



بازیابی اورانیوم از پساب‌های آزمایشگاهی در محیط اسید فسفریکی

کاظم فاطمی، مسعود حبیبی زارع^{*}، حمید وکیلی

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

*Email: masoud.habibi@ce.iut.ac.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۵/۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۷/۲۸

چکیده

در شرکت سوره، مقدار قابل توجهی پساب اسید فسفریکی حاوی اورانیوم حاصل از عملیات آنالیز بر روی حجم زیادی از نمونه‌های فرایندی تولید می‌گردد. بازیابی اورانیوم و استفاده بهینه از آن در چرخه تولید گاز UF_6 مهم‌ترین هدف این پژوهش می‌باشد. برای نیل به این هدف، دو روش برای بازیابی اورانیوم از این پساب مورد بررسی قرار گرفته است. روش اول، استفاده از استخراج‌کننده‌های TBP و D_2EHPA رقیق شده با کروزن است. نتیجه بررسی‌ها با این روش نشان داد که تا ۹۸٪ اورانیوم از پساب آزمایشگاه استخراج می‌شود، که ۹۵٪ آن توسط محلول بی‌کربنات آمونیم از فاز آلی قابل استریپ است. روش دوم رسوب‌گیری اورانیوم با استفاده از سدیم دی‌تیونیت است. در این بررسی، فرایند دو مرحله‌ای بازیابی اورانیوم از پساب اسید فسفریکی، مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج این روش نشان می‌دهد که با استفاده از سدیم دی‌تیونیت با رسوب‌گیری دو مرحله‌ای، غلظت اورانیوم در محلول صاف شده از رسوب‌ها به کم‌تر از ۰٫۲ ppm کاهش می‌یابد و این کاهش غلظت، معادل بازدهی در حد ۹۹٫۹۹٪ می‌باشد. بنابراین، استفاده از روش رسوب‌گیری برای بازیابی اورانیوم از پساب اسید فسفریک توسط سدیم دی‌تیونیت در مقایسه با روش استخراج حلالی روش مناسب‌تری است و برای این نوع پساب توصیه می‌شود.

کلیدواژه‌ها: بازیابی اورانیوم، پساب آزمایشگاهی، اسید فسفریک، D_2EHPA و TBP، سدیم دی‌تیونیت

Uranium recovery from laboratory wastewater in phosphoric acid medium

K. Fatemi, M. Habibi Zare*, H. Vakili

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

Research Article

Received 22.7.2020, Accepted 19.10.2020

Abstract

In SOOREH Co, a significant amount of uranium-containing phosphoric acid wastewater from analytical operations is produced on a large volume of process samples. Uranium recovery and its optimal use in the UF_6 gas production cycle is the most important goal of this research. To achieve this goal, two methods for the recovery of uranium from this wastewater have been investigated. The first method is to use TBP and D_2EHPA extractant diluted with kerosene. The results of this study showed that up to 98% of uranium is extracted from laboratory wastewater, 95% of which can be stripped from the organic phase by ammonium bicarbonate solution. The second method is to precipitate uranium using sodium dithionite. In this study, the two-step process of uranium recovery from phosphoric acid wastewater has been studied. The results of this method show that using sodium dithionite with two-stage precipitation, the concentration of uranium in the filtered solution of sediments is reduced to less than 0.2 ppm and this reduction in concentration is equal to the efficiency up to 99.99%. Therefore, the use of the sedimentation method to recover uranium from phosphoric acid wastewater by sodium dithionite is a more appropriate method compared to the solvent extraction method and is recommended for this type of wastewater.

Keywords: Uranium recovery, Laboratory wastewater, Phosphoric acid, D_2EHPA , TBP, Sodium dithionate



۱. مقدمه

در کنار هر محصول صنعتی، پساب تولید می‌گردد. به تناسب نوع عملیات صنعتی، پساب تولیدی ساختار شیمیایی متفاوتی دارد. امروزه آمایش، نگهداری و جداسازی عناصر با ارزش و کاهش حجم پساب و طبقه‌بندی پساب‌ها از نظر میزان آلاینده‌ها بسیار حایز اهمیت است. اورانیم و رادیم مهم‌ترین هسته‌های پرتوزای سرطان‌زا در پساب‌های هسته‌ای به شمار می‌روند. پساب‌های مایع در یک تأسیسات هسته‌ای علاوه بر مواد رادیواکتیو معمولاً حاوی عناصر سنگین از جمله آرسنیک، نیکل، منگنز، مس، زیرکونیم، باریوم، سولفات آمونیم، حلال‌های آلی، آمین‌ها با زنجیره بلند، Cl^- ، NO_3^- و ترکیبات زیستی نیز هستند [۱، ۲]. امروزه سعی می‌کنند تا چرخه حیات موجودات روی کره زمین تا حد ممکن کم‌ترین آسیب زیستی را از این مواد دریافت نمایند. پساب تولیدی در آزمایشگاه‌های آنالیز و تحقیقاتی به لحاظ حضور گونه‌های متفاوت از آنیون‌ها و کاتیون‌ها و مواد آلی، معمولاً ساختار پیچیده‌تری نسبت به پساب یک واحد صنعتی دارند. در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت UCF^1 ، پساب مایع حاوی اورانیم حاصل از عملیات آنالیزهای مختلف بر روی حجم زیادی از نمونه‌های فرایندی تولید می‌گردد که به دلیل اندازه‌گیری غلظت U^{+4} و U_T در محلول‌های مختلف به روش تیتراسیون وانادومتری در محیط اسید فسفریک، ماهیت اسید فسفریکی دارد. اورانیم موجود در این پساب معمولاً، غلظت بالایی دارد و جهت استفاده بهینه از انرژی هسته‌ای و رفع آلودگی از محیط زیست باید بازیافت شود. روش‌های متعددی از جمله روش‌های رسوب‌گیری، تبادل یونی، جداسازی غشایی، استخراج حلالی و روش شناورسازی برای جداسازی اورانیم از محلول اسید فسفریک توسعه داده شده است [۱]. در روش رسوب‌گیری اورانیم از محیط اسید فسفریک لازم است تا اورانیم به فرم چهار ظرفیتی باشد. برای احیاء اورانیم شش‌ظرفیتی در محیط اسید فسفریک، از آهن فلزی استفاده می‌کنند. بعد از احیاء شدن اورانیم، pH اسید فسفریک تا pH برابر ۲ خنثی می‌شود. در این شرایط فسفات چهار ظرفیتی اورانیم رسوب می‌کند. در صورتی که یون فلئوئور کافی در محیط حضور داشته باشد، تترا فلورید اورانیم رسوب می‌کند. نمک‌های بیسموت می‌توانند اورانیم در محیط اسید فسفریک احیاء کنند. در روش تعویض یونی از رزین‌های کلیت‌کننده‌ها کاتیونی حاوی گروه‌های هیدروکسی-دی‌فسفین برای جذب اورانیم از محیط اسید فسفریک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این روش، در واقع گروه‌های مبادله‌گر با بخش‌های کربوکسیلیک در بافت پلی‌اکریلیک شرکت می‌کنند. البته

1. Uranium Conversion Factory

جداسازی اورانیم از محیط فسفات نیازمند احیاء شدن اورانیم شش ظرفیتی به ظرفیت چهار است. در روش جداسازی غشایی، غشاهای مایع دی (۲-اتیل هکزیل) فسفریک اسید و تری-اکتیل فسفین اکسید محلول در کرومیزین مستقر شده روی پلی تترافلورواتیلن متخلخل برای انتقال اورانیم شش ظرفیتی از محلول اسید فسفریک ۳ تا ۶ مولار به داخل اسید فسفریک دیگری که حاوی Fe^{2+} در نقش احیاء‌کننده باشد با همان غلظت اسید بررسی شده است. در روش شناورسازی، از ماده شیمیایی با سطح فعال که در نقش جمع‌کننده کمپلکس آنیونی و یا کمپلکس رسوب خنثی عمل می‌کند، استفاده می‌شود. طبیعت کمپلکس مورد نظر در این روش، خاصیت آب‌گریز دارد و با حباب‌های هوا به روش فلوته‌شدن جدا می‌شود. معمولاً برای استخراج اورانیم از بافت اسید فسفریکی و بافت‌های فسفات از استخراج‌کننده D_2EHPA استفاده می‌شود. استفاده از TBP به همراه D_2EHPA که در نقش هم‌افزاکنده اثر عمل می‌کند، علاوه بر بهبود دهنده بازدهی استخراج، زمان جداسازی فازها را کوتاه می‌کند. علاوه بر آن‌ها مانع از انتقال حلال به داخل ریفینت می‌شود.

در مقاله حاضر، اورانیم از پساب‌های آزمایشگاهی توسط استخراج حلالی با استفاده از مخلوط استخراج‌کننده‌های D_2EHPA و TBP محلول در کرومیزین استخراج و از محلول استریپ توسط آب اکسیژنه به شکل ترکیب $UO_2 \cdot 2H_2O$ رسوب داده شد. در ادامه با تجزیه حرارتی این ترکیب، اکسید UO_3 با خلوص بالا تهیه شد. روش دیگری که در این پژوهش برای بازیابی اورانیم از پساب‌های آزمایشگاهی با ماهیت اسید فسفریکی توسعه داده شده و مورد استفاده قرار گرفت، روش رسوب‌گیری دو مرحله‌ای با استفاده از سدیم دی‌تیونیت است. در این روش طی دو مرحله، اورانیم به‌طور کامل از پساب اسید فسفریکی بازیابی می‌شود که نسبت به روش استخراج با حلال آلی هم از نظر تعداد مراحل و هم از نظر سادگی در عمل ارجحیت دارد. جداسازی اورانیم در این مقاله به روش رسوب‌گیری از مرجع [۲] که اورانیم را از پساب رسوب ADU با استفاده از سدیم دی‌تیونیت بازیافت کرده، اقتباس و برای جداسازی اورانیم از محیط اسید فسفریک به‌عنوان یک روش نوآورانه توسعه داده شده است. لازم به ذکر است که در هیچ کار پژوهشی و آزمایشگاهی، جداسازی اورانیم از طریق تشکیل کمپلکس قوی با آنیون فسفات مورد بررسی قرار نگرفته است. هم‌چنین در این پژوهش به روش مذکور، اورانیم موجود با غلظت ۶ ppm در محیط اسید فسفریک به آسانی رسوب‌گیری و جداسازی شده است. بنابراین در مقایسه با روش‌های رایج شده، این روش مزیت برجسته و بارزی دارد. در این روش



سدیم دی‌تیونیت استفاده شده است. برای اندازه‌گیری اورانیم و ناخالصی‌ها در محلول و مواد جامد از دستگاه ICP^2 ، برای اندازه‌گیری F^- در محلول از دستگاه گزینش یون، برای جداسازی فازهای آبی از آلی از دکانتور ۱۰۰ سی‌سی و برای اختلاط فازی از هم‌زن مغناطیسی استفاده شده است.

۱.۲ روش استخراج با حلال آلی

در ابتدا مشخصات شیمیایی پساب مورد آزمایش به لحاظ غلظت عناصر اورانیم، میزان یون فلئور و ناخالصی‌های محلول با استفاده از تیتراسیون وانادومتری، دستگاه گزینش یون و دستگاه ICP تعیین شد. سپس عملیات استخراج اورانیم با اختلاط فاز آلی D_2EHPA و TBP و فاز آبی (پساب اسید فسفریکی) در ارلن توسط هم‌زن مغناطیسی و عملیات جداسازی فازها در دکانتور در نقش‌ته‌نشین‌کننده انجام گرفت. در هر آزمایش، مجموع فاز آبی و آلی ۵۰ سی‌سی در نظر گرفته شد که پس از به تعادل رسیدن فازها و جداسازی آن‌ها، غلظت اورانیم در فاز آبی از طریق روش تیتراسیون وانادومتری و غلظت اورانیم در فاز آلی از طریق موازنه جرم تعیین شد. جهت بهینه‌سازی پارامترها در هر آزمایش، چند پارامتر ثابت و یک پارامتر متغیر در نظر گرفته شد. در این بررسی‌ها ملاک انتخاب بهترین شرایط، بالاترین درصد استخراج اورانیم در نظر گرفته شده است. نسبت توزیع اورانیم در فرایندهای استخراج و استریپینگ بین فازهای آبی (A) و آلی (O) با D و D' مشخص و بر اساس روش‌های متعارف اشبروک^۳ و ریتسی^۴ از روابط ۱ و ۲ محاسبه شده است [۹].

$$D_{extraction} = [U]_o / [U]_A \quad (1)$$

$$D_{stripping} = [U]_o / [U]_A \quad (2)$$

۲.۲ روش رسوب‌گیری اورانیم با استفاده از سدیم دی‌تیونیت

ابتدا، غلظت اورانیم و یون‌های فلئور به عنوان دو عامل مهم و سپس غلظت ناخالصی‌ها دیگر در پساب از طریق روش‌ها و روش‌ها دقیق تعیین می‌گردند. سپس با لحاظ کردن غلظت یون‌های فلئور، مراحل بازیابی اورانیم به روش رسوب‌گیری با استفاده از احیاء‌کننده سدیم دی‌تیونیت طی دو مرحله مطابق شکل ۱ انجام می‌گردد. در این پژوهش، بازیابی اورانیم از پساب‌های اسید فسفریکی با غلظت‌های ۱۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۸/۵ گرم بر لیتر توسط احیاء‌کننده سدیم دی‌تیونیت به‌همراه آمونیم فلورید مورد بررسی قرار گرفته است.

رسوب‌گیری با استفاده از سدیم دی‌تیونیت، اورانیم از پساب اسید فسفریکی به شکل کمپلکس $NaFNH_4FUF_4$ به همراه ناخالصی‌های راسب شده، بازیابی می‌شود و برای تخلیص اورانیم از این رسوب، در اسید نیتریک در حضور نترات آلومینیم حرارت داده شده تا یون‌های فلئور آن برای مرحله تخلیص حلالی با TBP بی‌اثر بماند. البته از قابلیت سدیم دی‌تیونیت در مراجع [۲، ۴] نیز برای احیاء و جداسازی اورانیم از آب‌های زیرزمینی استفاده شده است. در کارهای آزمایشگاهی انجام شده توسط فاطمی و همکاران، اورانیم موجود در پساب که حاصل از فرایند جداسازی اورانیم از صفحات سوخت اکسیدی در مرجع [۵] و اسلگ‌های تولید شده از رآکتور تولید گاز UF_6 در مرجع [۶] بود از طریق روش رسوب‌گیری و با استفاده از ترکیبات بی‌کربنات آمونیم و محلول آمونیاک بازیافت و تخلیص شد. در بررسی‌های منابع علمی برای بازیافت اورانیم از پساب آزمایشگاهی اطلاعاتی یافت نشد، ولی گوپتا در مرجع [۱] برای استخراج اورانیم از محیط اسید فسفریک به روش استخراج حلالی مراجع زیادی معرفی کرده است. در مرجع [۷]، نظری و همکارانش استخراج‌کننده $PN-1200$ را یک استخراج‌کننده مؤثر برای استخراج اورانیم از محیط اسید فسفریک معرفی کرده‌اند. این محقق مدعی است با $PN-1200$ یون‌های U^{+4} ، U^{+6} هم‌زمان می‌توانند از محیط اسید فسفریک استخراج شوند. در مرجع [۸] از استخراج‌کننده اکتیل‌فینیل اسید فسفات برای استخراج اورانیم از اسید فسفریک استفاده شده است. روش استخراج اورانیم از منابع و پتانسیل‌هایی که حاوی فسفات هستند، قطعاً علاوه بر استخراج اورانیم، استخراج دیگر عناصر چون Fe ، PO_4 و R.E (عناصر نادر خاکی) را نیز به دنبال دارد. در این حالت برای شستشوی این عناصر مرحله اسکراب^۱ ضروری است. عمل اسکراب معمولاً برای جداسازی Fe^{+3} و PO_4^{3-} از فاز آلی توسط آب مقطر داغ توصیه شده است [۱]. مخلوطی از D_2EHPA ، TBP و (o-DCB)O-dichlorobenzene برای جداسازی اورانیم از منابع فسفات با غلظت کم اورانیم توصیه شده است [۱].

۲. مواد، تجهیزات و روش‌ها

در این بررسی از D_2EHPA و TBP، آمونیم فلوراید (NH_4F) و کروزن با خلوص صنعتی، کربنات آمونیم، اوره، نترات سدیم و کلرید سدیم، اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید فسفریک، اسید سولفوریک و اسید هیدروفلوریدریک و آب اکسیژنه و

2. Inductively Coupled Plasma
3. Ashbrook
4. Ritcey

1. Scrubbing



مرحله اول:**۲.۲.۲ مرحله دوم رسوب‌گیری**

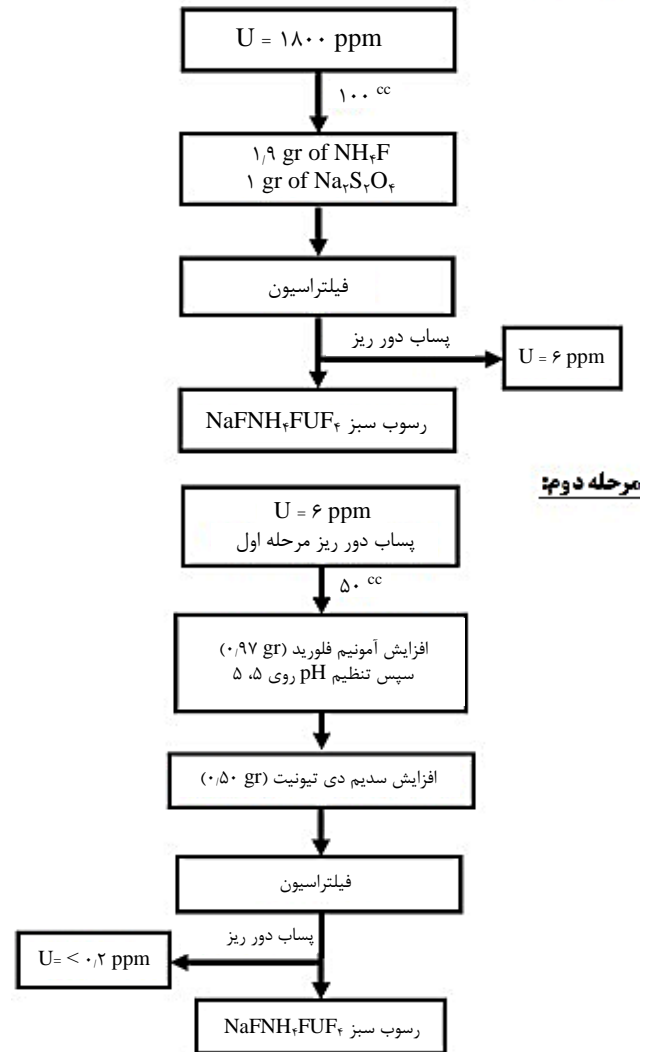
در این مرحله با اندازه‌گیری غلظت Na و یا یون‌های SO_4 در فیلتریت حاصل از مرحله اول (رسوب‌گیری) میزان سدیم دی‌تیونیت مورد نیاز مشخص می‌شود هم‌چنین با اندازه‌گیری فلوتور در این فیلتریت میزان یون‌های فلوتور موردنیاز جهت انجام مرحله دوم رسوب‌گیری تعیین می‌گردد. اکنون مقادیر مشخص شده از مواد فوق به حجم مشخصی از فیلتریت مرحله اول، طوری اضافه می‌شوند تا غلظت سدیم دی‌تیونیت و غلظت یون‌های F^- در حد همان ۱۰ گرم بر لیتر برای هر دو ماده برای مرحله دوم نیز ثابت باشند. پس از ۵ دقیقه هم‌زنی، رسوب‌های تشکیل شده با زمان ماند یک شبانه‌روز توسط کاغذ فیلتر ۴۲ صاف و غلظت اورانیوم در آن تعیین شده و به دلیل ناچیز بودن غلظت اورانیوم در آن دور ریخته می‌شود. رسوب‌های این مرحله به رسوب‌های مرحله اول افزوده شده و جهت بازیابی و تخلیص با روش ذکر شده در مرجع [۳] ارسال می‌گردد.

۳. نتایج و بحث

مشخصات شیمیایی پساب مورد بررسی که با روش وانادومتری و گزینش یون و روش ICP آنالیز شده در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد، غلظت Ti و Na و فلوتور دارای بیش‌ترین غلظت ناخالصی‌ها در این پساب است. اساساً علت کم بودن ناخالصی‌ها در پساب مورد بررسی، انتخاب حجم کم نمونه‌های مورد آنالیز و رقیق شدن آن با آب به هنگام آنالیز با تیتراسیون وانادومتری است. تأثیر پارامترهای pH، غلظت استخراج‌کننده، زمان استخراج و تأثیر غلظت نمک‌های مختلف بر بازده استخراج اورانیوم و ضریب توزیع اورانیوم در فاز آلی بررسی شده و نتایج آن‌ها در جدول ۱ تا ۵ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات شیمیایی پساب مورد بررسی تولیدی در آزمایشگاه

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
U	۸۸۴ ppm	Sr	۰٫۵ ppm
F	۱٫۱ g/l	Be	۰٫۲۵ ppm
pH	۰٫۹	Mg	۴٫۸ ppm
Acidity	۸ g/l	Mn	۰٫۷۶ ppm
NO_3^-	۳ g/l	Cd	< ۰٫۱ ppm
Ti	۱۹۱ ppm	Co	۰٫۳۵ ppm
Fe	۲۰ ppm	Ni	۴٫۸ ppm
Cr	۸٫۵ ppm	Pb	۱ ppm
V	۱۱ ppm	Zn	۰٫۵ ppm
Na	۲۴۳ ppm	C	٪ ۰٫۸۷
Ca	۲٫۵ Ppm		



شکل ۱. جداسازی مرحله به مرحله اورانیوم از پساب اسید فسفریکی با استفاده از سدیم دی‌تیونیت.

۱.۲.۲ مرحله اول رسوب‌گیری

حجم مشخصی از پساب به یک ظرف پلی‌اتیلنی منتقل می‌گردد. سپس توسط سود جامد pH آن در محدوده ۵-۵٫۳ تنظیم می‌شود. در ادامه آن‌قدر سدیم دی‌تیونیت جامد و آمونیم فلورید جامد اضافه می‌شود تا غلظت سدیم دی‌تیونیت ۱۰ گرم بر لیتر و غلظت یون‌های فلوتور با احتساب یون‌های فلوتور موجود در پساب نیز ۱۰ گرم بر لیتر باشند. پس از ۳ دقیقه هم‌زنی، درب ظرف گذاشته می‌شود و پس از ۲ ساعت رسوب‌های تشکیل شده با کاغذ صافی واتمن-۴۲ صاف می‌شوند. غلظت اورانیوم در فیلتریت آن توسط دستگاه ICP تعیین شده و جهت بازیابی اورانیوم باقی‌مانده به مرحله دوم رسوب‌گیری اورانیوم ارسال می‌شود.



جداگانه برای استخراج اورانیم از این پساب، ابتدا TBP محلول در کروزن استفاده شد که بازدهی ناچیزی داشت. لذا D₂EHPA به‌عنوان استخراج‌کننده اصلی به‌همراه TBP مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان می‌دهد که نقش این استخراج‌کننده (D₂EHPA) حتی با درصد کم روی استخراج اورانیم به خوبی عمل کرده است. نقطه بهینه این تأثیرات، غلظت ۱۵٪ برای D₂EHPA و غلظت ۵٪ برای TBP در pH بهینه ۲ برای استخراج اورانیم از پساب آزمایشگاهی تعیین شد. لذا با توجه به عدم توانایی TBP به تنهایی در استخراج اورانیم با بازدهی بالا، بهینه‌سازی برای درصد TBP صورت نگرفت و به غلظت ۵٪ از آن برای بهینه‌سازی درصد استخراج‌کننده D₂EHPA اکتفا شد و بیشینه بازدهی حدود ۹۷/۵٪ برای استخراج اورانیم از پساب آزمایشگاه حاصل شد.

همان‌طور که نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد، اورانیم در مدت ۱ دقیقه با بازدهی ۹۴/۳٪ توسط مخلوط D₂EHPA و TBP از پساب آزمایشگاه استخراج می‌گردد. علت تفاوت بازدهی استخراج اورانیم در نتایج آزمایش در جداول ۳ و ۴ به دلیل تفاوت درصد غلظت استخراج‌کننده D₂EHPA قابل توجیه است.

همان‌طور که نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد، به غیر از اضافه نمودن نمک NaCl که به مقدار جزئی باعث افزایش درصد استخراج اورانیم از پساب شده است، افزایش نمک‌های دیگر از جمله NaNO_۳، اوره، Na_۲PO_۴ و NaF (NH_۴)_۲C_۲O_۴ به پساب آزمایشگاه باعث کاهش درصد استخراج اورانیم می‌شوند. هم‌چنین، بیش‌ترین ضریب توزیع اورانیم در این بررسی مربوط به افزودن اوره به پساب است.

۱.۳ استریپینگ اورانیم

بعد از بهینه‌سازی تعدادی از پارامترهای مؤثر برای استخراج اورانیم از پساب آزمایشگاه، فاز آلی از اورانیم در شرایط بارگیری شد، سپس عملیات استریپینگ از آن تحت شرایط نسبت فازی ۱:۱، زمان هم‌زنی ۱۰ دقیقه، با دور هم‌زن ۵۰۰ دور بر دقیقه در ارلن انجام گرفت. در این بررسی برای استریپ‌شدن اورانیم از فاز آلی از محلول ترکیبات مختلف استفاده شده است. در این عملیات یک فاکتور (محلول‌های استریپ‌کننده) متغیر و بقیه فاکتورها ثابت در نظر گرفته شدند. نتایج این عملیات در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۲. اثر pHهای مختلف بر فرایند استخراج اورانیم توسط مخلوط فازهای آلی (۰.۵٪) TBP + (۱.۵٪) D₂EHPA

pH	۰.۹	۱	۱.۵	۲	۲.۵	۳
بازده استخراج اورانیم %	۸۹.۹	۹۲.۶	۹۸	۹۸.۷	۹۶	۹۷.۳
ضریب توزیع اورانیم در فاز آلی	-	-	۵۷.۱	۸۱.۶	-	-

جدول ۳. تأثیر تغییرات درصد استخراج‌کننده D₂EHPA در حضور مقدار ثابت TBP و pH بهینه

درصد استخراج اورانیم	غلظت اورانیم در فاز آلی (ppm)	غلظت اورانیم در فاز آبی (رفینیت) (ppm)	pH بهینه	TBP (درصدحجمی)	D ₂ EHPA (درصدحجمی)
۵۶.۵	۵۰۰	۳۰۰	۲	۵	۲.۵
۸۷	۷۰۰	۱۰۰	۲	۵	۵
۸۸	۷۱۰	۳۵	۲	۵	۱۰
۹۷.۵	۸۷۰	۱۳.۶	۲	۵	۱۵

جدول ۴. اثر زمان استخراج بر بازدهی استخراج اورانیم با غلظت D₂EHPA ۱.۲۵٪ و TBP ۰.۵٪

زمان استخراج به دقیقه	۱	۳	۴	۳۰
استخراج اورانیم %	۹۴/۱	۹۴/۱	۹۴/۱	۹۳/۵

جدول ۵. تأثیر غلظت نمک‌های مختلف بر تغییرات بازده استخراج اورانیم و ضریب توزیع اورانیم

نمک و غلظت (مولار)	غلظت اورانیم در فاز آبی (ppm)	غلظت اورانیم در فاز آبی (رفینیت) (ppm)	pH بهینه	TBP (درصدحجمی)	D ₂ EHPA (درصدحجمی)
NaCl ۳-۱	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴
اوره	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴
NaNO _۳	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴
(NH _۴) _۲ C _۲ O _۴	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴
بدون افزایش نمک	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴
NaF	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴
اوره	۹۳-۸۸.۷	۸۹.۶-۸۶.۵	۶.۴	۵.۳	۱۲.۴

همان‌طور که نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، با استفاد از مخلوط D₂EHPA (۱.۵٪) و TBP (۰.۵٪) در pHهای ۱/۵ و ۲ بیش‌ترین بازدهی استخراج برای اورانیم در فاز آلی مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز عناصر در رافینیت‌های حاصل در pHهای ۲ و ۱/۵ بر اساس موازنه جرم، نشان می‌دهد که در pH برابر با ۲، ۲۹ تا ۸۰٪ ناخالصی‌ها همراه اورانیم استخراج می‌شوند، در حالی که در pH برابر ۱/۵ میزان ناخالصی‌های استخراج شده همراه اورانیم ۷ تا ۵۰٪ گزارش شده است.

در بیش‌تر منابع علمی، برای استخراج اورانیم از محیط اسیدفسفریکی به تنهایی از D₂EHPA و یا به همراه TBP استفاده می‌شود. قبل از هرگونه بررسی، در یک آزمایش



اندازه که نقش و حضور یون‌های فلئوئور در تشکیل کمپلکس مذکور اهمیت دارند نقش یون‌های آمونیم و سدیم نیز حایز اهمیت می‌باشند که به ترتیب از ناحیه افزایش آمونیم فلورید و سدیم دی‌تیونیت در محیط عمل، برای بازیابی اورانیم تأمین می‌گردند. با عنایت به این امر، حضور این یون‌ها به هر مقدار در پساب علاوه بر عدم ایجاد مزاحمت، مفید نیز هستند. هم‌چنین حضور این یون‌ها تنها عامل تشکیل کمپلکس رسوبی جهت بازیابی کامل اورانیم از پساب نمی‌باشد. بلکه غلظت سدیم دی‌تیونیت و یون‌های فلئوئور نیز به‌عنوان دو عامل مهم دیگر در بازیابی کامل اورانیم از پساب نیز در این پژوهش، مطرح هستند که با توجه به پژوهش‌هایی که پیش از این در شرکت سوره بدین منظور انجام شده است، این غلظت برای سدیم دی‌تیونیت و یون‌های فلئوئور برای محیط واکنش ۱۰ گرم بر لیتر تنظیم گردید. در این بررسی، بازیابی اورانیم از دو نوع پساب آزمایشگاهی با ماهیت اسید فسفریکی با غلظت‌های متفاوتی از اورانیم و pH‌های متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته است. نتیجه بررسی‌های ارایه شده در جدول ۷ مؤید آن است که با استفاده از قابلیت سدیم دی‌تیونیت، می‌توان اورانیم را با غلظت ۸/۵ گرم بر لیتر طی دو مرحله با بازدهی در حد ۹۹/۹۹٪ در محدوده pH‌های ۵ تا ۵/۵ و در pH‌های ۱ تا ۱/۸ با بازدهی در حد ۹۹/۶٪ بازیابی کرد. اما در موردی که غلظت اورانیم در پساب ۸۰۰ ppm باشد، بازیابی اورانیم در pH برابر ۱/۲ طی یک مرحله رسوب‌گیری ۹۹/۷٪ است که معادل کل بازیابی دو مرحله در غلظت اورانیم ۸/۵ گرم بر لیتر به‌دست می‌آید. این مسأله تأثیر غلظت اورانیم در پساب اسید فسفریکی را بر بازدهی رسوب نشان می‌دهد. این بررسی‌ها نشان داد که سدیم دی‌تیونیت می‌تواند اورانیم را از پساب اسید فسفریکی، با غلظت ۶ ppm نیز بازیابی کند و غلظت اورانیم را در پساب دورریز به کم‌تر از ۰/۲ ppm کاهش دهد. بازیابی و تخلیص اورانیم از ساختار رسوب $\text{NaFNH}_4\text{FUF}_6$ با انحلال رسوب در اسید نیتریک تحت حرارت‌دهی و در حضور نیترات آلومینیم و استخراج حلالی با TBP امکان‌پذیر است. این مرحله از عملیات بازیابی اورانیم از پساب فسفریکی در روش رسوب‌گیری انجام نشده است و صرفاً به فرایند بازیابی کامل اورانیم از پساب در روش رسوب‌گیری اکتفا شده است.

جدول ۶. عاری‌سازی فاز آلی از اورانیم توسط محلول‌های مختلف با درصدهای متفاوت

درصد استریپ‌شدن اورانیم	محلول استریپ‌کننده %
۱،۵	آب داغ (یک‌بار)
۴،۴-۱،۵	H_2SO_4 ۱۰-۰،۵ (% W/W)*
۹۵-۱۶	NH_4HCO_3 ۱۰-۱ (% W/V)**
۲۱،۵-۱۳،۹	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ۲۰-۲،۵ (% W/V)
۴۸،۷-۸،۱	NaF ۵-۱ (W/V%)
۷۵،۵-۵۳،۶	HF ۲۵-۵ (% W/W)
۸۳،۲-۴،۴	Na_2CO_3 ۱۰-۱ (% W/V)

* نسبت درصد وزنی به وزنی

** نسبت درصد وزنی به حجمی

همان‌طور که نتایج جدول ۶ نشان می‌دهد، بعد از محلول بی‌کربنات آمونیم، محلول کربنات سدیم با غلظت ۱۰٪ بالاترین بازدهی استریپ‌کنندگی اورانیم را از مخلوط فاز آلی D₂EHPA و TBP دارد. آب داغ و اسید سولفوریک دارای کم‌ترین بازدهی استریپ‌شدن اورانیم را به‌خود اختصاص داده‌اند. در ادامه، از محلول استریپ‌شده اورانیم توسط آب اکسیژنه به شکل ترکیب $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ رسوب داده شد. سپس با کلسینه‌کردن این رسوب به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد محصول UO_2 با درجه خلوص ۹۷٪ تهیه شد. سدیم دی‌تیونیت، یک ماده احیاء‌کننده اورانیم است که در این پژوهش برای بازیابی اورانیم از پساب اسید فسفریکی تولید شده در آزمایشگاه‌های کارخانه UCF استفاده شده است. الکترون‌های آزاد روی SO_2 در ساختار سدیم دی‌تیونیت در محیط آبی مسئول احیاء اورانیم هستند که در حضور یون‌های فلئوئور و آمونیم با اورانیم‌های احیاء‌شده در محلول، کمپلکس رسوبی به فرمول شیمیایی $\text{NaFNH}_4\text{FUF}_6$ تشکیل می‌دهد و غلظت اورانیم را در پساب دورریز به حد بسیار پایینی کاهش داده و آن را قابل دورریز می‌نماید. حضور یون‌های فلئوئور در پساب مورد بررسی اگرچه در مرحله بازیابی اورانیم به روش استخراج حلالی مشکل‌آفرین و نیازمند حذف هستند، ولی در روش استفاده از سدیم دی‌تیونیت برای تشکیل کمپلکس مذکور یک ضرورت و یک مزیت محسوب می‌شوند. به همان



جدول ۷. نتایج جداسازی اورانیم از پساب آزمایشگاهی با ماهیت اسید فسفریکی توسط سدیم دی تیونیت

آزمایش		۱		۲		۳	
مرحله رسوب‌گیری		اول	دوم	اول	دوم	اول	دوم
حجم (ml)		۱۰۰	۵۰	۵۰	۲۵	۵۰	۲۵
غلظت اورانیم در هر مرحله (ppm)		۱۸۰۰	۶	۸۵۴۰	۹۰۰	۸۵۴۰	۱۷۰
pH		۱٫۲	۵٫۵	۱٫۱	۱٫۸	۵٫۲	۵٫۲
Na _۲ S _۲ O _۴ (g/l)		۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
F ⁻ (g/l)		۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
غلظت اورانیم در پساب دور ریز در هر مرحله (ppm)		۶	<۰٫۲	۹۰۰	۳۵	۱۷۰	<۰٫۲
بازده رسوب‌گیری اورانیم در هر مرحله		۹۹٫۷	۹۹٫۹۹	۸۹٫۵	۹۶٫۱	۹۸	۹۹٫۹۸
بازدهی کل %		۹۹٫۹۹	۹۹٫۹۹	۹۹٫۵۹	۹۹٫۹۹	۹۹٫۹۹	۹۹٫۹۹

۴. نتیجه‌گیری

با استفاده از مخلوط D_۲EHPA و TBP در pH برابر ۲، حداکثر ۹۸٪ اورانیم موجود در پساب آزمایشگاه با ماهیت اسید فسفریکی استخراج می‌شود. مناسب‌ترین شرایط فاز آلی برای استخراج اورانیم از پساب آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت با ماهیت اسید فسفریکی، ۱۵٪ از D_۲EHPA و ۵٪ از TBP است. در این بررسی‌ها، مناسب‌ترین شرایط برای استخراج اورانیم از پساب آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت با ماهیت اسید فسفریکی به روش استخراج حلالی محدوده pH ۱٫۵ تا ۲ تشخیص داده شد. طبق نتایج به‌دست آمده، بیشینه شستشوی اورانیم از فاز آلی با محلول بی‌کربنات آمونیم استریپ می‌شود. اورانیم موجود در پساب تولیدی در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت با ماهیت اسید فسفریکی به روش رسوب‌گیری با استفاده از سدیم دی‌تیونیت با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر به همراه آمونیم فلورید با بازدهی بسیار بالایی بازیابی می‌شود. بازیابی کامل اورانیم از پساب با ماهیت اسید فسفریک با استفاده از سدیم دی‌تیونیت و آمونیم فلورید به دو مرحله عملیات رسوب‌گیری نیاز دارد، به‌طوری‌که غلظت اورانیم در پساب دورریز می‌تواند به کم‌تر از ۰٫۲ ppm کاهش یابد. با استفاده از سدیم دی‌تیونیت و آمونیم فلورید می‌توان غلظت تا ۶ ppm اورانیم را از پساب با ماهیت اسید فسفریکی به روش رسوب‌گیری بازیابی کرد. روش رسوب‌گیری با استفاده از سدیم دی‌تیونیت و آمونیم فلورید نسبت به روش استخراج حلالی از نظر بازدهی بهتر می‌باشد و تعداد مراحل کم‌تری در بازیابی اورانیم از پساب اسید فسفریکی دارد. برای پساب‌های

آزمایشگاهی کنترل کیفیت UCF با ماهیت اسید فسفریکی توصیه می‌شود. حضور یون‌های فلئوئور در پساب اسید فسفریکی برای بازیابی اورانیم به روش رسوب‌گیری با سدیم دی تیونیت یک مزیت است، ولی برای استخراج حلالی عدم مزیت می‌باشد و ضرورت دارد اثر خوردگی آن‌ها برای تجهیزات فرایندی در عمل استخراج اورانیم حذف گردد.



مراجع

1. C. Gupta, H. Singh, *Uranium resource processing: secondary resources*. Springer Science & Business Media (2003).
2. M.H. Sadeghi, M. Outokesh, M.H. Zare, *Production of high quality ammonium uranyl carbonate from "uranyl nitrate + carbonate" precursor solution*. *Progress in Nuclear Energy*, **122**, 103270 (2020).
3. R.A. Hermens, J.B. Kendall, J.A. Partridge, *Recovery of uranium from solutions*. Google Patents (1987).
4. L. Clapp, M. Abdelrahman, P.E. Pana, *Using Either Hydrogen or Dithionite as Reductant in Uranium Contaminated Groundwater at Postleach Uranium Mining Sites, South Texas*. *American Society for Engineering Education*, p. 25.13.1-14 (2012).
5. K. Fatemi, et al, *Recovery and Purification of Uranium from Dummy Fuel Plates with Combined Precipitation Methods*, *J. of Nucl Sci. and Tech*, **86**(4), 85-92, (2019).
6. K. Fatemi, M.T. Nejhaddkord, M. Habibi Zare, *Recovery and purification of uranium from slags produced in UF_6 production reactor*, *J. of Nucl Sci. and Tech*, **90**(4), 11-20, (2020).
7. K. Nazari, M.G. Maragheh, A.J. Rad, *Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extractant*. *Hydrometallurgy*, **71**(3-4), 371-377 (2004).
8. W. Arnold, D. McKamey, C. Baes, *Uranium recovery from wet-process phosphoric acid with octylphenyl acid phosphate*. *Progress report*. Oak Ridge National Lab., TN (USA) (1980).
9. G.M. Ritcey, A. Ashbrook, *Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I*. (1984).

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، مسعود حبیبی زارع، حمید وکیلی (۱۳۹۹)، بازیابی اورانیم از پساب‌های آزمایشگاهی در محیط اسید فسفریکی، ۹۴، ۲۸-۳۵

DOI: 10.24200/nst.2021.1164

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1164.html

