمینی نشان می‌دهد که آمین نوع سوم نسبت به سایر استخراج‌گرها مانند تری‌بوتیل فسفات (TBP)، دی‌اتیل‌هگزیل فسفریک اسید (D<sub>2</sub>EHPA)، اتیل‌هگزیل فسفریک

اسیدمونواتیل هگزیل استر (PC-88A)، تری‌اکتیل فسفین‌اکسید (TOPO) و ... بازده و گزینش‌گری بالاتری برای استخراج اورانیم دارد [۱۱-۱۳]. نشان داده شده است که آل‌امین ۳۳۶ برای استخراج اورانیم از محیط سولفاتی نسبت به دیگر استخراج‌گرهای آمینی مانند آل‌امین ۳۰۴، آل‌امین ۳۰۸ و آل‌یکات ۳۳۶ همواره عملکرد بهتری دارد [۱۴]. استخراج معکوس اورانیم از فاز آلی حاوی آمین نوع سوم با عامل‌های هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، آب اکسیژنه، آمونیاک، آمونیم کربنات و آمونیم نترات بررسی شده است [۹، ۱۵-۲۰].

هدف از این مطالعه بررسی استخراج اورانیم از محلول فروشویی سنگ معدن گچین بندرعباس بود. ابتدا یک نمونه از محلول فروشویی سنگ معدن گچین بندرعباس تهیه و مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت. برای دست‌یابی به شرایط بهینه‌ی استخراج اورانیم، ابتدا استخراج اورانیم از محلول ساختگی با استفاده از آل‌امین ۳۳۶ به صورت ناپیوسته انجام و تأثیر پارامترهای مختلف مانند مدت زمان تماس بین فازها، غلظت سولفوریک اسید، غلظت استخراج‌گر، غلظت اورانیم، دما و نسبت فازی بر درصد استخراج و تعداد مرحله‌های استخراج معکوس با استخراج‌گرهای غیرآلی مختلف بر درصد استخراج معکوس بررسی و شرایط بهینه‌ی استخراج و استخراج معکوس تعیین شد. در ادامه، استخراج اورانیم از محلول فروشویی سنگ معدن در شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای استخراج از محیط ساختگی انجام و حذف مزاحمت آهن در فرایند استخراج با به کارگیری اثر واکنش‌های ثانوی بررسی شد. در این مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی استخراج اورانیم با آل‌امین ۳۳۶ و استخراج معکوس آن نیز به دست آمد.

## ۲. بخش تجربی

## ۱.۲ مواد و دستگاه‌وری

از محلول KOH استاندارد و آمونیم‌اگزالات (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تهیه شده از شرکت مرک آلمان به ترتیب به عنوان عیارسنج<sup>۱</sup> و استتارکننده‌ی عناصر مزاحم در محلول فروشویی سنگ معدن در حین عیارسنجی<sup>۲</sup> استفاده شد.

1. Titrant  
2. Titration

غلظت اورانیم در فاز آبی با طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی اندازه‌یابی شد.

ضریب توزیع، درصد استخراج و درصد استخراج معکوس چنین محاسبه شد.

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad (2)$$

$$S = \frac{[M]_{aq,s}}{[M]_{org}} \times 100 \quad (3)$$

در معادله‌های بالا،  $[M]_{org}$  و  $[M]_{aq}$  به ترتیب غلظت تعادلی فلز در فاز آلی و آبی،  $V_{org}$  و  $V_{aq}$  به ترتیب حجم فازهای آبی و آلی است.

### ۳. یافته‌ها و بحث

#### ۱.۳ مشخصه‌یابی محلول فروشویی

نمونه‌هایی از محلول فروشویی اورانیم سنگ معدن گچین بندرعباس در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک و توسط طیف‌سنج فلورسانسی پرتو ایکس مشخصه‌یابی شد. سپس مقدار تمامی عناصر موجود در محلول فروشویی با استفاده از طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده القایی تعیین شد (جدول ۱).

به دلیل رسوب یون‌های فلزی موجود در محلول فروشویی، نمی‌توان مستقیماً غلظت سولفوریک اسید محلول فروشویی را از طریق عیارسنجی با محلول استاندارد KOH تعیین نمود. با افزودن آمونیم‌اگزالات به مقدار مازاد به عنوان ترکیب استارکننده [۲۲]، کاتیون‌های حاضر در محلول فروشویی تشکیل کمپلکس می‌دهند و هیدروکسید کاتیون‌ها تنها در محیط بسیار قلیایی رسوب می‌نماید. به این ترتیب برای تعیین غلظت اسید، ابتدا محلول فروشویی ۲، ۱۰ و ۱۵ برابر رقیق و به آن آمونیم‌اگزالات  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  اضافه شد و سپس غلظت سولفوریک اسید آن از راه عیارسنجی با استاندارد  $0.5 \text{M}$  KOH تعیین شد ( $0.109 \text{ mol L}^{-1}$ ). تمامی عیارسنجی‌ها سه بار تکرار شد؛ اثر خطای رقیق‌سازی بر نتیجه‌ها کم‌تر از ۳٪ بود.

آزمایش‌های استخراج با استفاده از آلومین ۳۳۶ تجاری تهیه شده از شرکت نت‌سان<sup>۱</sup> چین انجام شد. این استخراج‌گر مخلوطی از آمین‌های نوع سوم  $C_8$ - $C_{10}$  با جرم مولکولی حدود ۳۸۸-۳۹۱ است [۲۱]. از کروزن نیز جهت رقیق‌سازی آلومین ۳۳۶ استفاده شد.

برای تهیه‌ی فاز آبی خوراک، نمک اورانیل‌استات  $(\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  تهیه شده از شرکت مرک آلمان در آب مقطر حل و به آن سولفوریک اسید اضافه شد. از  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{HCl}$ ،  $\text{HClO}_4$ ،  $\text{HNO}_3$ ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  با غلظت  $4 \text{ mol L}^{-1}$  و  $\text{NaHCO}_3$ ،  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{NaF}$ ،  $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{NaCl}$  با غلظت  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  و  $\text{H}_2\text{O}$  به عنوان استخراج‌گرهای غیرآلی استفاده شد.

عناصر موجود در نمونه‌ی جامد به دست آمده از تبخیر محلول فروشویی، با استفاده از طیف‌سنج فلورسانسی پرتو ایکس مدل آکسفورد، ای. دی ۲۰۰۰، انگلستان مشخص شد. سپس غلظت عناصر موجود در محلول فروشویی توسط طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی مدل واریان، لیبرتی ۱۵۰ آ. ایکس توربو، استرالیا تعیین شد. برای بررسی تغییرات قدرت اسیدی در طی عیارسنجی نیز از pH سنج مدل سارتوریوس<sup>۲</sup> استفاده شد.

#### ۲.۲ آزمایش‌های استخراج با حلال

برای آزمایش‌های استخراج اورانیم، فاز آلی از انحلال مقداری سنجیده از آلومین ۳۳۶ در کروزن اشباع شده به مدت ۲۴ ساعت با آب مقطر تهیه شد. ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آلی و آبی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  در تکاننده با تندی  $150 \text{ rpm}$  در تماس با یک‌دیگر قرار گرفتند. سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جداکننده جدا شد. غلظت اورانیم در فاز آبی با طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی و مقدار اورانیم راه یافته به فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم تعیین شد. آزمایش‌های استخراج معکوس نیز با تماس ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آلی باردار شده با اورانیم و محلول استخراج‌گر غیرآلی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  در تکاننده با تندی  $150 \text{ rpm}$  انجام و پس از جداسازی فازها با قیف جداکننده،

1. NetSun

2. Sartorius

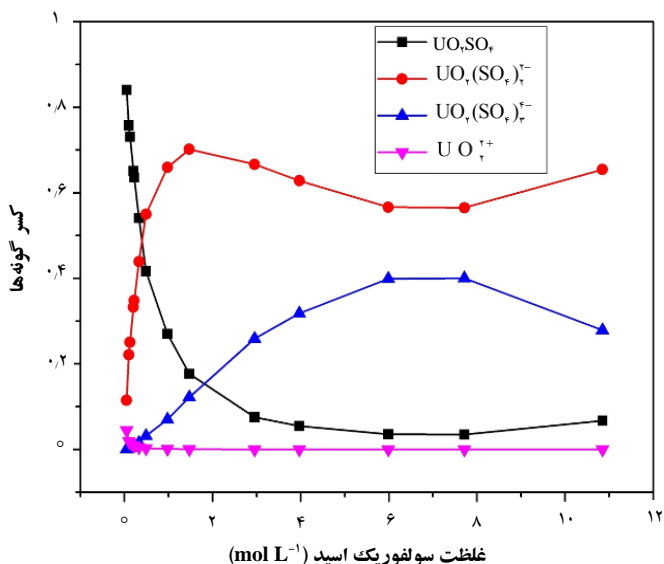
با استفاده از رابطه‌ی (۸) و رابطه‌های (۵) تا (۷) می‌توان درصد گونه‌های سولفات‌ی اورانیل را به دست آورد:

$$\frac{UO_2SO_4}{|U|} = \frac{|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.1}}{1 + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.1}) + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.5}) + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.8})} \times 100 \quad (9)$$

$$\frac{UO_2(SO_4)_2^{2-}}{|U|} = \frac{|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.5}}{1 + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.1}) + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.5}) + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.8})} \times 100 \quad (10)$$

$$\frac{UO_2(SO_4)_3^{4-}}{|U|} = \frac{|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.8}}{1 + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.1}) + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.5}) + (|SO_4^{2-}| \times 10^{-2.8})} \times 100 \quad (11)$$

بروباکر غلظت سولفات آزاد و بی‌سولفات موجود در محلول سولفوریک اسید را برحسب غلظت اسید گزارش نموده است [۲۵]. با استفاده از مقادیرهای گزارش شده و معادله‌های (۹) تا (۱۱) درصد هر کدام از گونه‌ها برحسب غلظت اسید محاسبه و در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در محلول فروشویی مورد مطالعه با غلظت  $1.09 \text{ mol L}^{-1}$  نسبت به سولفوریک اسید، گونه‌ی  $UO_2SO_4$  با دارا بودن مقدار  $74.8\%$  از مجموع گونه‌ها، گونه‌ی غالب است.



شکل ۱. کسر گونه‌های مختلف اورانیل سولفات به عنوان تابعی از غلظت سولفوریک اسید.

جدول ۱. غلظت عناصر موجود در محلول فروشویی اورانیم سنگ معدن گچین بندرعباس

غلظت (mg L <sup>-1</sup> )	عناصر	غلظت (mg L <sup>-1</sup> )	عناصر	غلظت (mg L <sup>-1</sup> )	عناصر
۹۳٫۲۵	P	۶٫۶۲	Th	۶۱۰۰	Mg
۲۰٫۶۱۵	K	۲٫۵>	Ta	۱۰۶۰	Fe
۰٫۷۷	Zr	۲٫۵>	Sn	۷۱٫۲۵	Cu
۱۸٫۴۸	Zn	۲٫۵>	Pt	۴٫۹۵	Cr
۲٫۵>	W	۱۴٫۴۷	Ni	۱۱٫۵۵	Co
۱٫۳۴	V	۲٫۵>	Nb	۹۳٫۱۵	Ca
۲۴۹	U	۰٫۸۲۵	Mo	۰٫۵>	Be
۱٫۰۵۵	Ti	۱۶۰٫۶	Mn	۱۱۸۵	Al

### ۲.۲ خلوص آلومین ۳۳۶

خلوص آلومین ۳۳۶، از طریق اسیدسنجی با محلول استاندارد پرکلریک اسید تعیین شد (بیش از  $96.5\%$ ) [۲۳].

### ۳.۲ گونه‌های یون اورانیل در محیط سولفات‌ی

اورانیم موجود در سنگ معدن طی عملیات فروشویی با سولفوریک اسید، کمپلکس‌هایی به شکل  $UO_2SO_4$ ،  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$  و  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$  تشکیل می‌دهد. با توجه به غلظت کل اورانیم و غلظت سولفات آزاد در محیط می‌توان گونه‌ی غالب را تعیین کرد [۲۴]:

$$|U|_{\text{کل}} = |UO_2^{2+}| + |UO_2SO_4| + |UO_2(SO_4)_2^{2-}| + |UO_2(SO_4)_3^{4-}| \quad (4)$$

$$UO_2SO_4 \leftrightarrow UO_2^{2+} + SO_4^{2-}, K_1 = \frac{|UO_2^{2+}| |SO_4^{2-}|}{|UO_2SO_4|} = 7.9 \times 10^{-2} \quad (5)$$

$$UO_2(SO_4)_2^{2-} \leftrightarrow UO_2SO_4 + SO_4^{2-}, K_2 = \frac{|UO_2SO_4| |SO_4^{2-}|}{|UO_2(SO_4)_2^{2-}|} = 1.11 \quad (6)$$

$$UO_2(SO_4)_3^{4-} \leftrightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-} + SO_4^{2-}, K_3 = \frac{|UO_2(SO_4)_2^{2-}| |SO_4^{2-}|}{|UO_2(SO_4)_3^{4-}|} = 2.5 \quad (7)$$

با وارد نمودن رابطه‌های (۵) تا (۷) در رابطه‌ی (۴) رابطه‌ی غلظت کل اورانیم موجود برحسب مقدار سولفات آزاد در محلول به دست می‌آید:

$$|U|_{\text{کل}} = |UO_2^{2+}| \{ 1 + 10^{-2.1} |SO_4^{2-}| + 10^{-2.5} (SO_4^{2-})^2 + 10^{-2.8} (SO_4^{2-})^3 \} \quad (8)$$

و بالاتر اسید به دلیل برتری به ترتیب گونه‌ی آمین آزاد و گونه‌ی  $R_2NHHSO_4$  در فاز آبی، درصد استخراج کاهش یابد.

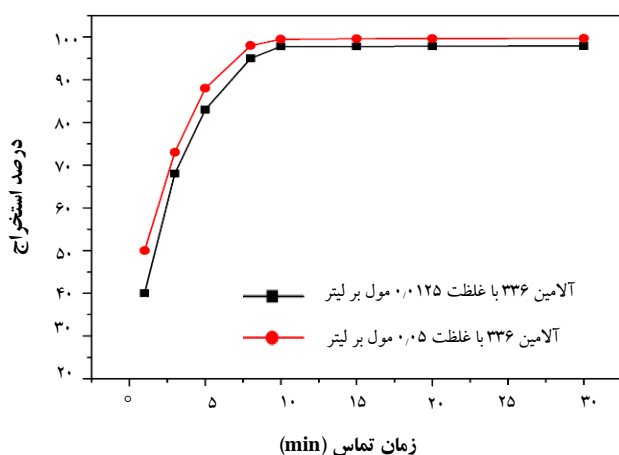
### ۵.۳ اثر مدت زمان تماس بین فازها

نتایج اثر مدت زمان تماس (۱ تا ۱۲۰ دقیقه) بین فازها بر درصد استخراج اورانیم از محلول حاوی  $250 \text{ mg L}^{-1}$  اورانیم و  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  سولفوریک اسید با استفاده از آل‌امین ۳۳۶ با غلظت‌های  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  و  $0.125 \text{ mol L}^{-1}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که واکنش استخراج اورانیم با آل‌امین ۳۳۶ سریع بوده و در مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام می‌شود. در ادامه جهت اطمینان از به تعادل رسیدن واکنش استخراج، آزمایش‌ها در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شدند.

**جدول ۲.** مقدار سولفوریک اسید در حلال آبی برحسب غلظت تعادلی و

اولیه‌ی سولفوریک اسید در فاز آبی

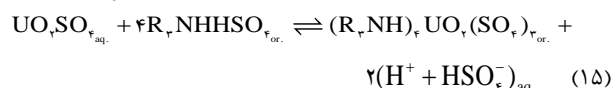
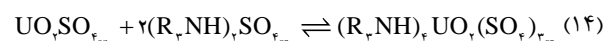
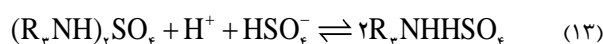
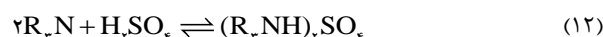
غلظت اولیه‌ی سولفوریک اسید در فاز آبی	غلظت تعادلی اسید در فاز آبی	نسبت غلظت تعادلی اسید در فاز آبی به غلظت استخراج‌گر
۰.۰۱	۰.۰۰۸	۰.۰۲۴
۰.۰۲۵	۰.۰۲۱	۰.۰۷۷
۰.۰۵	۰.۰۳۵	۰.۲۹۰
۰.۰۷۵	۰.۰۵۶	۰.۳۷۲
۰.۱	۰.۰۷۸	۰.۴۳۲
۰.۱۵	۰.۱۲۵	۰.۵۰۴
۰.۲۵	۰.۲۲۱	۰.۵۸۲
۰.۳۷۵	۰.۳۳۳	۰.۸۴۲
۰.۵	۰.۴۶۵	۰.۷۰۰
۰.۷۵	۰.۷۰۰	۰.۸۶۰
۱	۰.۸۵۰	۰.۹۹۰



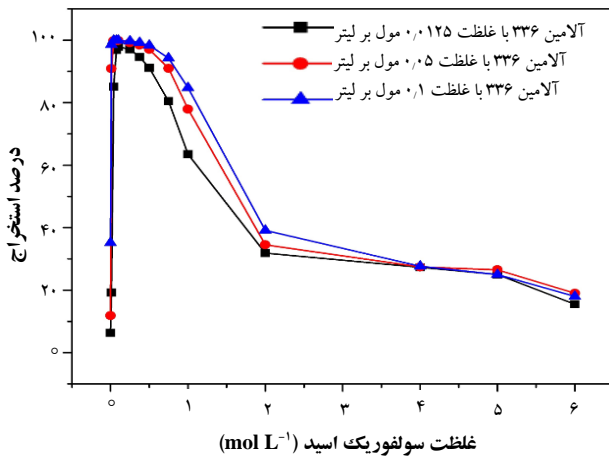
**شکل ۲.** اثر زمان تماس بین فازها بر درصد استخراج اورانیم. [غلظت اورانیم،  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ؛ نسبت فاز، ۱؛ دما:  $25^\circ\text{C}$ ؛ غلظت سولفوریک اسید،  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ ]

۴.۳ گونه‌ی مطلوب آل‌امین ۳۳۶ در فاز آبی

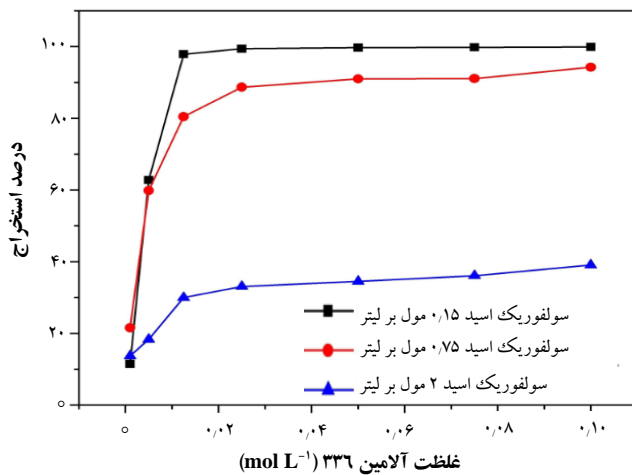
آل‌امین ۳۳۶ فاز آبی در تماس با محیط سولفاتی با افزایش غلظت سولفوریک اسید می‌تواند به ترتیب، به دو گونه‌ی دیگر یعنی،  $(R_2NH)_2SO_4$  و  $R_2NHHSO_4$  تبدیل شود (واکنش‌های (۱۲) و (۱۳)) [۲۱]. مطابق با واکنش (۱۴)،  $UO_2SO_4$  با  $(R_2NH)_2SO_4$  به واسطه‌ی تشکیل کمپلکس استخراج می‌شود [۲۶]. از طرفی در واکنش (۱۵) مشاهده می‌شود که در حضور  $R_2NHHSO_4$ ، بازده واکنش استخراج اورانیم به دلیل تولید اسید در طرف دوم واکنش، کاهش می‌یابد. بنابراین بیش‌ترین مقدار استخراج اورانیم از محیط سولفاتی توسط آل‌امین ۳۳۶ مربوط به زمانی است که شرایط در محیط آبی به لحاظ غلظت اسید برای تشکیل  $(R_2NH)_2SO_4$  در فاز آبی مهیا باشد.



در گونه‌های  $(R_2NH)_2SO_4$  و  $R_2NHHSO_4$  نسبت سولفوریک اسید به  $R_2N$  به ترتیب برابر ۰.۵ و ۱ است؛ به این ترتیب، برای تعیین غلظت بهینه‌ی سولفوریک اسید در فاز خوراک به منظور تولید گونه‌ی مطلوب در فاز آبی یعنی  $(R_2NH)_2SO_4$ ، محلول‌های آبی با غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید و آل‌امین ۳۳۶ با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  تهیه شد. دو فاز به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  در تکاننده با تندی  $150 \text{ rpm}$  در تماس با یک‌دیگر قرار گرفت و سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جداکننده جدا شد. غلظت سولفوریک اسید باقی‌مانده در فاز آبی از طریق عیارسنجی با KOH تعیین شد و مقدار اسید راه یافته به فاز آبی از طریق موازنه‌ی جرم به دست آمد. با تقسیم غلظت سولفوریک اسید موجود در فاز آبی بر غلظت اولیه‌ی آل‌امین ۳۳۶ ( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ) مشخص شد که غلظت بهینه‌ی سولفوریک اسید برای تولید گونه‌ی  $(R_2NH)_2SO_4$   $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  است (جدول ۲). بنابراین انتظار می‌رود که بیش‌ترین درصد استخراج اورانیم از محیط سولفوریک اسید  $0.15 \text{ M}$  حاصل شود و در غلظت‌های پایین‌تر



شکل ۳. اثر غلظت سولفوریک اسید بر درصد استخراج اورانیم. [غلظت اورانیم، ۲۵۰ mg L<sup>-1</sup>؛ نسبت فاز، ۱؛ دما، ۲۵ °C؛ زمان تماس، ۳۰ min]



شکل ۴. اثر غلظت آلومین ۳۳۶ بر درصد استخراج اورانیم. [غلظت اورانیم، ۲۵۰ mg L<sup>-1</sup>؛ نسبت فاز، ۱؛ دما، ۲۵ °C؛ زمان تماس، ۳۰ min]

### ۱۷.۳ اثر غلظت آلومین ۳۳۶

به استناد واکنش (۱۴) و شکل ۱، رابطه‌ی ثابت تعادل ظاهری واکنش استخراج به ازای غلظت ۰٫۱۵ mol L<sup>-1</sup> سولفوریک اسید در فاز خوراک با ضریب توزیع به صورت زیر است:

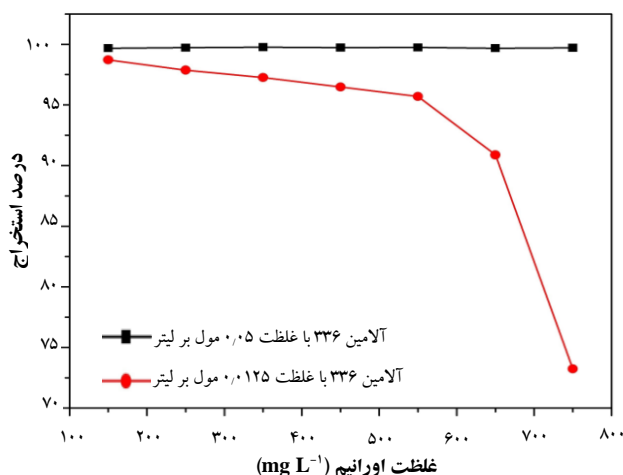
$$K_{ex} = \frac{[(R_rNH)_r UO_r (SO_r)_r]}{[(UO_r SO_r)] [(R_rNH)_r SO_r]} = \frac{[(R_rNH)_r UO_r (SO_r)_r]}{0.73 [U_{total}]_{aq} [(R_rNH)_r SO_r]} = \frac{D}{0.73 [(R_rNH)_r SO_r]} \quad (16)$$

$$\text{Log } D = -0.137 + \text{Log } K_{ex} + r \text{Log} [(R_rNH)_r SO_r] \quad (17)$$

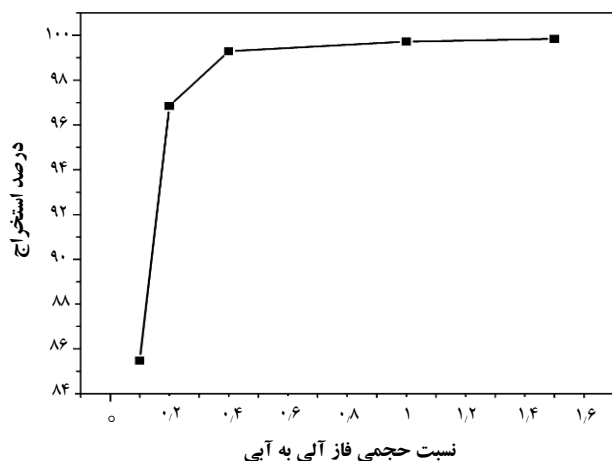
### ۶.۳ اثر غلظت سولفوریک اسید در محلول خوراک

رابطه‌ی بین غلظت سولفوریک اسید در گستره‌ی غلظتی ۰٫۰۰۲۵ mol L<sup>-1</sup> تا ۶ mol L<sup>-1</sup> و درصد استخراج اورانیم با آلومین ۳۳۶ با سه غلظت ۰٫۱۲۵، ۰٫۱۵، و ۰٫۱ mol L<sup>-1</sup> در شکل ۳ نشان داده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در غلظت ۰٫۰۰۲۵ mol L<sup>-1</sup> سولفوریک اسید درصد استخراج ناچیز و کم‌تر از ۱۰٪ است که براساس بحث بند ۴.۳ انتظار می‌رود که این امر به دلیل آن باشد که بخش عمده‌ای از آلومین ۳۳۶ به شکل آمین آزاد (R<sub>r</sub>N) است. همچنین، افزایش سریع درصد استخراج در گستره‌ی غلظتی از ۰٫۰۰۲۵ mol L<sup>-1</sup> تا ۰٫۱۵ mol L<sup>-1</sup> سولفوریک اسید نیز به این دلیل است که با افزایش غلظت سولفوریک اسید بخشی از R<sub>r</sub>N به گونه‌ی مطلوب (R<sub>r</sub>NH)<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> تبدیل می‌شود، (واکنش ۱۲). بیشینه‌ی درصد استخراج اورانیم (۹۹٫۷۲٪) در غلظت ۰٫۱۵ mol L<sup>-1</sup> سولفوریک اسید اتفاق می‌افتد که براساس بحث صورت گرفته در بالا، در این غلظت از اسید تقریباً تمامی آلومین ۳۳۶ به گونه‌ی مطلوب (R<sub>r</sub>NH)<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> تبدیل می‌شود. همچنین در غلظت‌های بالاتر از ۰٫۱۵ mol L<sup>-1</sup> سولفوریک اسید درصد استخراج به آهستگی کاهش می‌یابد، که چنان‌چه گفته شد آن‌هم به دلیل تبدیل تدریجی گونه‌ی (R<sub>r</sub>NH)<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> به R<sub>r</sub>NHHSO<sub>۴</sub> است (واکنش‌های ۱۳ و ۱۵). بنابراین غلظت ۰٫۱۵ mol L<sup>-1</sup> غلظت بهینه‌ی سولفوریک اسید برای استخراج اورانیم انتخاب و آزمایش‌های بعدی استخراج در این غلظت به انجام رسید. ضمناً براساس شواهد تجربی به دست آمده در غلظت‌های بالاتر از ۴ mol L<sup>-1</sup> سولفوریک اسید، ذرات رسوب قرمز رنگی در مرز فازهای آلی و آبی ایجاد می‌شود که به نظر می‌رسد به دلیل تخریب آلومین ۳۳۶ باشد. به هر حال شواهد تجربی بیش‌تری برای اثبات این موضوع لازم است.

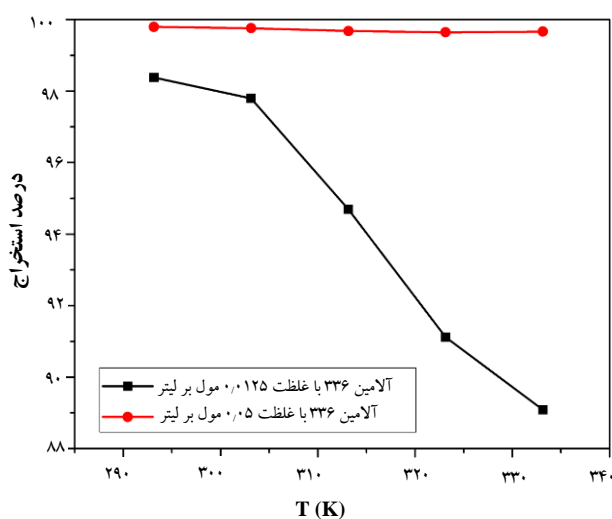
نتایج تغییر غلظت آلومین ۳۳۶ در گستره‌ی ۰٫۰۰۱ mol L<sup>-1</sup> تا ۰٫۱ mol L<sup>-1</sup> بر درصد استخراج اورانیم در سه غلظت سولفوریک اسید ۰٫۱۵، ۰٫۰۷۵، و ۲ mol L<sup>-1</sup> در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که درصد استخراج با افزایش غلظت آلومین ۳۳۶ ابتدا افزایش یافته و در ادامه تغییر چندانی نمی‌یابد. غلظت ۰٫۰۵ mol L<sup>-1</sup> به عنوان غلظت بهینه‌ی آلومین ۳۳۶ انتخاب و در ادامه آزمایش‌های استخراج با این غلظت آلومین ۳۳۶ انجام شد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت H<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> از ۰٫۰۷۵ mol L<sup>-1</sup> تا ۲ mol L<sup>-1</sup> احتمالاً به دلیل تولید بیش‌تر گونه‌ی R<sub>r</sub>NHHSO<sub>۴</sub> در فاز آلی سکوی استخراج بیشینه‌ی اورانیم پایین‌تر می‌رود.



شکل ۵. اثر غلظت اورانیم محلول خوراک بر درصد استخراج اورانیم. [غلظت سولفوریک اسید،  $0.015 \text{ mol L}^{-1}$ ؛ نسبت فاز، ۱؛ دما:  $25^\circ \text{C}$ ؛ زمان تماس، ۳۰ min]



شکل ۶. اثر نسبت فاز آلی به آبی بر درصد استخراج اورانیم. [غلظت اورانیم،  $750 \text{ mg L}^{-1}$ ؛ غلظت سولفوریک اسید،  $0.015 \text{ mol L}^{-1}$ ؛ غلظت آمونیاک،  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$ ؛ دما،  $25^\circ \text{C}$ ؛ زمان تماس، ۳۰ min]



شکل ۷. اثر تغییرات دما بر درصد استخراج اورانیم. [غلظت اورانیم،  $750 \text{ mg L}^{-1}$ ؛ غلظت سولفوریک اسید،  $0.015 \text{ mol L}^{-1}$ ؛ نسبت فاز، ۱؛ زمان تماس، ۳۰ min]

با استفاده از معادله‌ی (۱۷) و با رسم لگاریتم ضریب توزیع برحسب لگاریتم غلظت آمین سولفات خطی با شیب  $2.01$  به دست می‌آید، که از آن لگاریتم ثابت تعادل ظاهری واکنش استخراج برابر  $5.92$  تعیین شد.

### ۸.۳ اثر غلظت اورانیم خوراک

با توجه به وجود محلول‌های فروشویی با غلظت‌های مختلف اورانیم، اثر تغییر غلظت اورانیم خوراک ( $150 \text{ mg L}^{-1}$  تا  $750 \text{ mg L}^{-1}$ ) بر درصد استخراج آن توسط آمین  $336$  در گستره‌ی غلظتی  $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$  تا  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۵ آورده شده است. مشاهده می‌شود که در غلظت  $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$  آمین  $336$  توانایی تشکیل کمپلکس با تمامی اورانیم موجود در فاز آبی را ندارد و درصد استخراج در محلول‌های  $150 \text{ mg L}^{-1}$  تا  $750 \text{ mg L}^{-1}$  اورانیم از  $98.72\%$  به  $73.24\%$  کاهش می‌یابد. هم‌چنین در غلظت  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  آمین به دلیل مقدار بالای استخراج‌گر، با افزایش غلظت اورانیم تغییر زیادی در استخراج آن توسط آمین  $336$  مشاهده نمی‌شود.

### ۹.۳ اثر نسبت فاز

شکل ۶ اثر نسبت فاز آلی به آبی ( $0.1$  تا  $1.6$ ) بر درصد استخراج اورانیم را ترسیم می‌کند. مشاهده می‌شود که درصد استخراج اورانیم برای نسبت فاز  $0.1$  تا  $1$  از  $85.48\%$  تا  $99.72\%$  افزایش یافته و برای نسبت‌های فاز بالاتر تغییر چندانی نمی‌یابد. از این‌رو نسبت فاز آلی به آبی برابر با  $1$  به عنوان نسبت فاز بهینه برای استخراج اورانیم انتخاب شد.

### ۱۰.۳ اثر دما

نتایج بررسی اثر تغییرات دما ( $20$  تا  $60^\circ \text{C}$ ) بر درصد استخراج اورانیم از محیط سولفاتی با آمین  $336$  به غلظت‌های  $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$  و  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  در شکل ۷ نشان داده شده است.

درصد استخراج اورانیم و آهن از محلول فروشویی با اضافه کردن آسکوربیک اسید به ترتیب از ۹۷/۰۱٪ و ۱۵/۷۸٪ به ۹۶/۵۱٪ و ۱/۱۸٪ تغییر یافت. نتایج استخراج از محلول فروشویی هم‌چنین نشان داد که با وجود درصد بالای استخراج برخی از یون‌های فلزی، به دلیل غلظت اولیه‌ی پایین آن‌ها (جدول ۱) مزاحمت این یون‌های فلزی بر استخراج اورانیم قابل ملاحظه نیست.

۱۲.۳ اثر تعداد مرحله‌های استخراج معکوس اورانیم از فاز آلی برای استخراج مجدد اورانیم از فاز آلی استخراج‌گرهای غیرآلی مختلفی به کار گرفته شد. برای این منظور فاز آلی آل‌امین ۳۳۶ با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  حاوی  $250 \text{ mg L}^{-1}$  اورانیم، در دمای  $25^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با ۳ دسته استخراج‌گر غیرآلی اسیدی، خنثی و قلیایی قرار گرفت. استخراج‌گرهای اسیدی دارای غلظت  $4 \text{ mol L}^{-1}$  و استخراج‌گرهای خنثی و قلیایی دارای غلظت  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  بودند. برای بهبود درصد استخراج مجدد اورانیم از فاز آلی، استخراج تا چهار مرحله با استفاده از استخراج‌گر تازه تهیه شده انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که برای اکثر استخراج‌گرها افزایش تعداد مرحله‌ها و استفاده از استخراج‌گر تازه تهیه شده در هر مرحله تأثیر زیادی بر استخراج مجدد اورانیم ندارد و استخراج مجدد اورانیم عمدتاً در مرحله‌ی اول اتفاق می‌افتد. با وجود این افزایش تعداد مرحله‌ها و استفاده از استخراج‌گر تازه تهیه شده بر استخراج مجدد توسط  $\text{HNO}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  تأثیر مثبت داشت و درصد استخراج مجدد به ترتیب از مرحله‌ی اول به دوم و از مرحله‌ی اول به چهارم افزایش یافت. براساس این آزمایش‌ها،  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  با غلظت  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  بهترین عملکرد را در بین استخراج‌گرهای غیرآلی داشت و در مرحله‌ی اول دارای ۹۹/۹٪ استخراج مجدد اورانیم بود. هم‌چنین براساس شواهد تجربی به دست آمده در استخراج مجدد اورانیم با سولفوریک، پرکلریک و نیتریک اسید با غلظت  $4 \text{ mol L}^{-1}$ ، ذرات رسوب قرمز رنگی در مرز فازهای آلی و آبی ایجاد می‌شود که به نظر می‌رسد به دلیل تخریب آل‌امین ۳۳۶ باشد؛ البته اثبات این موضوع نیاز به شواهد تجربی بیش‌تری دارد.

۱۲.۳ اثر دما بر استخراج معکوس اورانیم از فاز آلی نتایج بررسی اثر تغییرات دما ( $20^\circ\text{C}$  تا  $60^\circ\text{C}$ ) بر استخراج معکوس اورانیم از فاز آلی باردار توسط ۱۳ استخراج‌گر غیرآلی مختلف در جدول ۵ درج شده است. مشاهده شد که افزایش

طبق رابطه‌ی وانت‌هوف<sup>۱</sup>، تغییرات لگاریتم ضریب توزیع برحسب عکس دما به صورت خطی است که از شیب آن تغییرات انتالپی به دست می‌آید (معادله‌ی ۱۸). هم‌چنین با استفاده از لگاریتم ثابت تعادل ظاهری واکنش استخراج، تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتروپی به شکل زیر محاسبه می‌شوند [۲۷]:

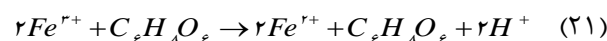
$$\text{Log } D = -\frac{\Delta H}{2.303 RT} + C \quad (18)$$

$$\Delta G = -2.303 RT \text{ Log } K_{ex} \quad (19)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (20)$$

با استفاده از معادله‌های (۱۸) تا (۲۰)، پارامترهای ترمودینامیکی برای آل‌امین ۳۳۶ با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ،  $\Delta H = -11308 \text{ kJ mol}^{-1}$ ،  $\Delta G = -33797 \text{ kJ mol}^{-1}$ ،  $\Delta S = +75428 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  به دست آمد. بنابراین، واکنش استخراج اورانیم با آل‌امین ۳۳۶ گرمازا بوده و درصد استخراج با افزایش دما کاهش می‌یابد. هم‌چنین منفی بودن  $\Delta G$  نشان‌دهنده‌ی ماهیت خودبه‌خودی بودن واکنش استخراج است [۲۸].

۱۱.۳ استخراج اورانیم از محلول فروشویی در شرایط بهینه داده‌های آزمایش‌های استخراج اورانیم از محلول فروشویی با استفاده از آل‌امین ۳۳۶ با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  در جدول ۳ درج شده است. یافته‌ها نشان داد که آل‌امین ۳۳۶ علاوه بر استخراج  $241.55 \text{ mg L}^{-1}$  اورانیم، آهن را نیز به مقدار  $167.268 \text{ mg L}^{-1}$  استخراج می‌کند که مقدار قابل توجهی است. بررسی‌ها نیز نشان داده است که یون آهن (III) در استخراج اورانیم با آل‌امین ۳۳۶ مزاحمت ایجاد می‌کند [۲۹]. با وجود این، آهن (II) نسبت به آهن (III) بسیار کم‌تر استخراج می‌شود [۳۰]. بر این اساس امکان حذف مزاحمت یون آهن (III) با بهره‌گیری از واکنش‌های ثانوی یعنی اکسایش و کاهش بررسی شد. برای این منظور آزمایش‌های استخراج اورانیم از محلول فروشویی با استفاده از آل‌امین ۳۳۶ با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  در حضور  $2 \text{ g L}^{-1}$  آسکوربیک اسید به عنوان عامل کاهنده انجام شد. آسکوربیک اسید طبق واکنش زیر آهن (III) را به آهن (II) می‌کاهد [۳۱]:





دما تأثیر زیادی بر درصد استخراج مجدد اورانیم ندارد. تغییرات آنتالپی واکنش استخراج معکوس اورانیم با استفاده از معادله‌ی (۱۸) به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن واکنش استخراج مجدد اورانیم توسط تمامی استخراج‌گرهای غیرآلی به جز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  است.

جدول ۳. استخراج عناصر از محلول فروشویی توسط آمین ۳۳۶ با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  در حضور و در نبود آسکوربیک اسید

درصد استخراج در			درصد استخراج در			درصد استخراج در		
عنصر	بدون آسکوربیک اسید	با آسکوربیک اسید	عنصر	بدون آسکوربیک اسید	با آسکوربیک اسید	عنصر	بدون آسکوربیک اسید	با آسکوربیک اسید
Cr	۵۰.۵	۵۰.۵	P	۰	۰	Zn	۱۲.۹۵	۱۲.۹۵
Co	۱۲.۴۱	۱۲.۴۱	Zn	۱۹.۲۵	۱۹.۲۵	Ni	۱.۱۳	۱.۱۳
Ca	۱.۲۰	۱.۲۰	Ni	۱۶.۱۲	۱۶.۱۲	U	۵۶.۹۸	۵۶.۹۸
Th	۵۷.۴۳	۵۷.۴۳	U	۹۶.۵۱	۹۶.۵۱	Mn	۱.۳۶	۱.۳۶
Al	۱.۱۹	۱.۱۹	Mn	۰	۰			

جدول ۴. اثر افزایش تعداد مرحله‌های استخراج معکوس اورانیم با استفاده از استخراج‌گرهای غیرآلی اسیدی، خنثی و قلیایی

استخراج‌گر	مرحله و درصد بازیابی			
	اول	دوم	سوم	چهارم
$\text{HNO}_3$ ۴M	۷۸.۱۵	۹۲.۰۲	۹۴.۵۲	۹۴.۸۸
$\text{HClO}_4$ ۴M	۷۹.۵۹	۸۰.۹۹	۸۱.۰۷	۸۱.۸۶
$\text{H}_2\text{PO}_4$ ۴M	۶۲.۹۵	۶۷.۸۴	۶۸.۲۶	۶۸.۴۳
$\text{H}_2\text{SO}_4$ ۴M	۶۴.۷۹	۶۵.۷۰۵	۶۵.۹۳	۶۶.۰۶
$\text{HCl}$ ۴M	۰.۳۳	۰.۶۸	۰.۹۵	۱.۱
$\text{NH}_4\text{Cl}$ ۰.۵M	۸۷.۹۸	۹۸.۶۵	۱۰۰	۱۰۰
$\text{NaNO}_3$ ۰.۵M	۷۵.۸۳	۸۰.۲۴	۸۰.۴۸	۸۰.۵۹
$\text{NaCl}$ ۰.۵M	۶۹.۵۱	۷۸.۳۴	۷۹.۱۶	۷۹.۴۷
$\text{NaF}$ ۰.۵M	۵۸.۲۹	۶۰.۰۸	۶۰.۱۱	۶۰.۱۳
$\text{H}_2\text{O}$	۰.۲۳۸	۲۰.۷۷	۷۰.۶۴	۸۵.۹۴
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ۰.۵M	۹۹.۸۷	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
$\text{NaHCO}_3$ ۰.۵M	۸۰.۱۹	۸۱.۴۸	۸۱.۵۱	۸۱.۵۳
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ۰.۵M	۶۶.۰۳	۶۶.۹۰	۶۶.۹۱	۶۶.۹۲

جدول ۵. اثر تغییرات دما بر استخراج مجدد اورانیم با استفاده از استخراج‌گرهای غیرآلی اسیدی، خنثی و قلیایی

$\Delta H$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	دما و درصد بازیابی					استخراج‌گر
	$60^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$	
۵.۵۵۵	۸۲.۱۶	۸۱.۲۳	۸۰.۲۱	۷۹.۱۰	۷۷.۸۳	$\text{HNO}_3$ ۴M
۷.۴۱۳	۸۵.۰۱	۸۳.۹۱	۸۲.۶۹	۸۱.۳۳	۷۹.۷۳	$\text{HClO}_4$ ۴M
۱.۰۴۲	۶۱.۷۴	۶۱.۴۹	۶۱.۲۰	۶۰.۸۷	۶۰.۵۶	$\text{H}_2\text{PO}_4$ ۴M
۷.۰۹۸	۷۲.۸۰	۷۱.۲۱	۶۹.۴۷	۶۷.۴۹	۶۵.۳۶	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ۴M
۱۶.۵۳۱	۰.۶۹	۰.۵۴	۰.۴۶	۰.۳۸	۰.۳۰	$\text{HCl}$ ۴M
۱۹.۸۳۷	۹۴.۹۸	۹۳.۸۱	۹۲.۲۴	۹۰.۲۶	۸۷.۶۶	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ۰.۵M
۵.۵۵۶	۸۰.۰۴	۷۹.۰۴	۷۷.۹۱	۷۶.۶۲	۷۵.۲۹	$\text{NaNO}_3$ ۰.۵M
۲.۴۷۸	۷۲.۰۷	۷۱.۵۱	۷۰.۹۲	۷۰.۳۱	۶۹.۵۶	$\text{NaCl}$ ۰.۵M
۱۵.۳۶۷	۷۳.۰۴	۶۹.۵۱	۶۵.۴۵	۶۰.۹۶	۵۵.۹۳	$\text{NaF}$ ۰.۵M
۸۲.۷۲۴	۶.۲۳	۲.۵۳	۰.۹۷	۰.۳۴	۰.۱۱	$\text{H}_2\text{O}$
۵۵.۶۶۲	۹۹.۹۵	۹۹.۹۰	۹۹.۸۵	۹۹.۶۴	۹۹.۲۴	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ۰.۵M
۱.۱۵۰	۸۰.۹۵	۸۰.۷۵	۸۰.۵۷	۸۰.۳۳	۸۰.۰۸	$\text{NaHCO}_3$ ۰.۵M
-۰.۶۸۶	۶۵.۷۳	۶۵.۸۸	۶۶.۰۷	۶۶.۲۷	۶۶.۴۶	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ۰.۵M

## ۴. نتیجه‌گیری

ابتدا عناصر موجود در محلول فروشویی اورانیم سنگ معدن گچین بندرعباس با استفاده از تکنیک‌های فلئوئورسانی پرتو ایکس (XRF) و پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP) مورد شناسایی کمی و کیفی قرار گرفت و سپس به روش عیارسنجی، غلظت سولفوریک اسید محلول فروشویی،  $0.109 \text{ mol L}^{-1}$  به دست آمد و مشخص شد که در این غلظت گونه‌ی  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  گونه‌ی غالب اورانیم در محیط سولفوریک اسید است.

خلوص آلومین  $336$ ، با استفاده از عیارسنجی در محیط همگن آلی-آبی بیش از  $96.5\%$  تعیین شد. تولید گونه‌ی مطلوب آلومین  $336$  در محیط سولفاتی بررسی و مشخص شد که آلومین  $336$  در تماس با سولفوریک اسید  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  به گونه‌ی  $(\text{R}_2\text{NH})_2\text{SO}_4$  تبدیل می‌شود.

استخراج اورانیم از محلول ساختگی سولفاتی با استفاده از آلومین  $336$  دقیق شده در کروزن بررسی شد. اثر مدت زمان تماس بین فازها، غلظت سولفوریک اسید، غلظت استخراج‌گر، غلظت اورانیم، نسبت فاز آلی به آبی و دما مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که استخراج اورانیم دارای سینتیک سریع بوده و در مدت  $10$  دقیقه کامل می‌شود. غلظت سولفوریک اسید اثر زیادی بر استخراج اورانیم دارد و درصد استخراج با افزایش غلظت سولفوریک اسید تا  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$  افزایش و سپس با افزایش غلظت سولفوریک اسید به دلیل تولید گونه‌ی  $\text{R}_2\text{NHHSO}_4$  در فاز آلی کاهش می‌یابد. درصد استخراج با افزایش غلظت استخراج‌گر و نسبت فاز آلی به آبی افزایش و با افزایش غلظت اورانیم فاز خوراک کاهش می‌یابد. برای محیط سولفوریک اسید  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ ، لگاریتم ثابت تعادل ظاهری واکنش استخراج  $5.92$  محاسبه شد. در غلظت سولفوریک اسید  $0.15 \text{ mol L}^{-1}$ ، دمای  $25^\circ\text{C}$ ، غلظت استخراج‌گر  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  و نسبت فاز آلی  $1:1$ ،  $99.72\%$  اورانیم استخراج شد. اثر تغییرات دما بر استخراج بررسی شد و پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از معادله‌ی وانت‌هوف به دست آمد. نتایج نشان داد که واکنش استخراج گرمازا و خودبه‌خودی است. پس از مشخص شدن شرایط بهینه‌ی استخراج اورانیم از محلول ساختگی، استخراج از محلول

فروشویی در حضور و در نبود آسکوربیک اسید به عنوان عامل کاهنده انجام شد و حذف آهن مورد بررسی قرار گرفت. استخراج معکوس اورانیم از فاز آلی با استفاده از نمک‌ها و اسیدهای مختلف در  $4$  مرحله انجام شد و یافته‌ها نشان داد که برای اکثر استخراج‌گرهای غیرآلی افزایش مرحله‌ها و استفاده از استخراج‌گرهای غیرآلی تازه تهیه شده در هر مرحله تأثیر زیادی بر استخراج مجدد ندارد و استخراج مجدد اورانیم عمدتاً در مرحله‌ی اول اتفاق می‌افتد. با استفاده از  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  با غلظت  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ،  $99.87\%$  اورانیم در یک مرحله بازیابی شد. اثر تغییرات دما ( $20$  تا  $60^\circ\text{C}$ ) بر استخراج معکوس اورانیم از فاز آلی بررسی شد و تغییرات آنتالپی واکنش استخراج معکوس با عامل‌های شیمیایی گوناگون به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که واکنش استخراج معکوس توسط تمامی استخراج‌گرهای غیرآلی به جز  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  گرماگیر است.

## مراجع

- M.E. Nasab, *Fuel*, **116**, 595-600 (2014).
- A. Gharib, *Uranium refining technology in Iran*, AEOI, (2001).
- V. Opratko, Purification of yellow cake, *U.S. Patent*, **3**, 174, 821 (1965).
- J.R. Kumar, J.S. Kim, J.Y. Lee, H.S. Yoon, *Sep. Pur. Rev.*, **40**, 77-125 (2011).
- K.B. Brown, C.F. Coleman, D.J. Crouse, J.O. Denis, J.G. Moore, *A Preliminary Report*. (1954), Oak Ridge National Lab., Tenn.
- F. Moore, Long-Chain Amines, *Anal. Chem.*, **29**, 1660-1662 (1957).
- K. Južnič, Š. Fedina, *Micro. Acta*, **62**, 39-44 (1974).
- S.J. Lyle, M. Tamizi, *Hydrometallurgy*, **11**, 1-11 (1983).
- J.R. Kumar, J.S. Kim, J.Y. Lee, H.S. Yoon, *J. rad. Nucl. chem.*, **285**, 301-308 (2010).
- K. Nazari, R. Mahmoudi, *J. Nucl. Sci. Tech*, **36**, 19-26 (2006).
- C. Yu, S. Guoxin, Z. Zhenwei, H. Yufen, S. Sixiu, *J. Rad. Nucl. Chem.*, **272**, 199-201 (2007).
- J.L. Lapka, A. Paulenova, M.Y. Alyapyshev, V.A. Babain, R.S. Herbst, J.D. Law, *Rad. Acta Inter. J. Chem. Asp. Nucl. Sci. Tech*, **97**, 291-296 (2009).
- J.S. Kim, H.S. Han, S.J. Kim, S.D. Kim, J.Y. Lee, C. Han, J.R. Kumar, *J. Radi. and Nucl. Chem.*, **307**, 843-854 (2016).
- C.J. Kim, J.R. Kumar, J.S. Kim, J.Y. Lee, H.S. Yoon, *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**, 1254-1264 (2012).
- C. Morais, L.A. Gomiero, W.S. Filho, H. Rangel, *Min. engin.*, **18**, 1331-1333 (2005).
- J. Rydberg, *revised and expanded*. (2004): CRC Press.
- F. Hurst, D. Crouse, *Oak Ridge National Lab., Tenn.*, (1961).
- V. Pandey, A. Chakraborty, N. Maity, *Preparation of nuclear grade uranium oxide from Jaduguda leach liquor*, (1991).
- D.J. Crouse, K. Brown, Amine extraction processes for uranium recovery from sulfate liquors., *Oak Ridge National Laboratory*, **1** (1956).
- D.J. Crouse, K. Brown, *Oak Ridge National Lab., Tenn.*, Vol. I, (1955).
- G. Ramadevi, T. Sreenivas, A.S. Navale, N.P.H. Padmanabhan, *J. Rad. Nucl. Chem*, **294**, 13-18 (2012).
- N. Perdur, G.B. Nellikalaya, C.K. Gopalakrishnayya, *Viet. J. Chem*, **53**, 151-155 (2015).
- C. Boirie, *Extraction des sulfates par les amines à longues chaînes*, (1960).
- G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution aqueuse: et caractérisation des ions*, (1983), Masson.
- C.H. Brubaker Jr, Textbook errors: XIII, *J. Chem. Educ.*, **34**, 325-375 (1957).
- N. Yakubu, A. Dudeney, *Hydrometallurgy*, **18**, 93-104 (1987).
- R. Torkaman, M.A. Moosavian, M. Torab-Mostaedi, J. Safdari, *Hydrometallurgy*, **137**, 101-107 (2013).
- M.M. Ali, M.H. Taha, H.M. Killa, S.A. El Wanees, M.M. El-Maadawy, *J. Rad. Nucl. Chem*, **300**, 963-967 (2014).
- J.E. Quinn, D. Wilkins, K.H. Soldenhoff, *Hydrometallurgy*, **134**, 74-79 (2013).
- S.I. El Dessouky, Y.A. El-Nadi, I.M. Ahmed, E.A. Saad, J.A. Daoud, *Chem. Eng. Pro: Process Intensification*, **47**, 177-183 (2008).
- A. Elmagirbi, H. Sulistyarti, A. Atikah, *J. Pur. App. Chem. Res.*, **1**, 11-17 (2012).

## COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



## استناد به این مقاله

فاضل ضحاک‌فر، رضا داورخواه، امیر چرخ‌چی، میثم تراب‌مستعدی (۱۳۹۸)، استخراج اورانیم از محلول فروشویی سنگ معدن گچین بندرعباس با استفاده از حلال آلی آلومین

۳۳۶، ۸۸، ۱۱۷-۱۲۷

DOI: 10.24200/nst.2019.1005

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1005.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1005.html)