

بررسی بازیابی اورانیم از محیط سولفاته مایع توده‌ای حاوی آلامین ۳۳۶ در کروزون

فاضل ضحاکی‌فر، امیر چرخی*، میثم تراب‌مستعیدی، رضا داورخواه

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، مندوقد پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

*Email: acharkhi@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۶/۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱۱/۱۲

چکیده

در این مطالعه، بازیابی اورانیم از محیط سولفاته مایع توده‌ای حاوی آلامین ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفته است. اثر غلظت اورانیم و سولفوریک اسید در فاز دهنده، غلظت حامل در فاز غشای مایع، غلظت آمونیم کربنات در فاز گیرنده و سینتیک انتقال بررسی شد. بهترین شرایط جهت انتقال اورانیم را فاز دهنده حاوی سولفوریک اسید 0.15 mol/l بر لیتر، آمونیم کربنات 0.5 mol/l بر لیتر به عنوان فاز گیرنده و غشای مایع آلامین ۳۳۶ با غلظت 0.125 mol/l بر لیتر فراهم نمود. با افزایش غلظت سولفوریک اسید تا غلظت 0.15 mol/l بر لیتر و غلظت آلامین ۳۳۶ تا 0.0125 mol/l بر لیتر انتقال اورانیم افزایش و سپس کاهش یافت. افزایش غلظت اولیه اورانیم در فاز دهنده موجب کاهش در انتقال اورانیم گردید. بررسی سینتیک انتقال نشان داد که عامل کنترل کننده سرعت انتقال، رهاسازی اورانیل از فاز غشای مایع به فاز گیرنده می‌باشد. سینتیک انتقال با فرض واکنش‌های سری شبکه‌درجه یک برگشت‌ناپذیر بهتری برای استخراج و بازیابی مدل شد. برای غشای مایع حاوی آلامین ۳۳۶ و آلامین ۳۳۶ سولفاته شده ثابت سرعت استخراج بهتری 0.0061 min^{-1} و 0.0107 min^{-1} و ثابت سرعت بازیابی بهتری $5.56 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ و $12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: غشای مایع توده‌ای، سینتیک، اورانیم، محیط سولفاته، آلامین ۳۳۶، آمونیم کربنات

Study of uranium recovery from sulfate medium utilizing bulk liquid membrane containing Alamine 336 in kerosene

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

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

Research Article

Received 25.8.2020, Accepted 31.1.2021

Abstract

In the present study, the uranium recovery by utilizing the bulk liquid membrane which contains Alamine 336 has been investigated. The effect of uranium and sulfuric acid concentration in the donor phase, carrier concentration in the liquid membrane phase, and ammonium carbonate concentration in the acceptor phase and transport kinetics were studied. The optimum conditions of uranium transport were obtained at $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in donor phase, $0.5 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in the acceptor phase, $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$ Alamine 336 in kerosene. The results demonstrated that by increasing the concentration of sulfuric acid up to 0.15 mol L^{-1} and the Alamine 336 concentration to $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$, the uranium transfer will increase and then decrease. The uranium transfer was decreased with an increment in initial uranium concentration. Studying the effect of time on the uranium transfer showed that the cause of rate-controlling is the release of uranyl from the liquid membrane phase to the acceptor phase. The kinetics of uranium transport was modeled assuming consecutive irreversible pseudo-first-order reactions. The extraction rate constant of 0.0061 min^{-1} and 0.0107 min^{-1} and the stripping rate constant of 5.56×10^{-4} and $12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ were obtained for liquid membrane containing Alamine 336 and sulfated Alamine 336, respectively.

Keywords: Bulk Liquid Membrane, Kinetic, Uranium, Sulfate Medium, Alamine 336, Ammonium Carbonate



استر^۴، تری‌اکتیل‌فسفین‌اکساید^۵ و ... ترجیح داده می‌شوند [۲۲، ۳۳]. آلامین ۳۳۶ ۳۳۶ جهت استخراج اورانیم از محیط سولفاته نسبت به دیگر استخراج‌گرهای آمینی مانند آلامین ۳۰۴، آلامین ۳۰۸ و آلیکوات ۳۳۶ همواره عملکرد بهتری داشته است [۲۴]. همچنین بازیابی اورانیم از فاز آلی حاوی آمین نوع سوم با عربیان‌سازهای کلریدریک‌اکسید، سولفوریک اسید، نیتریک‌اکسید، آب اکسیژن، آمونیاک، آمونیم‌کربنات و آمونیم‌نیترات بررسی شده است [۱۹، ۲۵، ۳۰-۳۲].

در پژوهش قبلی نویسندها، استخراج حلالی اورانیم از محلول سنتزی و محلول فروشوبی با استفاده از آلامین ۳۳۶ انجام گرفت. نتایج نشان داد که در غلظت ۱/۱۵ مول بر لیتر از سولفوریک‌اکسید، UO_2SO_4 گونه غالب اورانیم می‌باشد و بیش ترین استخراج اورانیم در این غلظت مشاهده گردید. آلامین ۳۳۶ جز اورانیم تقریباً سایر عناصر را از محلول فروشوبی استخراج نکرد و تنها مزاحمت آهن مشاهده گردید که با اضافه کردن آسکوربیک‌اکسید به عنوان عامل کاهنده، این مزاحمت نیز از بین رفت. همچنین بررسی عربیان‌سازهای اسیدی، خنثی و بازی نشان داد که آمونیم‌کربنات بهترین عملکرد برای بازیابی اورانیم از آلامین ۳۳۶ را دارد [۳۱]. بنابراین آمونیم‌کربنات به عنوان فاز گیرنده در آزمایش‌های غشای مایع انتخاب گردید و محدوده سایر پارامترها نیز با استفاده از نتایج به دست آمده از مطالعات استخراج حلالی تعیین شد.

هدف از این مطالعه بررسی انتقال اورانیم با استفاده از غشای مایع توده‌ای حاوی آلامین ۳۳۶ بود. جهت دستیابی به شرایط بهینه انتقال اورانیم، تأثیر پارامترهای مختلف مانند اثر غلظت اورانیم و سولفوریک‌اکسید در فاز دهنده، غلظت حامل در فاز غشای مایع، غلظت آمونیم‌کربنات در فاز گیرنده و سینتیک انتقال بررسی گردید و شرایط بهینه انتقال اورانیم به دست آمد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد شیمیایی

آزمایش‌های غشای مایع با استفاده از آلامین ۳۳۶ تجاری تهیه شده از شرکت نتسان^۶ چین انجام شد. این استخراج‌گر مخلوطی از آمین‌های نوع سوم $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ است که جرم مولکولی آن در محدوده ۳۸۸-۳۹۱ می‌باشد [۲۲]. کروزن به مدت ۲۴ ساعت با آب مقطر اشباع و فاز آلی (فاز غشای مایع) از اتحال مقداری سنجیده از آلامین ۳۳۶ در آن تهیه شد.

- 4. PC-88A
- 5. TOPO
- 6. Netsun

۱. مقدمه

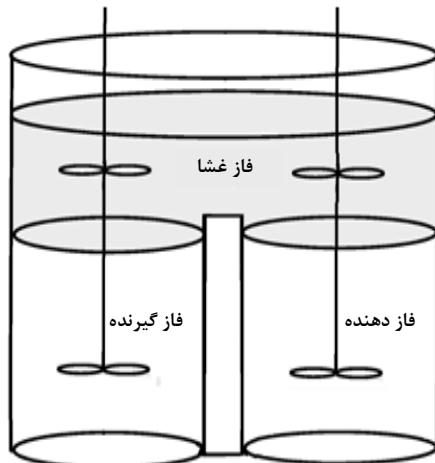
با افزایش تقاضای انرژی و گرم‌تر شدن کره زمین به دلیل سوزاندن زغال‌سنگ و سایر هیدروکربن‌ها، انرژی هسته‌ای به گزینه‌ای مهم برای تأمین انرژی تبدیل شده است. در حال حاضر، اورانیم مهم‌ترین سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای به شمار می‌رود که در خلال چرخه سوخت هسته‌ای تهیه می‌شود [۱]. پس از دستیابی به چرخه سوخت هسته‌ای، کاهش میزان اورانیم مصرفی و بهره‌گیری کامل از آن جهت قرار دادن اورانیم بیش‌تر در اختیار آینده‌گان، از مهم‌ترین اهداف می‌باشد. در فرایندهای مختلفی از این صنعت، اورانیم به همراه یون‌های فلزی و غیرفلزی در فاز آلی قرار دارد که باستی به صورت انتخابی از این یون‌ها جدا گردد. روش‌های استخراج حلالی، رسوب‌دهی انتخابی، تبادل یونی و روش‌های غشایی از مهم‌ترین روش‌ها برای دستیابی به این هدف می‌باشند [۲].

در سال‌های اخیر روش غشای مایع با توجه به مزیت‌هایی مانند سهولت عملیاتی، هزینه پایین و قابلیت استخراج و بازیابی همزمان مورد توجه زیادی قرار گرفته است. غشای مایع توده‌ای، ساده‌ترین نوع غشای مایع می‌باشد که از فازهای آبی خوارک و بازیابی تشکیل شده که با کمک یک غشای مایع نسبتاً ضخیم امتصاص ناپذیر در آب که در واقع همان محیط آلی حاوی استخراج‌گر^۱ است از یکدیگر جدا شده‌اند [۳]. این روش به دلیل سادگی طرح و شرایط هیدرودینامیک مناسب، کاربرد آزمایشگاهی گسترده‌ای دارد [۴]. تاکنون از غشای مایع توده ای جهت جداسازی یون‌هایی مانند منیزیم، مس، نقره، کروم، کبالت و توریم از محلول‌های آبی استفاده شده است [۱۱-۱۵]. با استفاده از این روش انتقال اورانیم از محلول‌های آبی [۱۲، ۱۳]، محیط‌های فسفاته [۱۴] و نیتراته [۱۵] بررسی شده است. با این حال تاکنون مطالعه‌ای جهت امکان سنجی استفاده از روش غشای مایع توده‌ای بهمنظور استخراج و بازیابی همزمان اورانیم از محیط‌های سولفاته انجام نگرفته است.

مروری بر مطالعات پیشین نشان می‌دهد که استخراج گرهای آمینی کاربرد گسترده‌ای در استخراج اورانیم از محیط سولفاته دارند [۲۱-۲۷]، که در این بین آمین‌های نوع سوم به استخراج‌گرهایی مانند دی‌اتیل‌هگزیل‌فسفریک‌اکسید، تری‌بوتیل فسفات^۲، اتیل‌هگزیل‌فسفریک‌اکسید‌مونوتیل‌هگزیل

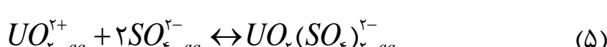
- 1. Extractant
- 2. D2EHPA
- 3. TBP





شکل ۱. طرح‌واره سلول استفاده شده در این مطالعه برای انتقال یون‌های اورانیم از طریق غشای مایع توده‌ای.

۳.۲ بررسی سازوکار انتقال اورانیم از محیط سولفاته از طریق غشای مایع حاوی آلامین ^{۳۳۶} آلامین موجود در محیط سولفاته به صورت گونه‌های مختلفی وجود دارد که نحوه تشکیل این گونه‌ها در واکنش‌های (۵) تا (۷) نشان داده شده است. همچنین آلامین ^{۳۳۶} موجود در فاز غشای مایع در تماس با محیط سولفاته می‌تواند به گونه‌های $R_3NH_2SO_4$ و $(R_3NH)_2SO_4$ تبدیل شود (واکنش‌های ۸ و ۹) [۳۲، ۲۲]. گونه‌های مختلف اورانیم با گونه‌های سولفاته آلامین ^{۳۳۶}، مطابق واکنش‌های (۱۰) تا (۱۵) واکنش می‌دهند. با توجه به نتایج مطالعه قبلی ما [۳۱]، در غلظت‌های کم سولفوریک‌اسید، از بین گونه‌های مختلف اورانیم در فاز آبی، UO_2SO_4 گونه غالب است. بنابراین تنها واکنش‌های مربوط به این گونه را در نظر می‌گیریم. مطابق با واکنش (۱۰) UO_2SO_4 با $(R_3NH)_2SO_4$ به واسطه تشکیل کمپلکس تجمع یون، استخراج می‌گردد [۳۳]. از طرفی در واکنش (۱۱) مشاهده می‌شود که در حضور R_3NHHSO_4 به دلیل تولید اسید، بازده واکنش استخراج اورانیم کاهش می‌یابد. بنابراین بیشترین میزان استخراج اورانیم از محیط سولفاته توسط آلامین ^{۳۳۶} مربوط به زمانی است که شرایط در محیط آبی به لحاظ غلظت سولفوریک‌اسید برای تشکیل $(R_3NH)_2SO_4$ در فاز آلی مهیا باشد. همچنین بازیابی اورانیم از فاز آلی توسط آمونیم‌کربنات به صورت واکنش (۱۶) انجام می‌گیرد.



جهت تهیه فاز آبی خوارک، نمک اورانیل استات ^۱ تهیه شده از شرکت مرک ^۲ در آب قطر حل شد و برای جلوگیری از هیدرولیز، به آن سولفوریک‌اسید اضافه گردید. فاز گیرنده با حل کردن آمونیم‌کربنات ^۳ (مرک) در آب قطر تهیه شد. همه مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲.۲ آزمایش‌های انتقال

آزمایش‌های انتقال با استفاده از یک سلول دو محفظه‌ای (شکل ۱) ساخته شده از استوانه‌های شیشه‌ای با قطر ۲ سانتی‌متر در دمای محیط انجام شد. یکی از محفظه‌ها با ۲۰ میلی-لیتر محلول اسیدی اورانیم به عنوان فاز دهنده، و دیگری با ۲۰ میلی‌لیتر محلول حاوی آمونیم‌کربنات به عنوان فاز گیرنده پر شد. ۴۰ میلی‌لیتر کروزن حاوی آلامین ^{۳۳۶} با غلظت معین به عنوان فاز غشای مایع، در بالای فازهای دهنده و گیرنده قرار گرفت. فازهای دهنده، گیرنده و غشای مایع توسط همنز مکانیکی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده شدند.

پس از انجام هر آزمایش، حجم مناسبی از فازهای آبی دهنده و گیرنده جهت تعیین غلظت برداشته شد. غلظت اورانیم موجود در این فازها توسط طیفسنجی نشر اتمی-پلاسمایی جفت‌شده القایی (ICP-AES) مدل لیرتی (Lipert) ^{۲۲۰} واریان تعیین گردید و غلظت اورانیم در فاز غشای مایع از طریق موازنی جرم محاسبه شد. درصد استخراج از فاز دهنده توسط غشای مایع و درصد انتقال یون از فاز دهنده به فاز گیرنده مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند انتقال از طریق غشای مایع توده‌ای است که به ترتیب به صورت درصد نسبت غلظت فلز در فاز غشای مایع و فاز گیرنده به غلظت اولیه‌ی آن در فاز دهنده تعریف شد:

$$\frac{C_{d,t}}{C_{d,i}} \times 100 = \% \text{ استخراج} \quad (1)$$

$$\frac{C_{a,t}}{C_{d,in}} \times 100 = \% \text{ انتقال} \quad (2)$$

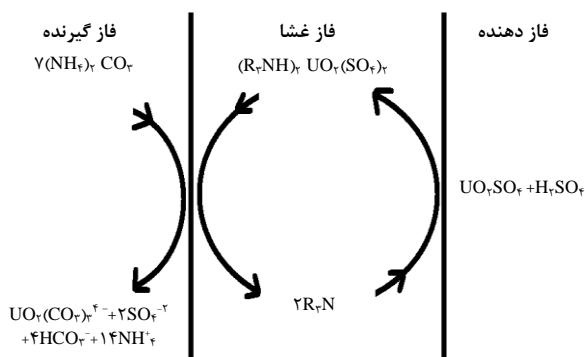
که در آن $C_{d,t}$ و $C_{d,i}$ به ترتیب غلظت یون اورانیم در هر لحظه (t) در فاز دهنده و گیرنده و غلظت اولیه‌ی یون اورانیم در فاز دهنده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

1. $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

2. Merck

3. $(NH_4)_2CO_3$

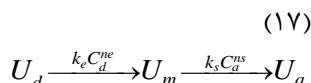




شکل ۲. نمایش سازوکار انتقال گونه غالب اورانیم از فاز دهنده به فاز گیرنده از طریق فاز غشای مایع حاوی آلامین ۳۳۶.

۴.۲ مدل سازی سینتیک انتقال اورانیم

یک مدل سینتیکی برای توصیف رفتار انتقالی اورانیم مورد استفاده قرار گرفت و فرض شد که انتقال یون‌های اورانیم از میان غشای مایع، از قوانین سینتیکی مربوط به یک واکنش سری شبی درجه یک برگشت‌ناپذیر پیروی می‌کند [۴۰-۴۴]:



که در آن n_e و n_s درجه‌ی واکنش و k_e ، k_s ثابت سرعت استخراج و ثابت سرعت بازیابی هستند. همچنین علامت‌های a و m داشتند. سرعت انتقال یون‌های اورانیم می‌تواند براساس گیرنده هستند. معادله‌ی دیفرانسیلی (۱۸) تا (۲۰) بیان شود:

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_e R_d^{*n_e} \quad (18)$$

$$\frac{dR_m^*}{dt} = k_e R_d^{*n_e} - k_s R_m^{*n_s} \quad (19)$$

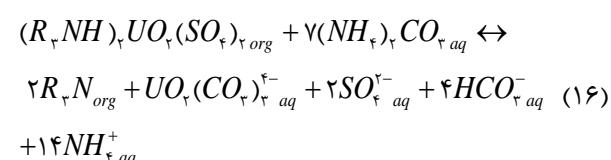
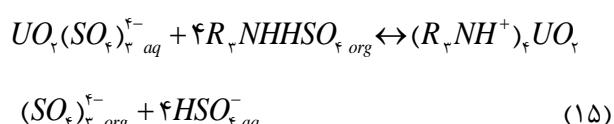
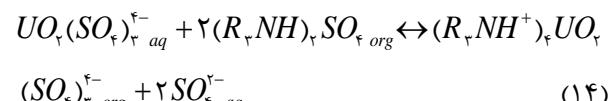
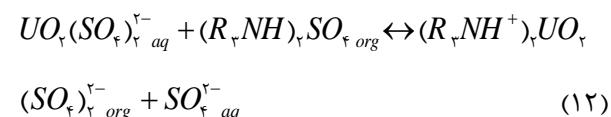
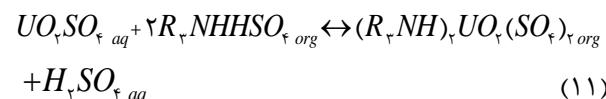
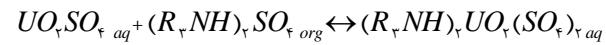
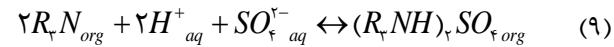
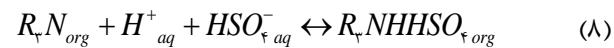
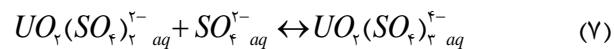
$$\frac{dR_a^*}{dt} = k_s R_m^{*n_s} \quad (20)$$

که در این معادلات R_d^* ، R_m^* و R_a^* غلظت لحظه‌ای بهنجار شده اورانیم در فازهای بهترتیب دهنده، غشای مایع و گیرنده هستند که مطابق با روابط (۲۱) تا (۲۳) تعریف می‌شوند:

$$R_d^* = \frac{C_d \cdot V_d}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (21)$$

$$R_m^* = \frac{C_m \cdot V_m}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (22)$$

$$R_a^* = \frac{C_a \cdot V_a}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (23)$$

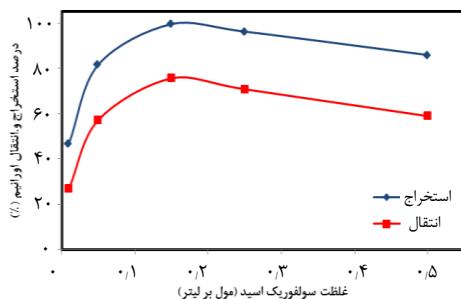


در شکل (۲) طرح‌واره‌ای از سازوکار انتقال گونه غالب اورانیم از فاز دهنده به گیرنده نشان داده شده است. این انتقال با سازوکار جفت‌شده همسو^۱ انجام می‌گیرد. وجود حامل (R_rN) در غشای مایع باعث تشکیل کمپلکس (R_rN)₂UO₂(SO₄)₂ در سطح مشترک غشای مایع- فاز دهنده می‌شود. این کمپلکس در فاز غشای مایع حرکت کرده و پس از انتقال اورانیم به فاز گیرنده، احیا شده و به سطح مشترک غشای مایع- فاز دهنده برگشته و فرایند تکرار می‌شود.

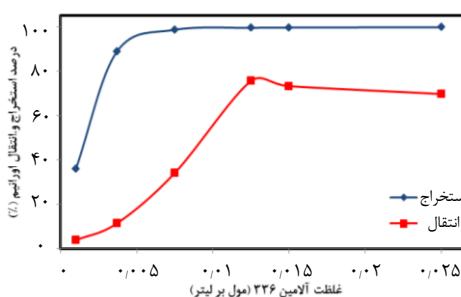
1. Simple facilitated transport



شد که نتایج آن در شکل ۴ گزارش شده است. در غلظت ۰/۰۰۱ مول بر لیتر از آلامین ۳۳۶، میزان استخراج توسط فاز غشای مایع کمتر از ۳۶٪ بود که موجب انتقال ناچیز اورانیم به فاز گیرنده گردید. با افزایش غلظت آلامین ۳۳۶ تا ۰/۰۱۲۵ مول بر لیتر، درصد استخراج اورانیم توسط فاز غشای مایع به ۹۹/۵۳٪ رسید و سپس تغییر چندانی نداشت. با افزایش غلظت آلامین ۳۳۶ از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۱۲۵ مول بر لیتر، میزان انتقال به فاز گیرنده از ۶۹/۷۲٪ به ۷۵/۵۷٪ افزایش و سپس کاهش اندکی یافت. کاهش انتقال اورانیم به فاز گیرنده با وجود افزایش غلظت حامل را می‌توان بر مبنای معادله ویک-چانگ [۴۱] توجیه کرد که با افزایش گرانوی غشای مایع که در اثر افزایش غلظت آلامین ۳۳۶ به وجود می‌آید، ضریب نفوذ کمپلکس تشکیل شده در داخل غشای مایع کاهش یافته و میزان انتقال اورانیم به فاز گیرنده کاهش می‌یابد. این نتایج در مطالعات گذشته نیز مشاهده شده است؛ شمشی‌پور و همکاران با استفاده از مطالعات سینتیکی و محاسبه ثابت تعادل ظاهری نشان دادند که با افزایش غلظت حامل HBTA تا حد مشخصی، انتقال اورانیم به فاز غشای مایع بهبود یافته و سپس بهدلیل افزایش گرانوی ناشی از افزایش غلظت حامل، انتقال اورانیم به فاز گیرنده کاهش می‌یابد [۱۳].



شکل ۳. اثر غلظت سولفوریک اسید فاز دهنده بر درصد استخراج و انتقال اورانیم در روش غشای مایع توده‌ای شرایط آزمایش: $T = 24^\circ\text{C}$, $[\text{Alamine}336] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[U] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$.



شکل ۴. اثر غلظت آلامین ۳۳۶ در فاز غشای مایع بر درصد استخراج و انتقال اورانیم در روش غشای مایع توده‌ای شرایط آزمایش: $T = 24^\circ\text{C}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[U] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$.

در این روابط $C_{d,in}$ غلظت اولیه اورانیم در فاز دهنده و V_d و V_m حجم فازهای بهتریب دهنده، غشای مایع و گیرنده است. برای تعیین ثابت‌های سرعت و درجهٔ واکنش، درصد خطای نسبی مطلق به صورت معادله (۲۴) تعریف و کمینه‌ی آن تعیین شد.

$$\frac{1}{3n} \times \left(\frac{\sum_{i=1}^n |R_{i,d,e}^* - R_{i,d,calc}^*|}{R_{i,d,e}^*} + \frac{\sum_{i=1}^n |R_{i,a,e}^* - R_{i,a,calc}^*|}{R_{i,a,e}^*} + \frac{\sum_{i=1}^n |R_{i,m,e}^* - R_{i,m,calc}^*|}{R_{i,m,e}^*} \right) \times 100 \quad (24)$$

که در آن، n تعداد داده‌های آزمایشگاهی و $R_{i,d}$ نشان‌دهنده ایامین غلظت در فاز دهنده است. برای بهینه‌سازی معادله (۲۴)، درجهٔ واکنش برابر ۱ و یا ۲ در نظر گرفته شد و fminsearch تابع با استفاده از نرم‌افزار MATLAB بهینه شد.

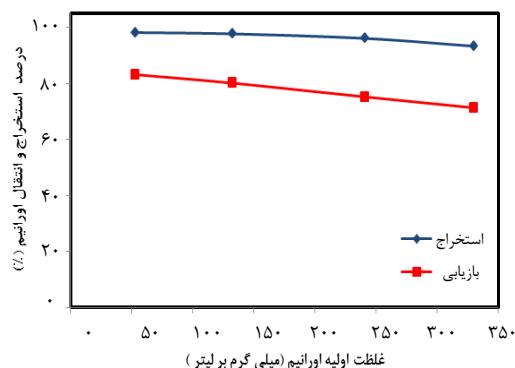
۳. نتایج و بحث

۱.۳ بررسی اثر سولفوریک اسید در فاز دهنده اثر تغییرات غلظت سولفوریک اسید در گستره ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مول بر لیتر بر میزان انتقال اورانیم با غشای مایع آلامین ۳۳۶ با غلظت ۰/۰۱۲۵ مول بر لیتر بررسی شد که نتایج آن در شکل ۳ ارایه شده است. نتایج نشان داد که در سولفوریک اسید ۰/۰۱ مول بر لیتر، انتقال اورانیم به فاز غشای مایع به سختی انجام می‌گیرد و میزان استخراج تا ۴۶/۷۷٪ است. در این غلظت، بخش عمده‌ای از آلامین ۳۳۶ به شکل آمین آزاد (R_2N) می‌باشد. با افزایش غلظت سولفوریک اسید از ۰/۰۱ تا ۰/۰۱۵ مول بر لیتر، بر طبق واکنش (۹)، بهدلیل تبدیل تدریجی $\text{R}_2\text{N} \rightarrow (\text{R}_2\text{NH})_2\text{SO}_4$ ، میزان استخراج اورانیم توسط غشای مایع از ۴۶/۷۷٪ به ۹۹/۵۳٪ رسید و متعاقب آن، انتقال اورانیم به فاز گیرنده از ۲۶/۹۰٪ به ۷۵/۵۷٪ افزایش یافت. در غلظت‌های سولفوریک اسید بالاتر از ۰/۰۱۵ مول بر لیتر، استخراج اورانیم توسط فاز غشای مایع بهدلیل تدریجی $\text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{NHHSO}_4$ یافته شد. پژوهش‌های استخراج حلای نیز نشان داده است که با افزایش غلظت سولفوریک اسید تا حد مشخصی، استخراج اورانیم توسط آلامین ۳۳۶ بهبود یافته و سپس کاهش می‌یابد [۲۲، ۲۴].

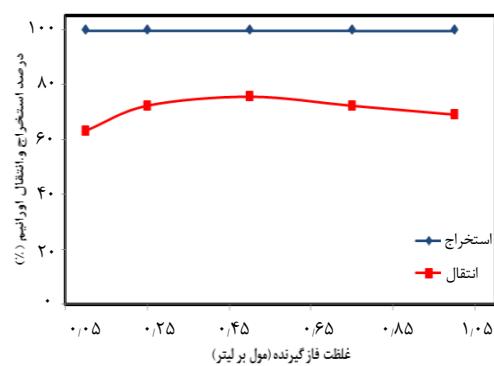
۲.۳ بررسی اثر غلظت آلامین ۳۳۶ در فاز غشای مایع اثر تغییرات غلظت آلامین ۳۳۶ در فاز غشای مایع در گستره ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۲۵ مول بر لیتر بر میزان انتقال اورانیم بررسی



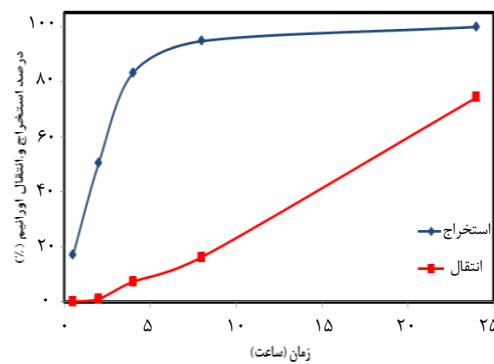
باشد [۴۲]. در شرایط بهینه، بیشینه انتقال اورانیم به فاز گیرنده پس از ۲۴ ساعت به دست آمد که ۷۴/۳٪ انتقال صورت گرفت.



شکل ۵. اثر غلظت اولیه اورانیم در فاز دهنده بر درصد استخراج و انتقال اورانیم در روش غشای مایع توده‌ای شرایط آزمایش: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Alamine336}] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$



شکل ۶. اثر غلظت آمونیم‌کربنات در فاز گیرنده بر درصد استخراج و انتقال اورانیم در روش غشای مایع توده‌ای شرایط آزمایش: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Alamine336}] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$



شکل ۷. اثر زمان انتقال بر درصد استخراج و انتقال اورانیم در روش غشای مایع توده‌ای شرایط آزمایش: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Alamine336}] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$

۳.۳ بررسی اثر غلظت اولیه اورانیم در فاز دهنده

اثر تغییرات غلظت اورانیم در فاز دهنده بر میزان انتقال توسط غشای مایع توده‌ای مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۵ ارایه شده است. با افزایش غلظت اورانیم از ۳۳۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، علی‌رغم انتقال بیش از ۲۳۵ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم به فاز گیرنده، درصد انتقال اورانیم از ۸۳/۱۲٪ به ۷۱/۲۸٪ کاهش یافت. دلیل کاهش انتقال اورانیم را می‌توان کاهش و افزایش بهتریب درصد استخراج و درصد بازیابی دانست. چنان‌که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه اورانیم، درصد استخراج اورانیم از ۹۸/۱۳٪ به ۹۳/۲۷٪ کاهش می‌یابد.

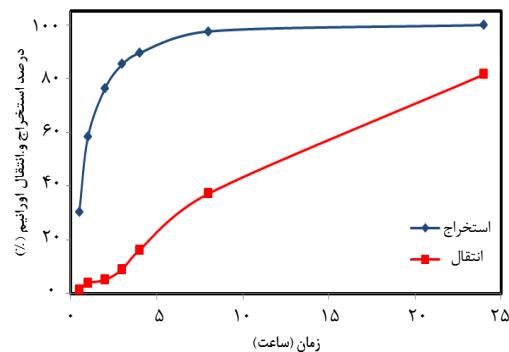
۴.۳ بررسی اثر غلظت فاز گیرنده

اثر تغییرات غلظت آمونیم‌کربنات در فاز گیرنده در گستره ۰/۱ تا ۱ مول بر لیتر بر میزان انتقال اورانیم بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است. انتقال اورانیم با افزایش غلظت آمونیم‌کربنات از ۰/۱ تا ۰/۵ مول بر لیتر، از ۶۳/۱۹٪ به ۷۵/۵۷٪ افزایش و در ورای آن کاهش اندکی یافت. این کاهش جزیی به احتمال زیاد بهدلیل افزایش گرانزوی فاز گیرنده و افزایش مقاومت لایه مرزی فاز غشای مایع و گیرنده است که موجب کاهش ضریب نفوذ کمپلکس تشکیل شده در فاز گیرنده می‌شود. مشابه این نتایج در استخراج مس با غشای مایع فیبر توخالی نیز مشاهده شده است [۴۲].

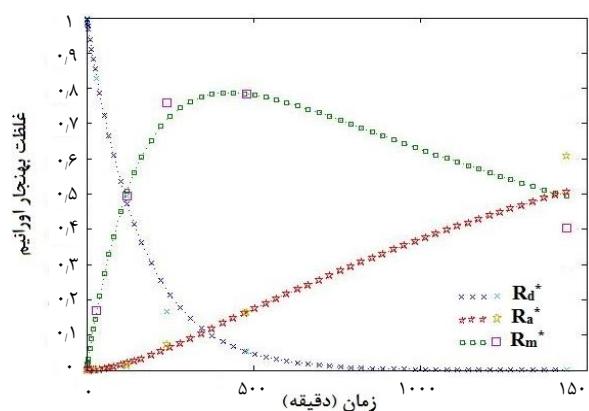
۵.۳ بررسی سینتیک انتقال اورانیم

سینتیک انتقال اورانیم از فاز دهنده حاوی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم و ۰/۱۵ مول بر لیتر سولفوریک اسید به فاز گیرنده حاوی آمونیم‌کربنات ۰/۵ مول بر لیتر، با استفاده از غشای مایع حاوی آلامین ۳۳۶ با غلظت ۰/۱۲۵ مول بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ ارایه شده است. غشای مایع آلامین ۳۳۶ در ابتدا (بازه‌ی زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه) سینتیک انتقال کندی را بهدلیل کند بودن فرایند بازیابی یون‌های اورانیم از غشای مایع ارایه می‌دهد بهطوری که کمتر از ۹٪ انتقال در این بازه‌ی زمانی صورت می‌گیرد. استخراج اورانیم از فاز دهنده توسط غشای مایع پس از ۸ ساعت تا ۹۴٪ افزایش می‌یابد. با این وجود، رهاسازی یون اورانیل از کمپلکس آن در فاز غشای مایع به داخل فاز گیرنده با سرعت آهسته‌تری اتفاق می‌افتد و این مرحله، تعیین‌کننده سرعت انتقال اورانیم می‌باشد.

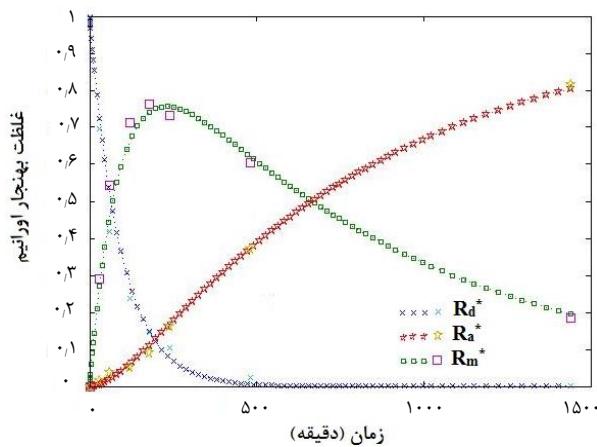




شکل ۸. اثر زمان انتقال بر درصد استخراج و انتقال اورانیم در روش غشای مایع توده‌ای در حالت آلامین ۳۳۶ سولفاته شده شرایط آزمایش: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Alamine336}] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$



شکل ۹. تغییرات غلظت بهنجار شده اورانیم در فازهای دهنده (R_d^*), غشای آلامین ۳۳۶ (R_a^*) و گیرنده (R_m^*) شرایط آزمایش: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Alamine336}] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$



شکل ۱۰. تغییرات غلظت بهنجار شده اورانیم در فازهای دهنده (R_d^*), غشای آلامین ۳۳۶ سولفاته شده (R_m^*) و گیرنده (R_a^*) شرایط آزمایش: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Alamine336}] = 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$

در ادامه جهت بهبود انتقال اورانیم از فاز دهنده به گیرنده، قبل از انجام آزمایش انتقال، فاز آلی استفاده شده به عنوان غشای مایع به مدت ۲۴ ساعت در مجاورت سولفوریک اسید (H_2SO_4) ۰.۱۵ مول بر لیتر قرار گرفت تا حامل موجود در آن به (R_2NH) تبدیل شود. آزمایش‌های انتقال اورانیم با استفاده از غشای مایع آلامین ۳۳۶ سولفاته شده انجام گردید که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با سولفاته کردن آلامین ۳۳۶، میزان انتقال تا ۸۱٪ بهبود می‌یابد. بهبود انتقال را می‌توان با استفاده از واکنش‌های (۹) و (۱۰) اینگونه توجیه کرد که مرحله استخراج (انتقال به فاز غشای مایع شامل دو مرحله تولید $(\text{R}_2\text{NH})_2\text{SO}_4$ و سپس تشکیل کمپلکس تجمع یون می‌باشد. با سولفاته کردن آلامین ۳۳۶ زمان لازم برای مرحله اول استخراج کاهش یافته و سرعت انتقال بهبود می‌یابد.

ثبت‌های سرعت، درجهٔ واکنش و درصد خطای نسبی مطلق با استفاده از کمینه کردن معادله (۲۴) توسطتابع MATLAB نرم‌افزار fminsearch به دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ گزارش شده و تغییرات غلظت بهنجار شده اورانیم در فازهای دهنده، غشای مایع و گیرنده در شکل ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در هر دو حالت استفاده از غشای مایع آلامین ۳۳۶ و آلامین ۳۳۶ سولفاته شده، در حالتی که درجهٔ واکنش استخراج و بازیابی برابر یک است، درصد خطای نسبی مطلق کمترین مقدار را دارد. در این حالت برای غشای مایع آلامین ۳۳۶ و آلامین ۳۳۶ سولفاته شده به ترتیب ثابت سرعت استخراج $1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ و $1.07 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ و ثابت سرعت بازیابی $5.56 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ و $1.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد. نتایج نشان داد که برای تمامی حالات، ثوابت سرعت استخراج و بازیابی در زمان استفاده از غشای مایع آلامین ۳۳۶ سولفاته شده از آلامین ۳۳۶ بیشتر است که با توجه به معادلات (۹) و (۱۰)، مؤید سرعت بالاتر انتقال است.



جدول ۱. ثابت‌های سرعت و درجهٔ واکنش معادلهٔ سینتیکی پیشنهادی برای انتقال اورانیم با استفاده از غشای مایع آلامین ۳۳۶ و آلامین ۳۳۶ سولفاته شده

حالات استخراج	درجهٔ واکنش بازیابی	ثابت سرعت استخراج (min ^{-۱})	ثابت سرعت بازیابی × ۱۰ ^۴ (min ^{-۱})		درصد خطای نسبی مطلق (%)
			آلامین ۳۳۶ سولفاته	آلامین ۳۳۶ سولفاته	
۲۲/۱۲	۲۴/۲۲	۱۲	۵/۵۶۷	۰/۰۱۰۷	۰/۰۰۶۱
۲۶/۵۳	۲۵/۲۴	۱۹	۱۰	۰/۰۱۰۷	۰/۰۰۶۱
۵۵/۹۹	۱۰۳	۷/۵۰۱	۱/۰۱۷	۰/۰۷۰۸۷	۰/۰۵۷۸
۵۹/۹۶	۱۰۱	۸/۰۹۱	۱/۰۰۷۸	۰/۰۷۰۸۶	۰/۰۵۷۸

مراجع

1. M.E. Nasab, *Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands*, *Fuel* **116** (2014) 595-600.
2. V.Opratko, *Purification of yellow cake*, U.S. Patent No. (1965) 174-821.
3. K.Chakrabarty, *Liquid membrane based technology for removal of pollutants from wastewater*, Doctor of philosophy thesis from IIT Guwahati (2010).
4. I. Diaconu et al. *Analytical applications of transport through bulk liquid membranes*, *Cri. Rev. Anal. Chem.* **46** (2016) 332-341.
5. G. Muthuraman et al. *Use of bulk liquid membrane for the removal of chromium (VI) from aqueous acidic solution with tri-n-butyl phosphate as a carrier*, *Desalination* **249** (2009) 884-890.
6. G. León and M.A. Guzmán, *Facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes containing D2EHPA as carrier. Kinetic study of the influence of some operational variables*, *Des. Water Treat.* **13** (2010) 267-273.
7. A. Dinkar et al. *Carrier mediated transport of thorium from nitric acid medium using 2-ethyl hexyl hydrogen 2-ethyl hexyl phosphonate (PC88A)/N-dodecane as carrier*, *Sep. Sci. Tech.* **48** (2013) 728-735.
8. S. Tarahomi et al. *Selective transport of silver (I) cation across a bulk liquid membrane containing bis-β-enamino ester as ion carrier*, *J. Braz. Chem. Soc.* **28** (2017) 68-75.
9. T.T. Teng et al. *Bulk liquid membrane and its applications in wastewater treatment*, *Wast. Eng. Adv. Wast. Treat. Sys.* (2014) 158.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله انتقال اورانیم از محیط سولفاته با استفاده از غشای مایع توده‌ای حاوی آلامین ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. اثر غلظت اورانیم و سولفوریک اسید در فاز دهنده، غلظت حامل در فاز غشای مایع، غلظت آمونیم کربنات در فاز گیرنده و سینتیک انتقال بررسی شد. فاز دهنده حاوی سولفوریک اسید ۰/۰۵ مول بر لیتر، آمونیم کربنات ۰/۰۱۵ مول بر لیتر به عنوان فاز گیرنده و غشای مایع آلامین ۳۳۶ با غلظت ۰/۰۱۲۵ مول بر لیتر، بهترین شرایط برای انتقال اورانیم را فراهم نمود. با افزایش غلظت سولفوریک اسید از غلظت ۰/۰۱ تا ۰/۰۱۵ مول بر لیتر به دلیل افزایش استخراج توسط غشای مایع، انتقال اورانیم افزایش یافت و سپس به دلیل کاهش استخراج، انتقال اورانیم به فاز گیرنده کاهش یافت. انتقال اورانیم با افزایش غلظت غشای مایع آلامین ۳۳۶ از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۱۲۵ مول بر لیتر افزایش و سپس به دلیل افزایش گرانزوی غشای مایع، کاهش یافت. با افزایش غلظت فاز گیرنده از ۰/۱ تا ۰/۰۵ مول بر لیتر آمونیم کربنات، انتقال اورانیم افزایش و در ورای آن به دلیل افزایش گرانزوی فاز گیرنده و مقاومت لایه مرزی فاز غشای مایع و گیرنده، کاهش اندکی یافت. با افزایش غلظت اورانیم از ۰/۰۱ تا ۰/۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در فاز دهنده، میزان انتقال به دلیل کاهش و افزایش به ترتیب ضریب توزیع استخراج و ضریب توزیع بازیابی، کاهش یافت. بیشینه انتقال اورانیم به فاز گیرنده پس از ۲۴ ساعت به دست آمد که ۷۴/۳٪ انتقال صورت گرفت. بررسی اثر زمان بر انتقال اورانیم نشان داد که عامل کنترل کننده سرعت انتقال، رهاسازی اورانیل از فاز غشای مایع به فاز گیرنده می‌باشد. فاز غشای مایع جهت بهبود انتقال اورانیم، سولفاته گردید که موجب بهبود انتقال اورانیم تا ۸۱٪ شد. بررسی‌های سینتیکی سیستم مورد مطالعه نشان داد که درجهٔ واکنش استخراج و بازیابی برابر یک است. برای غشای مایع آلامین ۳۳۶ و آلامین ۳۳۶ سولفاته شده به ترتیب ثابت سرعت استخراج 1 min^{-1} و $0/0061 \text{ min}^{-1}$ و ثابت سرعت بازیابی 10^{-4} min^{-1} و $5/56 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد.



10. M.M. Zahedi and S.M. Ghasemi, *Separation study of Mg²⁺ from seawater and RO brine through a facilitated bulk liquid membrane transport using 18-Crown-6*, *J. Wat. Reu. Desalination* (2016) 468-475.
11. V. Ghaffari et al. *The competitive and selective transport of metal cations through bulk liquid membrane by 5, 6,11,12-tetraphenyl-1,2,4,7, 8,10-hexa azo-cyclododeca-4,6,10,12-tetra-N-9,4-ditione and new synthesized phosphorus-nitrogen compound,(CF₃C(O)NH)(C₆H₁₁NH)P(O)[NHCH₂ C(CH₃)₂CH₂NH]P(O)(NHC₆H₁₁)(NHC(O)CF₃)*, *19th Iranian Seminar of Analytical Chemistry (ISAC 19)* (2013).
12. M. Shamsipur, R. Davarkhah, and A.R. Khanchi, *Facilitated transport of uranium (VI) across a bulk liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone in the presence of crown ethers as synergistic agents*, *Sep. Pur. Tech.* **71** (2010) 63-69.
13. M. Shamsipur et al. *Selective facilitated transport of uranium (VI) across a bulk liquid membrane containing benzoyltrifluoroacetone as extractant-carrier*, *Sep. Sci. Tech* **44** (2009) 2645-2660.
14. R.Davarkhah et al. *Kinetic studies on the extraction of uranium (VI) from phosphoric acid medium by bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid*, *J. Rad. Nuc. Chem.* **298** (2013).
15. J. Ramkumar, S. Nayak, and B. Maiti, *Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers*, *J. mem. sci.* **196** (2002) 203-210.
16. D. Nanda et al. *Selective and uphill transport of uranyl ion in the presence of some base metals and thorium across bulk liquid membrane by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid*, *Sep. Sci. Tech.* **37** (2002) 3357-3367.
17. K. Južnič and Š. Fedina, *The extraction of uranium (IV) from sulphuric acid by tri-octylamine in benzene*, *Micr. Acta* **62** (1974) 39-44.
18. S.J. Lyle and M. Tamizi, *A study of equilibria in the extraction of uranium (VI) from aqueous sulphate solution by tri-n-octylamine in benzene or petroleum spirit*, *Hydrometallurgy* **11** (1983) 1-11.
19. J.R. Kumar et al. *Solvent extraction of uranium (VI) and separation of vanadium (V) from sulfate solutions using Alamine 336*, *J. Rad. Nuc. Chem.* **285** (2010) 301-308.
20. J.R. Kumar et al. *A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions*, *Sep. Pur. Rev.* **40** (2011) 77-125.
21. F. Khanramaki et al. *Equilibrium and kinetic of uranium (VI) extraction from a sulfate leach liquor solution by Alamine 336 using single drop technique*, *Chem. Eng. Res. Des.* (2017).
22. F. Khanramaki et al. *Investigation of liquid extraction and thermodynamic studies on uranium from sulfate solution by Alamine 336 as an extractant*, *Int. J. Env. Sci. Tech.* (2017) 1-10.
23. G. Ramadevi et al. *Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent*, *J. Rad. Nuc. Chem.* **294** (2012) 13-18.
24. C.-J. Kim et al. *Solvent extraction studies on uranium using amine based extractants and recovery from low grade ore leach liquors*, *J. Braz. Chem. Soc.* **23** (2012) 1254-1264.
25. C. Morais et al. *Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide*, *Min. eng.* **18** (2005) 1331-1333.
26. J. Rydberg, *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*, CRC Press (2004).
27. F. Hurst, and D. Crouse, *Recovery of uranium from amine extractants with ammonium carbonate*, in, *Oak Ridge National Lab., Tenn* (1961).
28. V. Pandey ,A. Chakraborty, and N. Maity, *Preparation of nuclear grade uranium oxide from Jaduguda leach liquor*, (1991).
29. D.J. Crouse and K. Brown, *Amine extraction processes for uranium recovery from sulfate liquors*, *Oak Ridge National Laboratory* (1956).
30. D. Crouse and K. Brown, *Amine extract processes for uranium recovery from sulfate liquors*. VOL. I, Oak Ridge National Lab., Tenn. (1955).
31. F. Zahakifar et al. *Solvent extraction of uranium (VI) from leach liquor solution of Bandar Abbas Gachin ore using Alamine 336*, *Nuc. Sci. Tech. in Press* (2017).
32. É. Avelar et al. *modeling of the solvent extraction equilibrium of uranium sulfate with Alamine 336*, *Braz. J. Chem. Eng.* **34** (2017) 355-362.
33. N. Yakubu and A. Dudeney, *A study of uranium solvent extraction equilibria with alamine 336 in kerosene*, *Hydrometallurgy* **18** (1987) 93-104.
34. A. Yilmaz, et al. *Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix [4] arene dioxaoctylamide derivative*, *Sep. Pur. Tech.* **59** (2008) 1-8.
35. I.H. Gubbuk et al. *Kinetic study of mercury (II) transport through a liquid membrane containing calix [4] arene nitrile derivatives as a carrier in chloroform*, *Desalination* **261** (2010) 157-161.
36. W. Zhang et al. *Kinetic study of chromium (VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier*, *Chem. Eng. J.* **150** (2009) 83-89.
37. A.Ö. Saf, S. Alpaydin, and A. Sirit, *Transport kinetics of chromium (VI) ions through a bulk liquid membrane containing p-tert-butyl calix [4] arene 3-morpholino propyl diamide derivative*, *J. mem. sci.* **283** (2006) 448-455.
38. D. He, M. Ma, and Z. Zhao, *Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers*, *J. Mem. Sci.* **169** (2000) 53-59.



39. D. He and M. Ma, *Kinetics of cadmium (II) transport through a liquid membrane containing tricapryl amine in xylene*, *Sep. Sci. Tech.* **35** (2000) 1573-1585
40. M. Ma et al. *Kinetics of europium (III) transport through a liquid membrane containing HEH (EHP) in kerosene*, *Talanta* **55** (2001) 1109-1117.
41. C. Wilke and P. Chang, *Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*, *AIChE J.* **1** (1955) 264-270.
42. W. Zhang et al. *Simultaneous removal and recovery of copper (II) from acidic wastewater by hollow fiber renewal liquid membrane with LIX984N as carrier*, *Chem. Eng. J.* **157** (2010) 230-237.
43. S. Dadfarnia and M. Shamsipur, *Highly selective membrane transport of Zn²⁺ ion by a cooperative carrier composed of 1, 10-diaza-18-crown-6 and palmitic acid*, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **65** (1992) 2779-2783.

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 ضحاکی‌فر، امیر چرخی، میثم تراب‌مستعدی، رضا داورخواه (۱۴۰۰)، بررسی بازیابی اورانیم از محیط سولفاته توسط غشای مایع توده‌ای حاوی آلامین ۳۳۶ در کروزن، ۱۱-۲۰، ۹۵

DOI: [10.24200/nst.2020.1115](https://doi.org/10.24200/nst.2020.1115)Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1115.html