

بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره‌های تولیدشده در رآکتور تولید UF_6

کازم فاطمی*، محمدتقی نژادکرد، مسعود حبیبی‌زارع

شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۹۵۷، اصفهان - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۱۱/۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۲/۴

چکیده: این مقاله برای بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره، سه عملیات ساده شامل عملیات گرمایی در دمای پایین، عملیات فروشویی در دمای محیط و سپس رسوب‌گیری اورانیم به روش‌های متعارف و هم‌چنین به روش تلفیقی در دمای محیط را پیشنهاد و نقش کلی هر یک از این عملیات، بر خلوص محصول‌های تولیدشده را مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد. در عملیات گرمایی، ترکیب اورانیم‌های چهار ظرفیتی نامحلول در ساختار سرباره، به ترکیب‌های اورانیمی انحلال‌پذیر، اکسید شد. سپس با عملیات فروشویی و با استفاده از محلول نیتریک اسید رقیق، محلول آمونیم بی‌کربنات و متانول، جداسازی اورانیم از فاز جامد اشباع انجام شد. اورانیم فروشسته شده در حضور یون‌های فلور به شکل ترکیب‌های ADU و AUC با خلوص و بازده بالا رسوب داده شد و U_3O_8 خالص با مقدار فلور در حد مجاز در قرص سوخت هسته‌ای مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های تجزیه‌ی U_3O_8 نشان داد عنصرهایی که فرایند غنی‌سازی اورانیم و عملکرد سوخت را تحت تأثیر قرار می‌دهند، به زیر حد مجاز کاهش می‌یابند.

کلیدواژه‌ها: بازیابی، خالص‌سازی، اورانیم، رآکتور تولید UF_6

Recovery and purification of uranium from slags produced in UF_6 production reactor

K. Fatemi*, M.T. Nezhadkord, M. Habibi Zare

Nuclear Reactors Fuel Co, AEOI, P.O.Box: 81465-1957, Isfahan - Iran

Abstract: In this paper, for recovery and purification of uranium from the slag, three simple operations, including heat treatment at low temperature, leaching operations at the ambient temperature, and uranium sedimentation in conventional methods, as well as the combined sedimentation method at the ambient temperature were proposed. The overall role for each of these operations has been studied on the purity of the manufactured products. During the heat treatment, the combination of the insoluble U^{4+} in the slag structure was oxidized to soluble uranium compounds. Then, with the leaching process and using a dilute nitric acid solution, ammonium bicarbonate solution and methanol, the separation of uranium from the saturated solid phase was performed. The leached uranium in the presence of the fluorine ions in the form of AUC(ammonium uranyl carbonate), ADU(ammonium diuranate) was precipitated with high purity and high efficiency, and a very pure U_3O_8 containing fluorine concentrations of less than the permitted limit in the nuclear fuel pellet was used. The results of the analysis of the U_3O_8 shows that the elements that affect the uranium enrichment process and the fuel performance is decreased under the permitted limit.

Keywords: Recovery, Purification, Uranium, UF_6 production reactor

۱. مقدمه

دمای بالا، مقدار زیاد اسید، تعداد مرحله‌های متعدد و اعمال فرایند تخلیص هستند. تجهیزهای فرایندی هزینه‌بر، وجود پدیدار خوردگی ناشی از مورد‌های استفاده از گاز F_2 و اکسیژن، تولید حجم زیاد پساب آلوده به مواد پرتوزا و تولید HF با غلظت کم و آنیون‌های سولفات و نترات زیاد، پاره‌ای از مشکلات این روش‌ها هستند [۴-۹]. مسأله‌ی دیگری که در مورد سرباره‌ها مطرح می‌شود، مقدار فعالیت هسته‌ای آن‌ها است که در صورت بالا بودن تابش ممکن است استفاده از روش‌های تر را با مشکل مواجه سازد.

در مقاله‌ی حاضر برای بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره‌های حاوی فلور و ناخالصی‌های متعدد با غلظت بالا، بدون استفاده از فرایند استخراج با حلال، یک روش انتخابی، ساده و مؤثر شامل عملیات گرمایی (با اکسیژن هوا)، فروشویی و رسوب‌گیری پیشنهاد شده است. بررسی‌ها نشان داد که چنین روشی در منبع‌های علمی ارایه نشده است. محصول (U_2O_8) تولیدشده با این روش به دلیل خلوص بالا در تجزیه‌ی ناخالصی‌های همراه اورانیم برای یکسان‌سازی بافت استانداردهای مورد استفاده برای درجه‌بندی دستگاه با بافت نمونه‌ی تحت تجزیه^۴ مورد استفاده قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

سرباره‌ی مورد بررسی، پسماند جامدی است که در فرایندهای تبدیل اورانیم به UF_6 حاصل می‌شود. در این بررسی از آمونیم بی‌کربنات، آمونیاک ۲۵٪ و متانول با خلوص آزمایشگاهی و ظروف پلی‌اتیلنی، بوته‌ی چینی و کوره‌ی معمولی استفاده شده است. در تمامی مرحله‌های آزمایش به منظور تجزیه و تحلیل ساختار فیزیکی- شیمیایی سرباره و کلیه‌ی نمونه‌های مایع، جامد و محصول‌های نهایی از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، فلورسانسی پرتو ایکس (XRF)، پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP)، و الکتروود یون‌گزین (ISE)، دستگاه پیروهدرولیز و عیارسنجی وانادومتری استفاده شده است.

۱۰۲ عملیات گرمایی

ابتدا ۲ kg از نمونه‌ی معرف سرباره به صورت پودر درآمده و همگن شد، سپس مقداری از آن به یک بوته‌ی چینی در

اورانیم هگزافلورید آخرین محصول خالص فرایندهای تبدیل اورانیم است. در فرایندهای تبدیل اورانیم، سه روش صنعتی برای تولید اورانیم هگزافلورید خالص از کنسانتره‌ی اورانیم متداول است. در این روش‌ها ابتدا کنسانتره‌ی اورانیم خالص‌سازی و از آن اورانیم دی‌اکسید خالص تهیه می‌شود. اورانیم دی‌اکسید خالص با عمل هیدروفلوراسیون به اورانیم تترافلورید و با عمل فلوراسیون به اورانیم هگزافلورید تبدیل می‌شود [۱]. سرباره^۱، پسماند حاصل از این فرایندها است که از واکنش میان گاز F_2 با ناخالصی‌های موجود در محصول UF_6 در رآکتور تولید گاز UF_6 به همراه معمولاً مقداری UF_4 واکنش نداده تولید و در آن رآکتور تجمع می‌یابد. همان‌طور که در مرجع [۲] ذکر شده است، ۱٪ اورانیم خوراک به سرباره تبدیل می‌شود، که استخراج اورانیم آن از نظر محیط زیست و اقتصاد انرژی حایز اهمیت است. در فرایند کاهش اورانیم موجود در UF_6 به اورانیم فلزی توسط کلسیم و منیزیم، نوع دیگری از سرباره تولید می‌شود که حاوی مقداری اورانیم و ۰.۷٪ از لانتانیدها است. ارزش توده‌ی اورانیم گیرافتاده در توالی لایه‌ی اتم‌ها و رادیکال‌های تشکیل‌دهنده‌ی این نوع سرباره‌ی کوره^۲ نیز معمولاً به آسانی در دسترس حلال‌ها قرار نمی‌گیرد [۳]. در منبع‌های علمی، برای بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره، روش شیمی تر^۳ (پیوسته) یعنی انحلال گرمایی کامل سرباره در حضور و عدم حضور ترکیب‌های آلومینیم و اکسند در محیط اسید قوی، رسوب‌گیری اورانیم و در نهایت برای خالص‌سازی محصول میانی روش استخراج با حلال پیشنهاد می‌شود [۱، ۳]. برای بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره، اطلاعات و روش‌ها محدود است. منبع‌ها و روش‌های موجود بیش‌تر برای بازیابی اورانیم از ته‌مانده‌های UF_6 با ناخالصی کم، که از نظر مقدار اورانیم شباهت به ساختار سرباره دارد قابل استفاده است. این روش‌ها معمولاً به روش‌های تر و روش‌های خشک (با استفاده از اکسند‌های جامد از گروه سیلیسیم، بور، فسفر، ژرمانیم، آرسنیک، تالیوم، آنتیموان، قلع، تیتانیوم و ...) تقسیم می‌شوند که نیازمند استفاده از ترکیب‌های آلومینیم،

1. Slag
2. Furnace slag
3. Allied method

محیط و تحت شرایط همزدن با دور آهسته در حضور EDTA پایه اسیدی و بدون حضور آن انجام شد. رسوب‌های ADU و AUC که توسط محلول‌های آمونیاک و کربنات تولید شدند به ترتیب با این محلول‌ها شسته شدند. در عملیات رسوب‌گیری اورانیم به شکل ADU قسمت اعظم محلول‌های روی این رسوب پس از ته‌نشین شدن سریز شد که پس از بهم‌زدن آن‌ها دوغابی از آن به دست آمد. در ادامه برای تشکیل رسوب AUC از این دوغاب، طبق مرجع [۱۰] به روش ترکیبی، محلول آمونیم کربنات ۴۰٪ در مدت نیم ساعت به دوغاب قلیایی در حال هم‌زده شدن اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه عملیات هم‌زدن ادامه یافت تا سیستم کاملاً همگنی برای تبدیل شدن تمام ذره‌های ADU به AUC به وجود آمد. پس از گذشت ۳ ساعت، محلول توسط کاغذ صافی از رسوب‌های AUC تولید شده، جداسازی و با محلول‌های آمونیم کربنات شسته شد. سپس رسوب‌های ADU و AUC تولیدشده به مدت ۳ ساعت در دماهای ۷۵۰°C برای رسوب ADU و ۷۰۰°C برای رسوب AUC در کوره، تکلیر و U_3O_8 تولید شد.

۳. نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌های شیمیایی سرباره معمولاً تابع شرایط مطلوب و نامطلوب فرایندهای مختلف تبدیل اورانیم است. ارزش اورانیم موجود در سرباره به میزان تراکم آن بستگی دارد، از این‌رو جزء منبع‌های ثانویه اورانیم محسوب می‌شود. معمولاً این محصول از ناحیه‌ی دخترهای اورانیم حاوی فعالیت پرتوزایی بالایی است. مشخصه‌های شیمیایی نمونه‌ی معرف سرباره که در این مقاله بررسی‌شده در جدول ۱ درج شده است. درصد زیاد عنصرهای Fe، Cu، Ni و Zn در نمونه نشان‌دهنده رخداد پدیدار خوردگی است. مطالعه‌ی ساختاری نمونه‌ی معرف با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس بیان‌گر آن است که این سرباره‌ها حاوی بیش‌ترین ترکیب $UF_4 \cdot 2H_2O$ و مقداری U_3O_8 است (شکل ۱). وجود اورانیم تترافلورید بدون آب نشان‌دهنده‌ی آن است که بخشی از اورانیم تترافلورید با گاز F_2 وارد واکنش نشده است. وجود ترکیب U_3O_8 در ساختار این نمونه به این خاطر است که بخشی از اورانیم تترافلورید در اثر بالا رفتن دما در رآکتور تولید UF_6 به این اکسید تبدیل شده است.

دماهای ثابت (۳۲۵، ۴۰۰ و ۵۰۰°C) و در شرایط بستر ثابت در یک کوره‌ی معمولی تحت عملیات گرمایی قرار گرفت. در مقاطعی از زمان گرمادهی، بوته‌ی حاوی نمونه از کوره خارج و پس از همگن‌شدن، مقداری از آن برای تعیین درصد تغییرات مؤلفه‌های ساختاری محصول از جمله درصد ظرفیت‌های اورانیم و فلور باقی‌مانده برداشته شده و بوته مجدداً در کوره قرار داده شد. این عمل تا اکسایش کامل اورانیم چهار ظرفیتی ادامه یافت و زمان بهینه از روی آن تعیین شد.

۲.۲ عملیات فروشویی

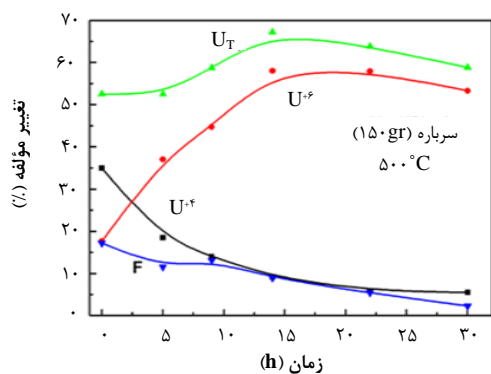
پس از پایان یافتن عملیات گرمایی، مقدار مشخصی از نمونه به یک ظرف پلی‌اتیلنی منتقل و از محلول نیتریک اسید رقیق (برای به حداقل رساندن میزان انحلال ناخالصی‌ها)، محلول آمونیم بی‌کربنات (به ازای ۱g اورانیم ۱/۲g آمونیم بی‌کربنات) و متانول خالص برای انحلال اورانیم با نسبت‌های مایع به جامد ۳۷/۵ (L/S) و ۴۰ استفاده شد. پس از پایان عملیات فروشویی، محلول حاصل توسط کاغذ صافی واتمن نوار آبی ۴۲ از مواد نامحلول جداسازی شد. وزن باقی‌مانده‌ی روی صافی پس از شستشو و خشک‌شدن تعیین و درصد مواد نامحلول، اورانیم و عناصر باقی‌مانده در آن نیز با تکنیک فلورئورسانی پرتو ایکس (XRF) تعیین شد.

۳.۲ عملیات رسوب‌گیری اورانیم و تکلیر رسوب‌های اورانیم

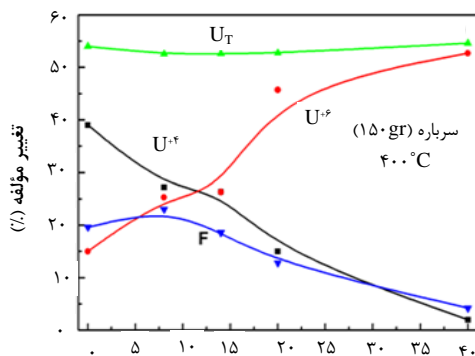
پس از این که محلول‌های کاملاً شفاف از اورانیم در عملیات فروشویی به دست آمد، غلظت اورانیم و ناخالصی‌ها در آن‌ها تعیین و به ازای ۱g از کل مجموع ناخالصی‌ها (به جز مقدار فلور) ۸ گرم از EDTA به محلول‌های رسوب‌دهنده‌ی اورانیم اضافه شد (در این عملیات به علت خلوص این محلول‌ها مقدار بسیار کمی از EDTA استفاده شده است). برای رسوب‌گیری اورانیم به شکل آمونیم دی‌اورانات (ADU) در حضور یون‌های فلور، محلول آمونیاک ۲۵٪ به محلول‌های فروشویی اسیدی و متانول تا pH برابر با ۱۰ اضافه شد و برای تشکیل رسوب آمونیم اورانیل کربنات (AUC) محلول آمونیم کربنات ۴۰٪ به این محلول‌های فروشویی تا رسیدن به pH ۸، به مدت نیم ساعت اضافه شد. زمان ماند برای تشکیل رسوب‌های AUC کافی ۳ ساعت در نظر گرفته شد. این عمل تماماً در دمای

جدول ۱. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی نمونه‌ی معرف سرباره در قبل از

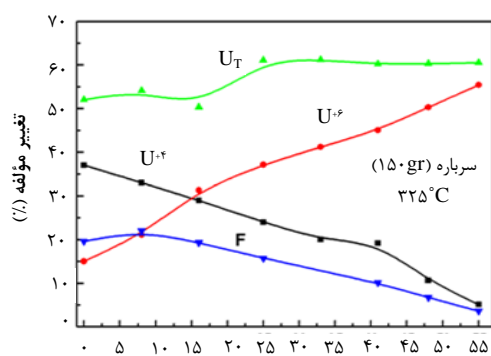
عملیات گرمایی			
عنصر	مقدار (%)	عنصر	مقدار (%)
U _{کل}	۵۱٫۴۵	Pb	۰٫۰۳
U(IV)	۳۵٫۸	Sr	۰٫۰۹
U(VI)	۱۵٫۶	Cr	۰٫۲۶
F	۲۹٫۳	Mo	۰٫۰۱
Na	۰٫۸	Nb	۰٫۰۳۷
Mg	۰٫۲	Th	۰٫۰۵
Al	۰٫۴	Ti	۰٫۱۹
Ca	۰٫۸	W	۰٫۰۰۲
Fe	۴	Zr	۰٫۱۱
Ni	۶٫۳	Ba	۰٫۱۱
Cu	۲٫۸	Si	۰٫۱
Zn	۱٫۳۳	S	---
Mn	۰٫۱۹		



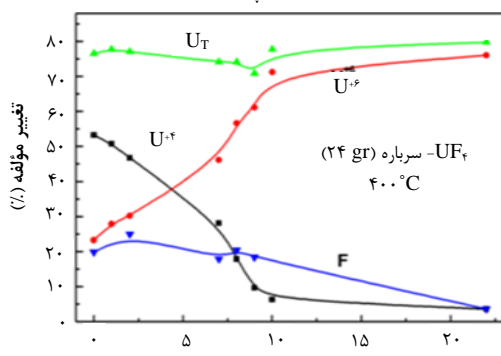
(الف)



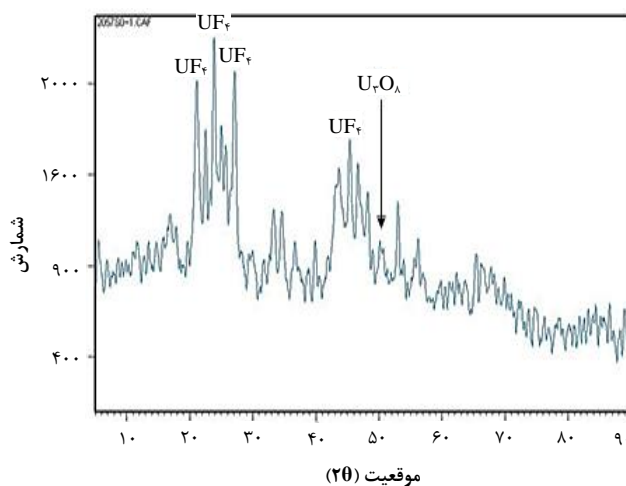
(ب)



(پ)



(ت)



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی معرف سرباره در قبل از عملیات گرمادهی.

۱.۳ عملیات گرمایی و تأثیر آن بر مؤلفه‌های ساختاری نمونه

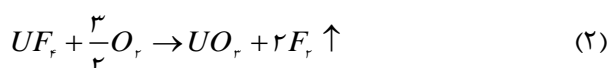
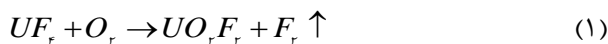
شکل ۲ روند منحنی‌ها، اثر عملیات گرمایی با روندهای دمایی مختلف بر روی نمونه‌ی معرف سرباره و ته‌ماند UF₆ را در بستر ثابت نشان می‌دهد. از روند تغییرات مؤلفه‌های ساختاری نمونه‌ها که تابع مقدار دما و زمان گرمادهی است، استنباط می‌شود که شیب این تغییرات نسبت به زمان متأثر از مقدار دمای اعمال شده است. همان‌گونه که از مقایسه‌ی روند منحنی‌ها برمی‌آید، هرچه عملیات گرمادهی در دمای بالاتر انجام شود در زمان کم‌تری درصد تغییرات بیش‌تری از مؤلفه‌ها به ویژه در درصد جداسازی فلور از اورانیم اتفاق می‌افتد و این سبب می‌شود درصد اورانیم کل افزایش بیش‌تری نسبت به دماهای پایین‌تر نشان دهد.

شکل ۲. تغییرات مؤلفه‌های ساختاری (الف) سرباره در دمای ۵۰۰°C، (ب) سرباره در دمای ۴۰۰°C، (پ) سرباره در دمای ۳۳۵°C، و (ت) ته‌ماند UF₆ در دمای ۴۰۰°C با زمان گرمادهی در بستر ثابت.

جدول ۲. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی سرباره در بعد از عملیات گرمایی

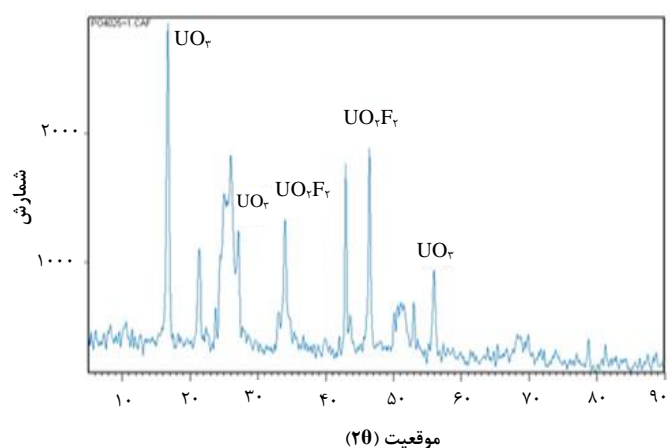
عنصر	مقدار (%) در محلول فروشویی	
	نمونه‌ی ۱	نمونه‌ی ۲
U(IV)	۱,۲	۱,۶
U _۳	۵۵,۷۱	۵۸,۱
F	۱۹,۱۷	---
Na	۰,۵۶	۰,۶۱
Al	۰,۳۷	۰,۳
Mg	۰,۲۸	۰,۳۱
Ca	۰,۸۹	۱,۰۷
Fe	۴,۰۷	۴,۹۶
Cu	۲,۹۹	۳,۶۵
Cr	۰,۱۶	۰,۲
Mn	۰,۱۴	۰,۱۸
Ni	۶,۴۲	۷,۵۸
O	۱,۷۸	---
S	۰,۲۵	---

در عملیات گرمایی چون بخشی از اتم‌های فلور از ساختار سرباره خارج شده و تشکیل ترکیب‌های شناسایی شده‌ی UO_2F_2 و UO_3 می‌دهند، قله‌های نامنظم شکل ۱ به قله‌های منظم شکل ۳ تبدیل می‌شوند و درصد اورانیم کل با روندی ثابت تا دمای $400^\circ C$ در محصول حرارت دیده، افزایش نشان می‌دهد. حال آن‌که در عملیات گرمایی در دمای $500^\circ C$ ، منحنی اورانیم کل، روند کاهشی دارد. این کاهش احتمالاً به دلیل دمای بالا و زمان طولانی عملیات گرمایی یا خاصیت کاتالیزوری بعضی از ناخالصی‌های فلزی موجود در نمونه به دلیل پدیدار تبخیر اورانیم یا خاصیت تبدیل اورانیم در این دما به U_3O_8 است، که در این حالت (تولید U_3O_8) قاعدتاً می‌باید درصد U(IV) در نمونه افزایش نشان دهد که البته چنین نیست و افزایشی مشاهده نمی‌شود یا این که احتمالاً پاره‌ای از ترکیب‌های فلوریدی عنصرها به اکسیدهایشان تبدیل خواهند شد. البته نتیجه‌ی یک بررسی در مقیاس نیمه‌صنعتی نشان‌دهنده‌ی تبخیر اورانیم به صورت ترکیب UF_6 در دمای $600^\circ C$ در حضور کاتالیزور پلاتین است [۱۱]. واکنش‌های پیش‌بینی شده چنین‌اند.



نتیجه‌ها حاکی از آن است که در بستر ثابت، اورانیم چهار ظرفیتی نمونه‌ها به اورانیم انحلال‌پذیر اکسید می‌شوند. این عمل می‌تواند تا اکسیدشدن تقریباً تمامی اورانیم چهار ظرفیتی ادامه یابد. در حالت آرمانی به‌ویژه زمانی که نمونه‌ی مورد بررسی حاوی ناخالصی کم و یا فاقد ناخالصی باشد، به‌طور نظری منحنی اورانیم شش ظرفیتی با منحنی اورانیم کل در مدت زمان کم‌تری مماس می‌شود و منحنی اورانیم چهار ظرفیتی با شیب بیش‌تری به مقدار حدی تقریباً صفر میل می‌نماید. در این حالت، عملیات گرمایی پایان‌یافته تلقی می‌شود. از عامل‌هایی که زمان عملیات گرمادهی را کوتاه‌تر می‌کند می‌توان به متحرک‌بودن بستر و شرایط مناسب نفوذ اکسیژن در لابه‌لای ذره‌های نمونه اشاره کرد.

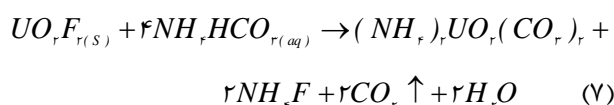
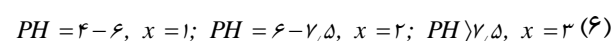
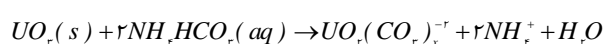
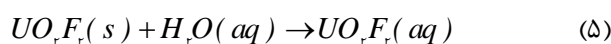
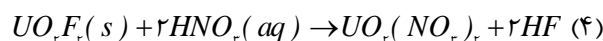
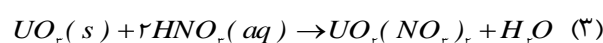
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی سرباره در بعد از عملیات گرمایی در دمای $400^\circ C$ در شکل ۳ و نتیجه‌های تجزیه‌ی هم‌زمان دو نمونه از آن با استفاده از تکنیک فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) در جدول ۲ ارایه شده است. نزدیک بودن نتیجه‌های تجزیه عنصری در جدول ۲ نشان‌دهنده‌ی درستی و دقت نتیجه‌های روش تجزیه است. در شکل‌های ۱ و ۳، قله‌های ناخالصی‌های موجود در نمونه به دلیل پایین‌تر بودن مقدار آن‌ها از حد تشخیص تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و بالا بودن درصد اورانیم، در قبل و در بعد از عملیات گرمایی گزارش نشده است.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی سرباره بعد از عملیات گرمایی در دمای $400^\circ C$.

۲.۲ عملیات فروشویی

بازیابی اورانیم از مواد جامد هسته‌ای در صورتی امکان‌پذیر است که اورانیم آن وارد محلول شود. مطابق مرجع [۲]، برای تخریب کامل مواد جامد اورانیم‌دار با انحلال‌پذیری کم، دمای جوش و اسیدهای قوی توصیه شده است که این باعث افزایش مقدار غلظت ناخالصی‌ها در محلول خواهد شد. در این بررسی از فرایند فروشویی با محلول نیتریک اسید، محلول آمونیم بی‌کربنات و متانول برای انحلال اورانیم و جلوگیری از انحلال ناخالصی‌های با مقدار زیاد در دمای محیط استفاده شده است. در شیمی تجزیه از متانول برای تعیین درصد UO_2F_2 در محصول UF_6 به عنوان ناخالصی مهم UF_6 استفاده می‌شود. به این‌صورت که UF_6 در متانول تحت عمل برگشت^۱ قرار می‌گیرد. در این عملیات UO_2F_2 در متانول حل می‌شود و UF_6 به صورت نامحلول می‌ماند. با جداسازی UF_6 جامد از محلول حاوی UO_2F_2 درصد UO_2F_2 در محصول UF_6 با استفاده از تکنیک طیف-نورسنجی تعیین می‌شود. از این طرح در این مطالعه برای فروشویی UO_2F_2 از ساختار سرباره‌ای حرارت دیده استفاده شده است. سازوکار انحلال UO_2F_2 در متانول احتمالاً به صورت مولکولی خواهد بود. پیش‌بینی می‌شود فرایند فروشویی اورانیم با نیتریک اسید و آب مقطر مطابق رابطه‌های ۳ تا ۵ و با ترکیب بی‌کربنات مطابق رابطه‌های ۶ تا ۷ انجام شود. اما انحلال ترکیب‌های اورانیم در فرایند فروشویی با متانول را شاید بتوان با سازوکار انحلال مولکولی ترکیب UO_2F_2 در محلول توجیه کرد.



نتیجه‌ی تجزیه‌ی کمی و کیفی محلول‌های فروشویی، در جدول ۳ با هدف مقایسه درج شده است. خلوص محلول‌های فروشویی در جدول ۳ که ماهیت فلوریدی دارند نشان می‌دهد که بعد از عملیات گرمایی اکثر ناخالصی‌ها توسط محلول‌های فروشوینده شانس انحلال با غلظت بالا از فاز جامد را نداشته‌اند. ترتیب خلوص محلول‌های فروشویی این است.

نیتریک اسیدی > کربناته > متانولی

و بازده انحلال اورانیم در محلول‌های مختلف نیز به ترتیب زیر گزارش شده است:

(۸۰٪) / متانول > (۹۲٪) / آمونیم بی‌کربنات > (۹۵٪) / نیتریک اسید
تفاوت‌های جزئی در غلظت ناخالصی‌های فروشسته شده و تفاوت در بازده فروشویی اورانیم را می‌توان با ماهیت متفاوت عامل‌های فروشوینده توجیه کرد.

جدول ۳. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی محلول‌های مختلف فروشویی

غلظت ($mg L^{-1}$) در محلول فروشویی			
عنصر	نیتریک اسید رقیق ($L/S = 37,5$)	آمونیم بی‌کربنات ($L/S = 37,5$)	متانول ($L/S = 4$)
U	۱۷۴۲۲	۱۸۸۲۰	۹۷۲۶
F	۴۹۱۰	۳۵۲۵	۳۸۶۰
Na	۸۸	----	۱۱,۹
Al	۲۹,۳	۲۷,۲	<۰,۳۳
Mg	۵,۰۴	۲۰,۸	<۰,۲۹
Ca	۲۴	۳۴,۴	<۰,۵
Fe	۹۳,۴	۷,۶	<۰,۵
Ni	۵۰	----	۰,۸۵
Cu	۲,۹	۲۷	۰,۵۴
Cr	۱۱,۲	۲,۲	۱,۸۸
Mn	۸	۷	۰,۳۷
Pb	۶,۵	۱۹,۳	<۱
Sr	<۱	۰,۷۴	<۰,۵
Zn	<۱	۰,۲۸	<۰,۵
Mo	<۲	۰,۲	<۱
Nb	<۲	۰,۴	----
Th	----	----	<۱
Ti	۱,۲	۵,۴	<۱
W	<۲	۲۱,۶	<۱
Zr	۲,۲	۱,۵	----
Si	۳۸۸	----	----
B	----	----	۰,۸۱

جدول ۴. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی محلول‌های مختلف باطله‌ی عملیات فروشویی سرباره پس از عملیات گرمایی

عنصر	مقدار (%)		
	CH ₃ OH	NH ₄ CO ₃	HNO ₃ (۰/۱۶)
U	----	----	----
F	۱۷٫۷	۲۳٫۶	۳۵٫۴
Na	----	۰٫۴۶	۰٫۱۴
Al	۰٫۴۲	۰٫۴۷	۰٫۷
Mg	۰٫۴۴	۰٫۶۵	۰٫۹۵
Ca	۱٫۱۱	۱٫۰۶	۱٫۴
Fe	۶٫۶۱	۸٫۵	۷٫۸۵
Ni	۱۲٫۱	۱۶٫۶	۲۰٫۹
Cu	۵٫۵۵	۶٫۷	۷٫۲۵
Cr	۰٫۲۳	۰٫۲۳	۰٫۲۹
Mn	۰٫۲۴	۰٫۱۶	۰٫۱۴
O	----	۱۷٫۷	۱۰٫۵
Si	۱۷٫۷	۰٫۰۲	----

مشخصه‌های شیمیایی باطله‌ی نامحلول در عملیات فروشویی، به منظور مقایسه‌ی کارایی عامل‌های فروشوینده در جدول ۴ درج شده است. از داده‌های جدول ۴ چنین استنباط می‌شود که درصد فلور و عنصرها در محلول فروشویی باطله‌ی با متانول کم‌تر از محلول فروشویی باطله‌ی با محلول‌های آمونیم بی‌کربنات و نیتریک اسید است. کاهش درصد F در محلول فروشویی باطله با محلول متانول نسبت به محلول‌های آمونیم بی‌کربنات و نیتریک اسید رقیق را می‌توان به تمایل انحلال بیش‌تر ترکیب UO₂F₂ نمونه‌ی حرارت دیده و L/S بیش‌تر متانول نسبت داد. در شیمی تجزیه از متانول برای تعیین درصد UO₂F₂ به عنوان ناخالصی مهم محصول UF₄ استفاده می‌شود. دلیل این موضوع این است که ترکیب UF₄ در متانول کاملاً نامحلول و UO₂F₂ در آن کاملاً محلول است.

جدول ۵. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی U₃O₈‌های تهیه‌شده از رسوب AUC تولیدشده از محلول فروشویی اسیدی (با تکنیک ICP)

عنصرها (% یا mg kg ⁻¹)	رسوب AUC (تولید شده به روش متعارف)		رسوب ADU (تولید شده به روش متعارف)	
	با EDTA	بدون EDTA	با EDTA	بدون EDTA
U(IV)	۲۷/۲	۲۶/۸	۲۷/۳	۲۷/۶
U ₃	۸۴/۴	۸۴/۰	۸۴/۶۶	۸۴/۶
Na	-	۱۸۲/۴	۱۲	۴۷
Al	<۵	۶۷/۱۱	۱۳	۱۶۴
Mg	<۵	۲۴/۴۱	<۱۰	۱۸
Ca	۱۵۰	-	۲۸	۵۲
Fe	۱۴۷	۳۰۲/۷	<۱۰	۱۱
Ni	<۱۰	۲۹۳/۹	<۵	<۵
Cu	<۵	۸۹۸/۲	<۵	<۵
Zn	<۵	۶۴/۳۴	<۵	<۵
Mn	<۵	۱۱۸/۱	<۱۰	۷۳
Pb	<۱۰	۲/۲۲	<۵	<۵
Sr	<۵	۵/۹۴	-	-
Cr	۵۱۸	۴۱/۹۸	<۵	<۵
Mo	<۵	<۰/۱	<۲/۵	<۲/۵
Th	<۱۵	<۰/۱	<۷	<۷
Ti	<۱۵	۱۰/۴	<۲/۵	<۲/۵
W	<۱۵	<۰/۱	<۲/۵	<۲/۵
Zr	<۵	۱۸/۳	<۵	<۵
Ba	۵۳۵	-	<۵	<۵
V	<۵	-	<۵	<۵
Co	<۵	-	<۲/۵	<۲/۵
Cd	<۵	-	<۲/۵	<۲/۵
Ta	-	-	<۲/۵	<۲/۵
Li	-	-	<۵	<۵
F	-	-	۲۷	۴۰

«-» نشان‌دهنده‌ی موردهایی است که تجزیه نشده‌اند.

۳.۳ عملیات رسوب‌گیری

هدف از تنوع فرایندهای رسوب‌گیری در این مقاله در واقع انتخاب بهترین شرایط به منظور دستیابی به حداکثر بازده رسوب‌گیری و بالاترین درجه‌ی خلوص U₃O₈ تولید شده است. برای این منظور رسوب‌گیری متعارف اورانیم به شکل ADU و AUC و رسوب‌گیری ترکیبی اورانیم به شکل AUC، از محلول‌های مختلف فروشویی در حضور یون‌های فلور از دیدگاه روش‌شناختی انجام شد. رسوب‌گیری اورانیم به روش ترکیبی طرح مناسبی است که برای کاهش غلظت فلور و افزایش بازده رسوب AUC پیشنهاد شده است. در بررسی‌های تشکیل رسوب AUC از محلول UO₂F₂ حضور فلور در رسوب AUC ناشی از تشکیل ترکیب (NH₄)₃UO₂F₈(AUF) و انحلال آن در محیط قلیایی گزارش شده است [۱۲]. با توجه به دستور کار تولید AUC به روش ترکیبی که در محیط قلیایی انجام می‌شود عدم تشکیل ترکیب AUF و در نتیجه کاهش غلظت فلور در رسوب AUC در این روش قابل توجیه است. نتیجه‌های رسوب‌گیری متعارف اورانیم از محلول فروشویی نیتریک اسیدی به شکل ADU و AUC و به شکل AUC در روش ترکیبی و تجزیه‌ی کمی و کیفی U₃O₈ تولید شده از این حد واسطها در جدول ۵ درج شده است.

جدول ۶. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی U_3O_8 تهیه شده از محلول فروشویی اورانیل کربنات (با تکنیک ICP)

رسوب AUC (تولید شده به روش ترکیبی)		رسوب ADU (تولید شده به روش متعارف)		عنصرها (% یا $mg\ kg^{-1}$)
بدون EDTA	با EDTA	بدون EDTA	با EDTA	
۲۷/۶	۲۷	۲۷/۹	۲۷/۶	U(IV)
۸۴	۸۷-۸۶	۸۴/۵	۸۴/۳	U(V)
۱۸	۱۷	-	-	N
۹۵	۱۰۳	-	-	C
۵۹	۲۶	-	-	F
۱۴۲	۵۳	۲۸	-	Na
۷۹۷	۱۷۸	۳۴	None	Al
۲۴۸	۱۵۵	۶۲	۲۹۵	Mg
۷۱۲	۱۳۶	۷۷	-	Ca
۱۸۱	۲۵	<۱۰	None	Fe
<۰.۳	<۲.۵	<۵	None	Ni
<۰.۳	۱.۱۱	<۱۵	۰.۹۷	Cu
<۰.۳	۱.۵۸	<۱۰	۰.۷۹	Zn
-	<۱۵	<۵	None	Mn
<۰.۶	<۶	<۱۰	۰.۱۸	Pb
-	-	-	-	Sr
۳۰	۰.۶۶	<۵	۸.۳۱	Cr
۶۰	<۶	<۲.۵	۱.۰۱	Mo
۶۰	<۱۵	-	۳.۵۴	Nb
۶۰	<۶	<۷	None	Th
۳۰	۰.۶۶	<۲.۵	۴	Ti
۳۰	<۱۵	<۵	۴.۵۴	Zr
-	<۱	-	-	Ba
-	<۱۵	-	None	As
-	<۶	-	None	Sn
-	<۲.۵	-	None	Ta
۳۰	<۲.۵	<۵	۰.۴	V
-	-	-	۲۱۷	K
۶۰	<۶	<۲.۵	۰.۳۱	W

«-» نشان‌دهنده‌ی موردهایی است که تجزیه نشده‌اند.

نتیجه‌های تجزیه‌ی ناخالصی‌های U_3O_8 های تولیدشده از محلول فروشویی آمونیم بی‌کربنات حاوی یون F^- در جدول ۶ نشان می‌دهد که اساساً توسط رسوب‌های ADU و AUC و به ویژه رسوب AUC تولیدشده به روش ترکیبی، خلوص مطلوبی در این اکسید ایجادشده است. مقایسه‌ی روش‌های رسوب‌گیری نشان می‌دهد که ۹۵٪ ناخالص‌های باقی‌مانده در U_3O_8 تولیدشده از رسوب ADU در حضور EDTA زیر $10\ mg\ kg^{-1}$ است که نشان‌دهنده‌ی مؤثر بودن روش رسوب‌گیری ADU در این شرایط نسبت به روش‌های دیگر رسوب‌گیری برای تخلیص این محصول است. خلوص U_3O_8 ها حتی بدون استفاده از

مقایسه‌ی نتیجه‌های تجزیه‌ی ناخالصی‌ها در U_3O_8 های تولیدشده از محلول فروشویی اسیدی حاوی F^- زیاد در جدول ۵ نشان می‌دهد که ۸۲ تا ۸۷٪ ناخالصی‌های باقی‌مانده در این محصول‌ها، زیر $15\ mg\ kg^{-1}$ هستند که هنوز نشان‌دهنده‌ی خلوص بالای آن‌ها است. حضور ناخالصی‌های دیگر با مقدارهای بالاتر نظیر Mn, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Na و Cr عمدتاً به طبیعت روش رسوب‌گیری ADU به ویژه زمانی که از EDTA استفاده نشده باشد، مربوط است که می‌توان توسط روش رسوب‌گیری ترکیبی مقدار اکثر آن‌ها را به زیر $5\ mg\ kg^{-1}$ کاهش داد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که به هر حال از محلول فروشویی اسیدی هم می‌توان محصول‌های بسیار خالصی تهیه نمود. در مرجع [۹] مقدار فلور در UO_2 تولیدشده از AUC حاصل از محلول UO_2F_2 با دو مرحله پیروهیدرولیز توسط بخار آب تا $26\ mg\ kg^{-1}$ گزارش شده است. در این‌جا مقدار کم فلور در U_3O_8 تولید شده مربوط به خلوص محلول فروشویی نیتریک اسیدی است و از طرفی نیز با نوع رسوب‌گیری اورانیم به ویژه به روش ترکیبی کنترل و کاهش یافته است. این مطلب برای محلول‌های فروشویی آمونیم بی‌کربنات و متانول نیز صادق است. رسوب‌گیری اورانیم از محلول فروشویی آمونیم بی‌کربنات در حضور F^- زیاد به سه روش تشکیل رسوب ADU (پس از تجزیه‌ی کامل بی‌کربنات توسط نیتریک اسید)، تشکیل رسوب AUC با افزایش محلول آمونیم کربنات به محلول فروشویی آمونیم بی‌کربنات، و تشکیل AUC به روش ترکیبی انجام شده است. این رسوب‌ها بعد از تهیه، در دمای $170.0\ ^\circ C$ (برای رسوب‌های AUC) و $75.0\ ^\circ C$ (برای رسوب‌های ADU) به مدت ۳ ساعت در کوره، تکلیس و U_3O_8 تولید شد. نتیجه‌های ترکیبی کمی و کیفی U_3O_8 های تولید شده از سه روش فوق در جدول ۶ ثبت شده است.

جدول ۷. نتیجه‌های تجزیه‌ی کمی و کیفی U_3O_8 تهیه‌شده از محلول

رسوب AUC تهیه شده از محلول		رسوب ADU تهیه شده از محلول		عنصرها (% یا $mg\ kg^{-1}$)
CH ₃ OH	CH ₃ OH-EDTA	CH ₃ OH	CH ₃ OH-EDTA	
۸۵/۶	۸۶/۸۶	۸۴/۲	۸۴/۶۷	U ₃
۲۸/۲۷	۲۸/۴	۲۷/۸	۲۷/۹	U(IV)
۴۳/۳	۳۵/۶	۳۷۶/۳	۲۵۷	Na
<۱۲/۸	۱۶/۵	۳۷/۲	۹/۶	Al
<۱۲/۸	<۱۲/۸	۲۷/۵	۲/۵	Mg
۴۱/۴	۲۲/۱	۱۸۵/۲	۶/۷۹	Ca
<۱۲/۸	<۱۲/۸	۱۴/۵	۵/۲۹	Fe
<۱۲/۸	<۱۲/۸	NA	۰/۱۸	Ni
<۱۲/۸	<۱۲/۸	۲۰/۷	۳/۴۶	Cu
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۰/۵	Zn
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	۱/۱۱	Mn
<۱۲/۸	<۱۲/۸	NA	<۰/۵	Pb
-	NA	NA	<۰/۵	Sr
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	۱۵۸/۵	Cr
<۱۲/۸	<۱۲/۸	NA	<۱	Mo
<۵/۵	<۱۲/۸	NA	<۱۵	Th
-	NA	NA	۲/۱۷	Ti
<۱۲/۸	<۱۲/۸	NA	<۱	W
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۵	Ba
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۵	V
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۵	Co
<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۱۲/۸	<۵	Cd
۳۵۵	۳۵۰	NA	NA	C
۳۳	۳۸	NA	NA	N

NA نشان‌دهنده‌ی موردهایی است که تجزیه نشده‌اند.

۴. نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که بدون استفاده از فرایند استخراج با حلال می‌توان U_3O_8 خیلی خالصی از سرباره تهیه کرد. هر یک از عملیات ارایه‌شده نقش مهمی در بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره دارند، اما عملیات گرمایی نقش بارزتری دارد. محلول‌های ضعیف نیتریک اسید، و محلول بی‌کربنات و متانول قابلیت فروشستن U(VI) و جداسازی آن‌ها از ناخالصی‌ها را دارند و متانول در این عمل با بازدهی کم‌تر، انتخابی‌تر عمل می‌کند. بدون استفاده از EDTA از محلول‌های فروشویی آمونیم بی‌کربنات و متانول هم می‌توان محصول‌های خالصی از U_3O_8 تهیه نمود. نقش EDTA در خالص‌سازی U_3O_8 تولیدشده از محلول فروشویی نیتریک اسید قدری بارزتر مشاهده می‌شود. رسوب‌گیری اورانیم به روش ترکیبی، طرحی مناسب و عملکردی برای کاهش فلور و افزایش خلوص U_3O_8 است که باعث حذف فرایند

EDTA هم در واقع مربوط به عملکرد فرایند فروشویی اورانیم با محلول بی‌کربنات است. در مورد رسوب‌گیری اورانیم از محلول فروشویی متانول با فلور زیاد، گزارشی در مقاله‌ها یافت نشد. در این بررسی رسوب‌گیری اورانیم از محیط متانول با F^- زیاد به دو روش (تشکیل رسوب‌های ADU و AUC) به خوبی انجام شده است. با توجه به خلوص U_3O_8 تولیدشده، در جدول ۷ نیاز به افزایش EDTA به محلول فروشویی متانول نیست. در روش رسوب‌گیری اورانیم به شکل AUC از محلول فروشویی متانول، بازده رسوب‌گیری اورانیم از این محلول با غلظت حدود $10\ g\ L^{-1}$ نیز بالا است. چنین نتیجه‌ای تاکنون برای رسوب‌گیری اورانیم به شکل AUC در حضور یون فلور نه تنها از محلول‌های UO_2F_2 بلکه از اورانیل نیترات هم گزارش نشده است. غلظت اورانیم در زیرصافی^۱ رسوب AUC حاصل از این محلول فروشویی در حد $50\ mg\ L^{-1}$ و در زیرصافی رسوب ADU نیز در حد $6\ mg\ L^{-1}$ به دست آمد که شبیه رسوب‌گیری اورانیم از محیط اورانیل نیترات بدون یون F^- است. احتمالاً ثابت دی‌الکتریک پایین متانول می‌تواند یکی از دلایل اصلی این موضوع باشد. EDTA در عمل رسوب‌گیری ADU در کاهش شدید Ca و تا اندازه‌ای در کاهش Na مؤثر بوده، ولی بر کاهش Cr در حضور EDTA به دلیل نامعلومی تأثیر قابل توجهی نداشته است. به رغم این‌که مقدار سدیم در U_3O_8 تولیدشده از رسوب ADU بالا است اما مقایسه‌ها در جدول ۷ نشان می‌دهند که ۹۵٪ ناخالصی‌های باقی‌مانده در این اکسید زیر $10\ mg\ kg^{-1}$ گزارش شده است، که عملکرد مؤثر روش رسوب‌گیری ADU را در مقایسه با روش رسوب‌گیری AUC برای تخلیص این محصول از محیط متانول نشان می‌دهد.

مراجع

1. V.L. Buschbeck, K.Ch. Ehrfeld, *Wolfgang und Ursula u.a., Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Uranium Supplement*, 12-123 (Springer, Berlin, 1981) Volume A3, (In Germany).
 2. A. Floreancig, U.S. Patent No. US4576802A (Mar. 18, 1986).
 3. C.K. Gupta, H. Singh, *Uranium Resource Processing Secondary Resource*, 262-432 (Springer, Berlin, 2003).
 4. S.H. Smiley, D.C. Brater, *International Atomic Energies Agency the Development of a High Capacity, Continuous Process for the Preparation of Uranium Hexafluoride from Uranium Oxide and Ore Concentrate* (U.S. Government Printing Office, 1958) 123-160 (1958).
 5. Nachtrab, et al., U. S. Patent No. US5901338 (May, 4, 1999).
 6. Smyser, et al., U. S. Patent No. US6086836 (Jul. 11, 2000).
 7. Bulko, et al., U. S. Patent No. US6096281 (Aug. 1, 2000).
 8. Nachtrab, et al., U. S. Patent No. US5888468 (Mar. 30, 1999).
 9. L. Gmelin, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Uranium Dioxide UO₂, Preparation and Crystallography Properties*, (Springer, Berlin, 1984) 55 suppl, 21-24 (1984) (In Germany).
 10. K. Fatemi, et al., *AUC Preparation from ADU Precipitated from Uranyl Fluoride Solution*, Journal of Nuclear Science and Technology, **66**, 64-76 (2014) (In Persian).
 11. International atomic energy agency, *Production of Yellow Cake and Uranium Fluoride*, (IAEA, Austria, 1980).
 12. CHOU and Ding. Yilin, *Precipitation Studies of Amonium Uranyl Carbonate from UO₂F₂ Solutions*, Journal of Nuclear Materials, **165** (1989), doi:10.1016/0022-3115(89)90246-8.
- پیروهیدرولیز نیز خواهد شد. استفاده از EDTA، در افزایش خلوص محصول‌های U₃O₈، AUC و ADU به ویژه زمانی که تهیه‌ی محصول‌ها از محلول فروشویی نیتریک اسید حاوی F⁻ فراوان مورد نظر باشد و غلظت ناخالصی‌ها نیز کم باشد، قدری مؤثر است. محصول‌های تولید شده از محلول فروشویی متانول به حد مطلوب خالص است و بنابراین به خاطر خلوص بالای محلول فروشویی متانول نیاز به استفاده از EDTA در این مورد نیست. نتیجه‌های تجزیه‌ها نشان‌داد که مقدار عنصرهای Mo، Ti، V، Cr، Th و B که بر فرایند غنی‌سازی اورانیم و عملکرد سوخت تأثیر منفی دارند در U₃O₈‌های تولیدشده به زیر مقدار مجاز کاهش یافته است. این روش توانایی خالص‌سازی باطله‌های UF₄ را دارد. هم‌چنین در این روش پساب آلی آلاینده‌شده با اورانیم تولید نمی‌شود. در این بررسی برای جداسازی همه‌ی ناخالصی‌ها از U₃O₈ تولیدشده از سرباره، روش‌های انتخابی ارائه‌شده است. نتیجه‌های جدول‌های ۵، ۶ و ۷ نشان می‌دهد که هر یک از روش‌های ارائه‌شده توانایی خاصی در بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از خود نشان می‌دهند که انتخاب روش مناسب را آسان می‌کند. طولانی بودن زمان گرمادهی نقص روش تلقی می‌شود و برای کاهش زمان گرمادهی استفاده از تکنیک بستر سیال پیشنهاد می‌شود.

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

کاظم فاطمی، محمدتقی نژادکرد، مسعود حبیبی‌زارع (۱۳۹۸)، بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از سرباره‌های تولیدشده در رآکتور تولید UF₆، ۹۰، ۱۱-۲۰

DOI: 10.24200/nst.2020.1065

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1065.html