

استخراج اورانیم از محیط سولفوریک اسید توسط غشای درون پلیمری (PIM) حاوی استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶

پریسا ظاهری*، رضا داورخواه، فاضل ضحاک‌فر

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

*Email: pzaheri@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۹/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱۲/۲۵

چکیده

غشای درون پلیمری بر پایه پلی‌وینیل کلراید (PVC) حاوی استخراج‌گر آل‌امین ۳۳۶ و نرم‌ساز پلی‌اکسی‌اتیلن‌آلکیل‌اتر (POE) برای انتقال اورانیم از محیط سولفوریک مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور تأثیر غلظت آل‌امین ۳۳۶ و نرم‌ساز POE در فاز غشا، غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک، نوع و غلظت فاز بازیاب‌کننده بر میزان شار اورانیم از میان غشا بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای درون پلیمری با ترکیب ۴۰٪ وزنی آل‌امین ۳۳۶، ۲۳/۲۱٪ وزنی نرم‌ساز POE و ۳۶/۷۹٪ وزنی PVC، غلظت ۰/۱ M سولفوریک اسید در فاز خوراک و بازیاب‌کننده آمونیم کربنات ۰/۵ M منجر به بیش‌ترین میزان شار اورانیم ($1.82 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$) از میان غشا می‌شود. هم‌چنین مطالعه اثر غلظت اورانیم در فاز خوراک نشان داد که در محدوده غلظت مورد بررسی، انتقال اورانیم از میان غشا توسط نفوذ یون‌های اورانیم از میان لایه انتقال جرم در فاز خوراک و تشکیل کمپلکس بین اورانیم و ماده استخراج‌گر آل‌امین ۳۳۶ کنترل می‌شود. در نهایت پایداری غشای ساخته شده در طول هشت آزمایش بررسی شد که نتایج حاصل از آن حاکی از پایداری کامل غشا در طول پنج آزمایش بود.

کلیدواژه‌ها: غشای درون پلیمری، آل‌امین ۳۳۶، پلی‌اکسی‌اتیلن‌آلکیل‌اتر، اورانیم، سولفوریک اسید، آمونیم‌کربنات

Extraction of uranium from the sulfuric acid solution using a polymer inclusion membrane containing alamine336

P. Zaheri*, R. Davarkhah, F. Zahakifar

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

Research Article

Received 7.12.2020, Accepted 15.3.2021

Abstract

A Polyvinyl chloride (PVC)-based polymer inclusion membrane (PIM) containing alamine336 as the extractant and Polyoxyethylene alkyl ether (POE) as the plasticizer was used for the Transport of uranium from sulfate solution. The effects of extractant and plasticizer concentration in the membrane, sulfuric acid concentration in the feed phase, stripping agent type, and concentration were investigated. The maximum flux of $1.82 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ was obtained using a PIM consisting of 40 wt.% alamine336, 23.21 wt.% POE and 36.79 wt.% PVC, 0.1 M sulfuric acid in the feed phase, and 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as the stripping phase. The effect of the initial concentration of uranium in the feed phase on uranium transport was also studied. The results show that in the studied range of uranium concentration, the Transport of uranium through the membrane was controlled by diffusion of uranyl ions through the feed phase mass transfer layer. The prepared PIM showed appropriate stability for the Transport of uranium for five consecutive experiments.

Keywords: Polymer inclusion membrane, Alamine336, Polyoxyethylene alkyl ether, Uranium, Sulfuric acid solution, Ammonium carbonate



۱. مقدمه

به دست می‌آید. با ترکیب این اجزا به نسبت مناسب، یک لایه فیلم نازک، انعطاف‌پذیر و پایدار تشکیل می‌شود که برای فرایند انتقال مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. این نوع غشا مشابه غشای مایع تثبیت شده می‌باشد که در آن ماده استخراج‌گر درون یک ماتریس پلیمری قرار می‌گیرد. بنابراین در مقابل خارج شدن ماده استخراج‌گر از پایه پلیمری و حل شدن آن در فازهای آبی پایدار بوده و می‌تواند راه‌حلی برای مسئله ناپایداری فرایندهای غشای مایع باشد [۷]. این مهم پژوهشگران زیادی را از سال ۱۹۶۷ به پژوهش در این زمینه علاقه‌مند کرده است.

اورانیم به دلیل به کارگیری به عنوان سوخت هسته‌ای و همچنین به جهت منابع بسیار محدود آن، فلز بسیار ارزشمندی است. بنابراین بازیابی این فلز خصوصاً از منابعی با غنای کم، همواره توجه دانشمندان حوزه‌ی علوم جداسازی را به خود معطوف داشته است. اگرچه مطالعات گسترده‌ای در زمینه جداسازی اورانیم با استفاده از انواع غشاهای مایع در منابع وجود دارد [۸-۱۳]، با این وجود تعداد محدودی پژوهش در زمینه انتقال اورانیم توسط سیستم غشای درون پلیمری انجام شده است. متسوکا و همکاران انتقال اورانیم توسط سیستم PIM حاوی استخراج‌کننده TBP را مورد بررسی قرار دادند. غشای ساخته شده به دلیل انحلال نسبی TBP در آب و در نتیجه پایداری کم غشا، برای کاربردهای عملی مناسب نمی‌باشد [۱۴]. بایو و همکاران، انتقال اورانیم و مولیبدن را با به کارگیری غشای ساخته شده از پلیمر CTA حاوی TOPO به عنوان استخراج‌گر و NPOE به عنوان ماده نرم‌ساز مطالعه کردند. آن‌ها با مقایسه خواص انتقال غشای ساخته شده با غشای مایع تثبیت شده، نشان دادند که درصد انتقال اورانیم و مولیبدن در غشای درون پلیمری به مراتب بیشتر است، با این حال موفق به استخراج کامل اورانیم نشدند [۱۵]. در پژوهش دیگری، الکساندر و همکاران از استخراج‌گرهای صنعتی برای جداسازی اورانیم از محلول‌های سولفات در این سیستم غشایی استفاده کردند. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای درون پلیمری با ترکیب ۶۰٪ وزنی پلیمر PVC و ۴۰٪ وزنی استخراج‌گر D2EHPA، دارای بیش‌ترین میزان استخراج اورانیم می‌باشد. همچنین این گروه پژوهشی نشان دادند که غشای ساخته شده از ۴۰٪ وزنی D2EHPA، ۱۰٪ وزنی NPOE و ۵۵٪ وزنی PVC در مقایسه با غشای حاوی ۴۵٪ وزنی D2EHPA و ۵۵٪ وزنی PVC، تنها به مقدار ناچیزی میزان انتقال اورانیم را بهبود داده است. بنابراین برای کاهش هزینه‌ها، استفاده از این غشا بدون ماده نرم‌ساز را ترجیح دادند [۱۶-۱۷]. ماهانتی و همکاران جداسازی اکتینیدها از محلول‌های اسیدی را توسط غشای پلیمری CTA

در حال حاضر روش استخراج با حلال^۱ یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای جداسازی و خالص‌سازی یون‌های فلزی می‌باشد. از مزایای این روش می‌توان به سادگی، سرعت و کاربرد گسترده آن برای جداسازی مقادیر کم تا بسیار زیاد ماده حل‌شونده اشاره کرد. با این حال این روش دارای محدودیت‌هایی از قبیل تشکیل امولسیون، طغیان^۲ و مصرف زیاد ماده استخراج‌گر می‌باشد [۱]. تلاش‌ها در جهت غلبه بر این مشکلات و حفظ سادگی و سرعت فرایند، منجر به استفاده از تکنولوژی غشای مایع شده است [۲]. فن‌آوری جداسازی با غشای مایع رویکردی نسبتاً جدید است؛ به گونه‌ای که انتقال کاتیون از میان پیکربندی‌های گوناگون غشای مایع توده‌ای^۳، امولسیون^۴ و تثبیت شده^۵ توجه فرایندهای را خصوصاً برای جداسازی و بازیابی فلزات مهم و استراتژیک از محلول‌های رقیق آن‌ها و همچنین در رفع آلودگی و آمایش پسمان‌های با پرتوزایی کم و متوسط در دهه‌های اخیر به خود معطوف داشته است. غشای مایع از دو فاز همگن و کاملاً اختلاط‌پذیر به نام‌های فاز دهنده^۶ و گیرنده^۷ تشکیل شده که توسط فاز سوم (فاز غشا)، که غیرقابل حل در دو فاز دیگر است، از هم جدا شده‌اند. در بیش‌تر موارد، فازهای دهنده و گیرنده محلول‌های آبی هستند. به علت شرایط ترمودینامیکی مطلوب ایجاد شده در سطح بین فاز دهنده و فاز غشا، برخی اجزا از فاز دهنده استخراج شده و به فاز غشا منتقل می‌شوند. هم‌زمان با آن، شرایط در سطح مشترک فاز غشا و گیرنده انتقال این اجزا از فاز غشا به فاز گیرنده را مهیا می‌کند. بدین ترتیب اجزا از فاز دهنده به فاز گیرنده به واسطه غشای مایع منتقل می‌شوند [۳].

روش غشای مایع به دلیل استخراج و بازیابی هم‌زمان در یک مرحله، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی کم‌تر، مصرف انرژی پایین‌تر، استفاده اقتصادی از استخراج‌کننده‌های گران‌قیمت و فاکتور جداسازی بالا همواره مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده است [۴]. با این وجود یکی از محدودیت‌های استفاده از روش غشای مایع، پایداری کم آن است که مانع استفاده گسترده آن در صنعت شده است [۵].

غشاهای درون پلیمری^۸ از قالب‌گیری یک محلول همگن معمولاً سه‌جزیی شامل پلیمر، ماده نرم‌ساز^۹ و ماده استخراج‌گر

1. Solvent Extraction
2. Flooding
3. Bulk Liquid Membrane
4. Emulsion Liquid Membrane
5. Supported Liquid Membrane
6. Donor Phase
7. Receiving Phase
8. Polymer Inclusion Membrane
9. Plasticizer



تهیه شده، از یک دستگاه میکرومتر دیجیتالی مدل INSIZE استفاده شد.

۳.۲ روش تهیه غشا

برای تهیه غشا، ابتدا مقدار مشخصی از استخراج گر آلومین ۳۳۶ و نرم ساز POE در یک بشر ریخته و ۱۰ mL حلال THF به آن اضافه شد. محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا هم زده شود. در این حین مقدار مشخصی از پلیمر PVC، به تدریج به محلول اضافه شد. بعد از مدت ۲ ساعت، عمل هم زدن متوقف شده و محلول همگن حاصل درون ظرف پتری دیش با قطر ۷ cm ریخته شد. ظرف پتری دیش با یک پوشش آلومینیمی که دارای چند منفذ می باشد، پوشیده شد تا حلال THF به آرامی تبخیر گردد. بعد از مدت ۲۴ ساعت، غشای به دست آمده با ریختن آب مقطر در ظرف از آن جدا شد تا برای انجام آزمایش های انتقال مورد استفاده قرار گیرد. ضخامت غشا از میانگین ضخامت اندازه گیری شده در نقاط مختلف آن تعیین شد.

۴.۲ آزمایش های انتقال اورانیم از میان غشا

برای انجام آزمایش های انتقال، از سیستم نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد. این سیستم شامل دو محفظه شیشه ای با حجم های ۲۰۰ mL برای فازهای دهنده و گیرنده می باشد. غشای ساخته شده بین این دو محفظه شیشه ای قرار می گیرد و سپس فاز خوراک شامل اورانیم با غلظت 1.0×10^{-4} M به داخل محفظه شماره ۱ و فاز بازیاب کننده به داخل محفظه شماره ۲ ریخته می شود. محلول های آبی درون محفظه ها توسط همزن مغناطیسی با دور ۶۰۰ rpm هم زده می شوند. سطح مؤثر غشا در این سیستم 17.35 cm^2 می باشد. پس از مدت زمان ۱۲ ساعت، هم زدن غشاء متوقف می گردد و غلظت یون اورانیم در دو فاز دهنده و گیرنده توسط دستگاه ICP اندازه گیری می شود. میزان استخراج و بازیابی اورانیم و هم چنین میانگین شار عبوری از غشا به ترتیب توسط رابطه های ۱، ۲ و ۳ محاسبه می گردد.

$$\text{درصد استخراج} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{C_s}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{میانگین شار} = \frac{V \times C_s}{A \times t} \quad (3)$$

در این رابطه ها، C_o ، C_f ، C_s به ترتیب غلظت اولیه اورانیم در فاز خوراک، غلظت اورانیم در فاز خوراک در لحظه t و غلظت اورانیم در فاز بازیاب کننده در لحظه t می باشد. V حجم فاز خوراک و A سطح مؤثر غشا می باشد. تمام آزمایش ها در دمای محیط (25°C) انجام شده است.

شامل استخراج گر T-DGA و نرم ساز NPOE بررسی کردند [۱۸]. آن ها هم چنین از استخراج گر دی گلیکول آمید شاخه دار برای بازیابی اکتینیدها از محلول های اسیدی استفاده کردند [۷]. تاکنون بسیاری از آمین های با وزن مولکولی بالا در محلولی از حلال آلی به منظور استخراج اورانیم از سنگ معدن آن بعد از فروشویی این کانسنگ ها با سولفوریک اسید مورد مطالعه قرار گرفته اند [۱۹-۲۱]. هم چنین این آمین ها از ابعاد مختلف نظیر قیمت و بازده عملیات مورد ارزیابی واقع شده اند. با این حال بر اساس منابع به کارگیری این آمین ها در سیستم های غشایی به عنوان حامل بسیار محدودترند [۲۲]. یکی از کارآمدترین آمین های تجاری به منظور استخراج اورانیم از محلول های فروشویی سولفوریک اسید به لحاظ انتخاب گری و نیز بازده استخراج، آلومین ۳۳۶ می باشد. با وجود این، به رغم مطالعات گسترده در حوزه استخراج با حلال [۲۳-۲۷] و غشای مایع [۲۸-۲۹] با این استخراج گر، جستجو در منابع نشان می دهد که در ارتباط با به کارگیری آلومین ۳۳۶ در سیستم های غشای درون پلیمری به منظور انتقال اورانیم از محلول های فروشویی سولفوریک اسید، هیچ گونه پژوهشی انجام نگرفته است. از این رو در کار پژوهشی حاضر، ضمن تهیه غشای درون پلیمری حاوی آلومین ۳۳۶ و بررسی مشخصات آن، برای نخستین بار از این غشاء برای جداسازی و انتقال رو به بالای یون اورانیم از محیط های سولفوریک اسید بهره گرفته خواهد شد.

۲. مواد و روش ها

۲.۱ واکنش گرهای شیمیایی

استخراج گر آلومین ۳۳۶ از شرکت نسان^۱ چین و پلی وینیل کلراید (PVC) با جرم مولکولی بالا، تتراهیدروفوران (THF)، کربنات آمونیم، کربنات سدیم، نیتریک اسید، سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، نیترات سدیم، کلرید آمونیم، بی کربنات سدیم و فلورید سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. پلی اکسی اتیلن آلکیل اتر (POE)، با طول زنجیره آلکیل ۱۲ و ۳ گروه قطبی اکسی اتیلن، از شرکت "کیمیگران امروز" خریداری شد. اورانیل استات دی هیدرات نیز از پادمان پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای تهیه شد.

۲.۲ دستگاه ها

از دستگاه اسپکترومتر نشر اتمی با پلاسما کویل شده القایی ICP/AES ساخت شرکت Varian مدل Liberty 150AX Turbo برای آنالیز کمی محتوای یون های فلزی نمونه ها استفاده شد. برای اندازه گیری ضخامت غشای



گونه غالب اورانیوم در فاز خوراک به صورت طرح گونه در شکل ۲ نمایش داده شده است.

۲.۳ پارامترهای مؤثر در میزان انتقال اورانیوم از میان غشای درون پلیمری

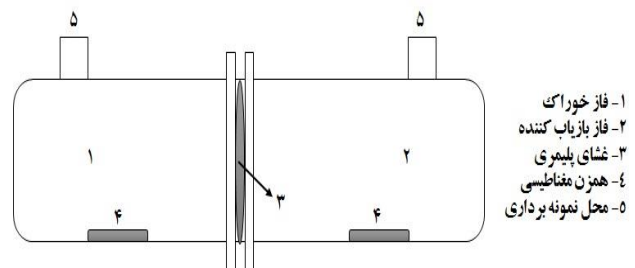
۱.۲.۳ اثر غلظت آلومین ۳۳۶ در غشا

تأثیر غلظت آلومین ۳۳۶ در نقش حامل بر انتقال اورانیوم (VI) تحت شرایط تجربی ذیل مورد بررسی واقع شد: فاز دهنده (محلول $1.0 \times 10^{-4} M$ اورانیوم (VI) در سولفوریک اسید $0.1 M$) و فاز گیرنده (محلول آمونیم کربنات $0.5 M$). انتقال اورانیوم (VI) در گستره 0° تا 60° (وزنی-وزنی) از آلومین ۳۳۶ مورد بررسی واقع شد (جدول ۱).

داده‌ها در شکل ۳ بیان‌گر این هستند که به موازات افزایش غلظت حامل از 0° تا 23.21% وزنی، شار از 3.4×10^{-10} تا $1.8 \times 10^{-7} \text{ mole/m}^2\text{s}$ افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت می‌ماند. به این ترتیب، شار اورانیوم (VI) با غلظت استخراج‌گر فزونی یافته و به عبارت دیگر قابلیت استخراج در فاز غشا افزایش می‌یابد. با افزایش بیش‌تر غلظت آلومین ۳۳۶ تا میزان 60% وزنی، غشای به دست آمده دارای سطح روغنی و کدر رنگ بوده و مقاومت مکانیکی پایینی داشت، به طوری که امکان استفاده از آن در انجام آزمایش‌های انتقال وجود نداشت. با توجه به نتایج به دست آمده، در ادامه آزمایش‌های انتقال اورانیوم (VI)، غلظت استخراج‌گر آلومین ۳۳۶ در غشای تهیه شده برابر با 40% وزنی در نظر گرفته شد.

۲.۲.۳ اثر ماده نرم‌ساز در غشا

نرم‌ساز به منظور افزایش نرمی و انعطاف‌پذیری پلیمر و در نتیجه افزایش شار ذرات از میان غشا به آن اضافه می‌شود [۱۸]. به منظور بررسی اثر غلظت نرم‌ساز POE در غشا بر عملکرد آن در استخراج یون‌های اورانیوم (VI)، غشاهایی با غلظت‌های مختلفی از POE ساخته شدند و برای انتقال یون‌های اورانیوم مورد آزمایش قرار گرفتند (جدول ۲). نتایج به دست آمده در شکل ۴ نشان می‌دهند که در غیاب ماده نرم‌ساز، میزان شار اورانیوم تقریباً صفر می‌باشد. با افزودن ماده نرم‌ساز POE به ترکیب غشا تا 23.21% وزنی، میزان نفوذپذیری غشا به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده نقش مهم ماده نرم‌ساز در کاهش مقاومت انتقال جرم ذرات در غشا است [۳۱]. با افزایش بیش‌تر غلظت ماده نرم‌ساز، میزان شار اورانیوم (VI) تقریباً ثابت می‌ماند. از طرفی در غلظت‌های بالاتر از 23.21% وزنی، غشای تهیه شده شفاف نبوده و دارای سطح روغنی است که نشان‌دهنده ناسازگاری ماده نرم‌ساز با پلیمر PVC در غلظت‌های بالا می‌باشد. بنابراین غلظت 23.21% وزنی ماده نرم‌ساز، به عنوان غلظت بهینه انتخاب می‌شود.



شکل ۱. طرح‌واره سیستم مورد استفاده برای انتقال از میان غشای درون پلیمری.

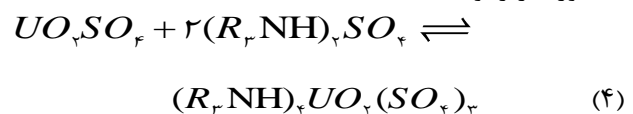
۳. نتایج و بحث

۱.۳ بخش نظری

۱.۱.۳ واکنش در سطح مشترک غشا/فازخوراک

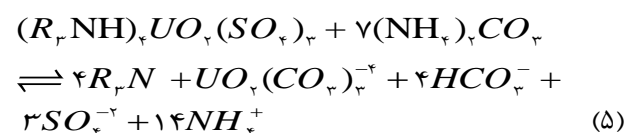
یون‌های اورانیل حل شده در محیط سولفوریک‌اسید به شکل گونه‌های مختلفی نظیر UO_2SO_4 ، $UO_2(SO_4)_2^-$ ، $UO_2(SO_4)_3^{2-}$ ، $UO_2(SO_4)_4^{3-}$ موجود هستند که غلظت هر یک از این گونه‌ها تابعی از غلظت سولفات آزاد موجود در محلول می‌باشد. در محیط سولفوریک اسید $0.1 M$ ، غلظت سولفات آزاد تقریباً معادل با $0.32 M$ می‌باشد [۳۰]. در این میزان از غلظت سولفات آزاد بر طبق محاسباتی که کریستین بواقی [۱۹] انجام داده است، گونه‌ی غالب اورانیوم در محیط UO_2SO_4 می‌باشد.

از سوی دیگر بر پایه مطالعات صورت گرفته در زمینه استخراج با حلال در محیط سولفوریک اسید $0.1 M$ ، آلومین ۳۳۶ (R_3N) در سطح مشترک غشا با پذیرفتن پروتون، گونه‌ی خنثای $(R_3NH)_2SO_4$ را ایجاد می‌کند. به این ترتیب، اصولاً یون‌های اورانیل در این میزان از غلظت سولفوریک‌اسید، می‌بایست به طور عمده به شکل کمپلکس تجمع یونی $(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2$ استخراج شوند [۱۹]. بنابراین واکنش اصلی انجام گرفته در سطح مشترک غشا/فازخوراک را می‌توان به صورت زیر نوشت:



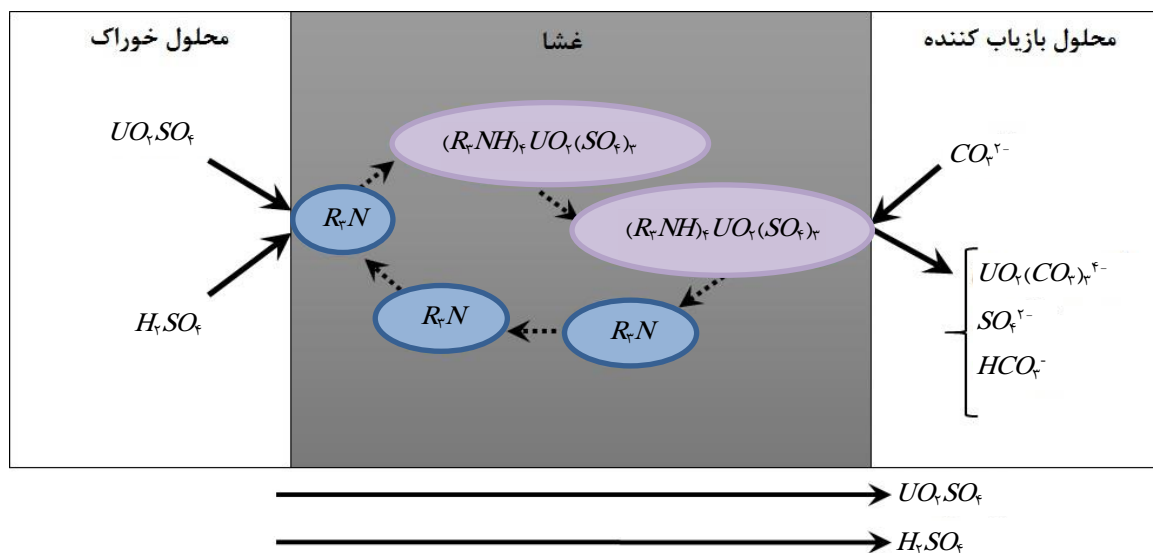
۲.۱.۳ واکنش در سطح مشترک غشا/فازبازیاب‌کننده

واکنش در سطح مشترک غشا/فازبازیاب‌کننده و در حضور آمونیم کربنات $0.5 M$ عبارت خواهد بود از:



انتقال یون‌های اورانیل با جریانی از انتقال همسوی یون‌های سازنده‌ی سولفوریک‌اسید، یعنی آنیون سولفات و پروتون همراه خواهد بود. سازوکار انتقال زوج شده‌ی اورانیل سولفات به عنوان

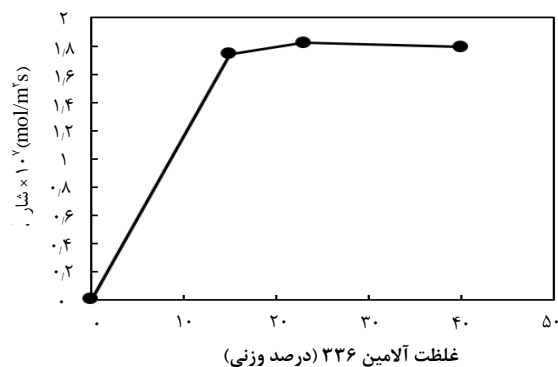
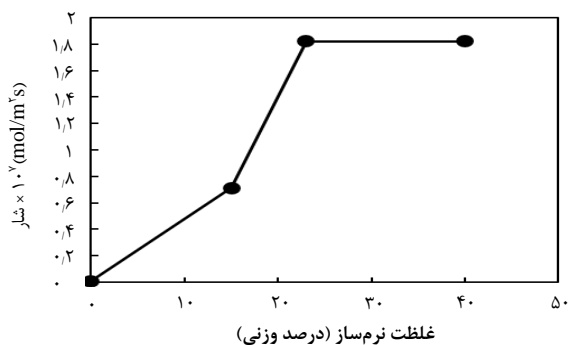




شکل ۲. سازوکار انتقال زوج شده اورانیل سولفات از میان غشای درون پلیمری حاوی آلومین ۳۳۶.

جدول ۱. مشخصات غشای درون پلیمری حاوی غلظت‌های مختلف استخراج‌گر آلومین ۳۳۶

شکل ظاهری غشا	ضخامت غشا (μm)	درصد وزنی استخراج‌گر	ترکیب غشا
شفاف	25±3	۰	۶۵ نرم‌ساز + ۲۱۵ پلیمر
شفاف	25±3	۱۵	۴۲ آلومین ۳۳۶ + ۶۵ نرم‌ساز + ۱۷۳ پلیمر
شفاف	25±3	۲۳,۲۱	۶۵ آلومین ۳۳۶ + ۶۵ نرم‌ساز + ۱۵۰ پلیمر
شفاف	25±3	۴۰	۱۱۲ آلومین ۳۳۶ + ۶۵ نرم‌ساز + ۱۰۳ پلیمر
کدر و مقاومت مکانیکی پایین	25±3	۶۰	۱۶۸ آلومین ۳۳۶ + ۶۵ نرم‌ساز + ۴۷ پلیمر



شکل ۴. تأثیر غلظت نرم‌ساز POE در غشا بر شار اورانیم(VI) شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول ۱۰×۱۰^{-۴} M اورانیم(VI) در سولفوریک اسید ۰,۱M)، فاز گیرنده (محلول آمونیم کربنات ۰,۵M).

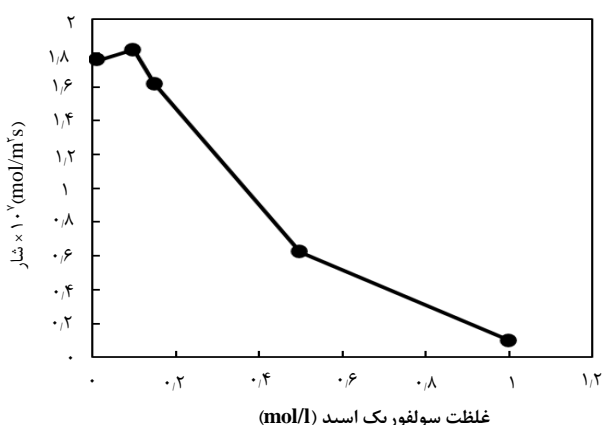
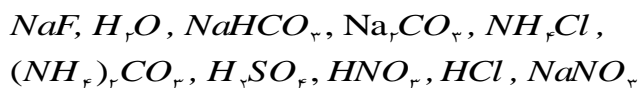
شکل ۳. اثر غلظت آلومین ۳۳۶ در غشا بر شار اورانیم(VI) شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول ۱۰×۱۰^{-۴} M اورانیم(VI) در سولفوریک اسید ۰,۱ M)، فاز گیرنده (محلول آمونیم کربنات ۰,۵M).

جدول ۲. مشخصات غشای درون پلیمری حاوی غلظت‌های مختلف نرم‌ساز POE

شکل ظاهری غشا	ضخامت غشا (μm)	درصد وزنی نرم‌ساز	ترکیب غشا
شفاف و دارای انعطاف‌پذیری کم	25±3	۰	۱۱۲ آلومین ۳۳۶ + ۱۶۸ پلیمر
شفاف و انعطاف‌پذیر	25±3	۱۵	۱۱۲ آلومین ۳۳۶ + ۴۲ نرم‌ساز + ۱۲۶ پلیمر
شفاف و انعطاف‌پذیر	25±3	۲۳,۲۱	۱۱۲ آلومین ۳۳۶ + ۶۵ نرم‌ساز + ۱۰۳ پلیمر
کدر و دارای سطح روغنی	25±3	۴۰	۱۱۲ آلومین ۳۳۶ + ۱۱۲ نرم‌ساز + ۵۶ پلیمر

۴.۲.۳ اثر نوع و غلظت فاز بازیاب‌کننده

آزمایش‌های مبسوط انجام شده در این بخش نشان دادند که انتقال یون‌های اورانیل از عرض غشاء کاملاً وابسته به ماهیت و غلظت محلول به کار گرفته شده به عنوان فاز بازیاب‌کننده است. شکل ۶ نشان می‌دهد که از میان محلول‌های آبی بازیاب‌کننده‌ی مختلف با غلظت ۰.۵ M برای استخراج معکوس اورانیم از غشای بارگذاری شده با آلومین ۳۳۶ نظیر:



شکل ۵. تأثیر غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک بر شار اورانیم(VI) شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول ۱.۰ × ۱۰^{-۴} M اورانیم(VI))، فاز گیرنده (محلول آمونیم کربنات ۰.۵M)، غشا (۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳.۲۱٪ وزنی نرم‌ساز POE و ۳۶.۷۹٪ وزنی PVC).



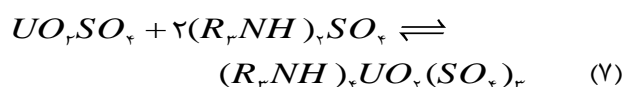
شکل ۶. اثر نوع محلول آبی بازیاب‌کننده بر شار اورانیم(VI). شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول ۱.۰ × ۱۰^{-۴} M اورانیم(VI)) در سولفوریک اسید ۰.۱ M، غشا (۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳.۲۱٪ وزنی نرم‌ساز POE و ۳۶.۷۹٪ وزنی PVC)، غلظت فاز بازیاب‌کننده: ۰.۵ M.

۳.۲.۳ اثر غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک

تأثیر غلظت سولفوریک اسید در فاز خوراک بر میزان انتقال مورد بررسی واقع شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در گستره‌ی ۰.۱ تا ۱.۰ M از غلظت سولفوریک اسید، مقدار بیشینه‌ی شار اورانیم(VI) در غشا به ازای غلظت ۰.۱ M اسید حاصل می‌گردد. به استناد نتایج مطالعات حاصل از استخراج با حلال در منابع [۳۲]، این مقدار بیشینه را می‌توان به تبدیل آلومین ۳۳۶ در فاز غشا به گونه‌ی آمین سولفات بر اساس تعادل زیر:



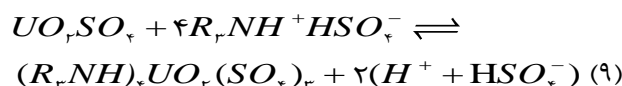
و متعاقب آن استخراج اورانیم(VI) طبق واکنش رابطه ۷ مرتبط دانست:



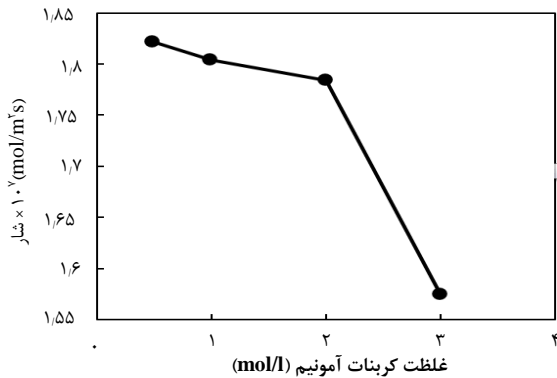
هم‌چنین کاهش شدید در میزان شار در غلظت‌های بالاتر از ۰.۱ M اسید را می‌توان به تبدیل آلومین ۳۳۶ در فاز غشا به گونه‌ی آمین بی سولفات بر اساس واکنش زیر نسبت داد:



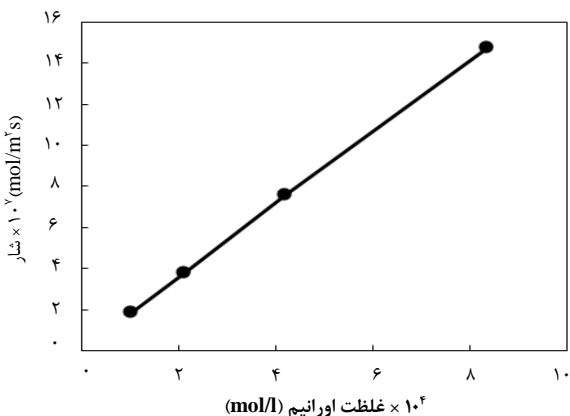
که همین امر همان‌طور که واکنش زیر آن را نشان می‌دهد، استخراج اورانیم(VI) را به داخل غشا نامطلوب می‌سازد:



عملکرد غشای ساخته شده با دیگر غشاهای ساخته شده توسط پژوهشگران برای انتقال اورانیم مورد مقایسه قرار گرفت. از آنجا که شرایط آزمایشگاهی در کار پژوهشگران متفاوت است، از این رو به جای فلاکس انتقال جرم، نفوذپذیری غشاها مورد مقایسه قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۳، غشای ساخته شده نفوذپذیری بالایی دارد.



شکل ۷. اثر غلظت آمونیم کربنات در فاز بازیاب‌کننده بر شار اورانیم (VI). شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول 1.0×10^{-4} M اورانیم (VI) در سولفوریک اسید 0.1 M)، غشا (۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳٪ وزنی نرم‌ساز POE و ۳۶٪ وزنی PVC).



شکل ۸. اثر غلظت اورانیم (VI) در فاز خوراک بر شار آن شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول اورانیم (VI) در سولفوریک اسید 0.1 M)، فاز گیرنده (محلول آمونیم کربنات 0.5 M)، غشا (۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳٪ وزنی نرم‌ساز POE و ۳۶٪ وزنی PVC).

جدول ۳. مقایسه غشاهای مختلف از جهت نفوذپذیری اورانیم

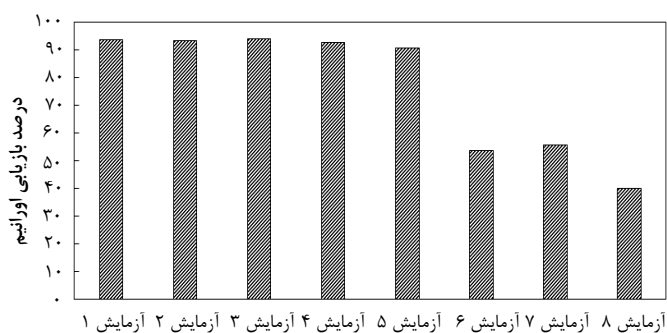
مراجع	نفوذپذیری $\times 10^{-6}$ (m/s)	ترکیب غشای PIM
[۱۷]	۶۹۶	۴۵٪ وزنی D2EHPA + ۵۵٪ وزنی PVC
[۳۳]	۲۴۰	۷۵٪ وزنی TBP + ۲۵٪ وزنی PVC
[۱۴]	۴۷۶	۶۲٪ وزنی TBP + ۳۸٪ وزنی CTA
[۱۵]	۲۱۵	۱۸٪ وزنی TOPO + ۴۲٪ وزنی NPOE + ۴۰٪ وزنی CTA
پژوهش حاضر	۶۷۴	۴۰٪ وزنی ۳۳۶ Alamine + ۲۳٪ وزنی POE + ۳۶٪ وزنی PVC

تنها آمونیم کربنات از همه کارآمدتر است و بازیابی اورانیم با شار تقریبی 1.8×10^{-7} mol/m²s امکان‌پذیر است. اثر غلظت آمونیم کربنات در گستره غلظتی ۰.۳ تا ۵.۰ M نیز بر شار اورانیم مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۷) و مشخص شد که با افزایش غلظت این ترکیب در فاز بازیاب‌کننده، شار اورانیم از 1.8×10^{-7} mol/m²s تا 1.57×10^{-7} mol/m²s کاهش می‌یابد. همچنین آزمایش‌ها نشان می‌دهند که به ترتیب حدود ۶۷٪ و ۶۰٪ اورانیم با استفاده از سدیم هیدروژن کربنات و سدیم فلوئورید به داخل فاز بازیاب‌کننده استخراج می‌گردد. سایر عوامل بازیاب‌کننده تنها قادر به انتقال کمتر از ۵۰٪ اورانیم از میان غشاء هستند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، عوامل بازیاب‌کننده با ویژگی قلیایی بهتر از عوامل با خواص خنثی و اسیدی به منظور استخراج معکوس یون اورانیل از غشا عمل می‌نمایند. به این ترتیب، ظاهراً کارآمدترین سازوکار در بازیابی اورانیم از غشاء آن است که گروه آمینی پروتونه شده در کمپلکس تجمع یونی واقع در سطح غشاء/ فاز بازیاب‌کننده می‌بایست پروتون خود را آزاد ساخته تا حامل وادار به رها ساختن اورانیم (VI) گردد. بدیهی است که وقوع این امر وابسته به مقدار pH بوده و در محیط‌های قلیایی تسهیل می‌گردد.

۵.۲.۳ اثر غلظت اورانیم (VI) در فاز خوراک

برای بررسی اثر غلظت اولیه اورانیم در محلول خوراک بر میزان شار آن از میان غشاء، محلول‌هایی با غلظت‌های 1.0×10^{-4} تا 8.33×10^{-4} M ساخته شده و مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اورانیم، میزان شار از میان غشا به طور پیوسته افزایش می‌یابد. با توجه به رابطه ۴، نسبت استوکیومتری آلومین ۳۳۶ به اورانیم به صورت ۱:۴ می‌باشد. برای غلظت‌های اورانیم 1.0×10^{-4} تا 8.33×10^{-4} M، نسبت مولی آلومین ۳۳۶ به اورانیم در محدوده ۱:۴۰ تا ۱:۵ قرار می‌گیرد. بنابراین در محدوده غلظت اورانیم مورد بررسی، همواره نسبت مولی آلومین ۳۳۶ به اورانیم بیش‌تر از نسبت استوکیومتری بوده و در نتیجه افزایش غلظت اورانیم در فاز خوراک منجر به افزایش شار اورانیم شده است [۱۷]. هم‌چنین می‌توان گفت در حالتی که غلظت اورانیم در فاز خوراک افزایش می‌یابد، رسیدن یون‌های فلزی از فاز خوراک به سطح غشا سریع‌تر بوده و در نتیجه ضخامت لایه انتقال جرم در فاز خوراک به کم‌ترین مقدار ممکن می‌رسد.





شکل ۹. میزان پایداری غشای درون پلیمری در طول هشت آزمایش. شرایط آزمایش: فاز دهنده (محلول 1.0×10^{-4} M اورانیم(VI) در سولفوریک اسید ۰.۱M)، فاز گیرنده (محلول آمونیم کربنات ۰.۵M)، غشا (۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳/۲۱٪ وزنی نرمساز POE و ۳۶/۷۹٪ وزنی PVC).

میزان پایداری غشای ساخته شده در طول هشت آزمایش اندازه گیری شد که نتایج حاصل از آن نشان دهنده پایداری کامل غشا در طول پنج آزمایش بود.

مراجع

1. M. Aguilar, J.L. Cortina, *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, CRC Press, (2008).
2. P. Ramakul, et al, *Separation of radioactive metal ions by hollowfiber-supported liquid membrane and permeability analysis*, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **38**, 489–494 (2007).
3. R.D. Noble, S.A. Stern, *Membrane separation technology*, *Principles and Applications*. Elsevier, (1995).
4. V.S. Kislik, *Liquid Membranes: Principles & Application in Chemical Separations & Wastewater Treatment*, first ed., the Netherlands, Elsevier, (2010).
5. P. Zaheri, et al, *Intensification of Europium extraction through a supported liquid membrane using mixture of D2EHPA and Cyanex272 as carrier*, *Chemical Engineering and Processing*, **92**, 18–24 (2015).
6. M.I. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)*, *Journal of Membrane Science*, **415–416**, 9–23 (2012).
7. B.N. Mahanty, et al, *Polymer Inclusion Membranes Containing N,N,N',N'-Tetra (2-ethylhexyl) Diglycolamide: Uptake Isotherm and Actinide Ion Transport Studies*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 3237–3246 (2015).
8. P.K. Mohapatra, et al, *Uranium pertraction across a PTFE flatsheet membrane containing Aliquat 336 as the carrier*, *Separation and Purification Technology*, **51**, 24-30 (2006).

۶.۲.۳ بررسی پایداری غشای درون پلیمری

برای تعیین میزان پایداری غشای ساخته شده با ترکیب ۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳/۲۱٪ وزنی نرمساز POE و ۳۶/۷۹٪ وزنی PVC، هشت آزمایش پی در پی در شرایط یکسان و بدون جایگزینی غشا انجام شد. در پایان هر یک از آزمایش‌ها، محلول‌های خوراک و بازیاب‌کننده با محلول‌های جدید جایگزین شدند. نتایج به دست آمده در شکل ۹ حاکی از آن است که در پنج آزمایش اول، میزان انتقال اورانیم از میان غشا بیش از ۹۰٪ می‌باشد که نشان‌دهنده پایداری مناسب غشا است. با این حال بعد از آزمایش پنجم، میزان انتقال کاهش می‌یابد، که ممکن است به دلیل خارج شدن استخراج‌گر آلومین ۳۳۶ از ماتریس پلیمری و انحلال آن در فازهای آبی باشد [۳۴].

۴. نتیجه‌گیری

انتقال اورانیم از محیط سولفات‌ها توسط غشای درون پلیمری بر پایه پلیمر پلی وینیل کلراید حاوی استخراج‌گر آلومین ۳۳۶ و نرمساز پلی‌اکسی‌اتیلن آلکیل مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دادند که میزان شار اورانیم از میان غشا تابعی از ترکیبات غشا و شرایط فازهای خوراک و بازیاب‌کننده می‌باشد. شرایط بهینه برای انتقال 1.0×10^{-4} M اورانیم در فاز خوراک عبارتند از غشای درون پلیمری با ترکیب (۴۰٪ وزنی آلومین ۳۳۶، ۲۳/۲۱٪ وزنی نرمساز POE و ۳۶/۷۹٪ وزنی PVC)، فاز خوراک با غلظت ۰.۱ M سولفوریک اسید و فاز بازیاب‌کننده آمونیم کربنات با غلظت ۰.۵ M. در شرایط بهینه، بیشینه شار 1.8×10^{-7} mol/m²s برای اورانیم به دست آمد.

میزان بازیابی اورانیم از غشا توسط ده نوع محلول آبی بازیاب‌کننده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از آن بودند که عوامل بازیاب‌کننده با ویژگی قلبیایی بهتر از عوامل با خواص خنثی و اسیدی به منظور استخراج معکوس یون اورانیل از غشا عمل می‌نمایند.

بررسی اثر غلظت اولیه اورانیم در فاز خوراک بر میزان شار نشان داد که برای محدوده غلظت 1.0×10^{-4} تا 8.33×10^{-4} M افزایش غلظت اورانیم منجر به افزایش شار می‌شود. به عبارتی در این ناحیه هنوز ملکول‌های ماده استخراج‌گر توسط یون‌های اورانیم اشباع نشده‌اند.



9. M.S. El Sayed, *Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process*, *Hydrometallurgy*, **68**, 51–56 (2003).
10. M. Shamsipur, R. Davarkhah, A.R. Khanchi, *Facilitated transport of uranium(VI) across a bulk liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone in the presence of crown ethers as synergistic agents*, *Separation and Purification Technology*, **71**, 63–69 (2010).
11. 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*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **298**, 125-132 (2013).
12. S. Biswas, P.N. Pathak, S.B. Roy, *Kinetic modeling of uranium permeation across a supported liquid membrane employing dinonyl phenyl phosphoric acid (DNPPA) as the carrier*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 547–553 (2013).
13. H. M. Elsayed, et al, *Uranium extraction enhancement form phosphoric acid by emulsion liquid membrane*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **298**, 1763–1775 (2013).
14. H. Matsuoka, M. Aizawa, Sh. Suzuki, *Uphill transport of uranium across a liquid membrane*, *Journal of Membrane Science*, **7**, 11-19 (1980).
15. N. Bayou, et al, *Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxyde (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions*, *Comptes Rendus Chimie*, **13**, 1370–1376 (2010).
16. A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, *Journal of Membrane Science*, **364**, 354–361 (2010).
17. A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, *Journal of Membrane Science*, **409–410**, 242–250 (2012).
18. B.N. Mahanty, et al, *Polymer Inclusion Membrane Containing a Tripodal Diglycolamide Ligand: Actinide Ion Uptake and Transport Studies*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55**, 2202–2209 (2016).
19. Ch. Boirie, *Extraction du Sulfate d'Uranyle par les Amines*, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **8-9**, 1088-1093 (1958).
20. T. Sato, *The extraction of uranium (VI) from sulphuric acid solutions by tri-n-octylamine*, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **25**, 441-446 (1963).
21. J.R. Kumar, et al, *Solvent extraction of uranium (VI) and separation of vanadium (V) from sulfate solutions using Alamine 336*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **285**, 301-308 (2010).
22. W.C. Babcock, et al, *Coupled transport membranes II: The mechanism of uranium transport with a tertiary amine*, *Journal of Membrane Science*, **7(1)**, 71-87 (1980).
23. M. Eskandari Nasab, *Solvent extraction separation of uranium(VI) and thorium(IV) with neutral organophosphorus and amine ligands*, *Fuel*, **116**, 595–600 (2014).
24. J.E. Quinn, D. Wilkins, K.H. Soldenhoff, *Solvent extraction of uranium from saline leach liquors using DEHPA/Alamine 336 mixed reagent*, *Hydrometallurgy*, **134–135**, 74–79 (2013).
25. C.J. Kim, et al, *Solvent extraction studies on uranium using amine based extractants and recovery from low grade ore leach liquors*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **23**, 1254-1264 (2012).
26. G. Ramadevi, et al, *Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent*, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **294**, 13–18 (2012).
27. J.R. Kumar, et al, *Solvent extraction of uranium(VI) and separation of vanadium(V) from sulfate solutions using Alamine 336*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **285**, 301-308 (2010).
28. K. Wongkaew, N. Leepipatpiboon, U. Pancharoen, *State of the art hollow fiber supported liquid membrane on Pd (II) separation from wastewater using alamine 336*, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **5.4**, 311-314 (2014).
29. D. He, M. Ma, Zh. Zhao, *Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers*, *Journal of Membrane Science*, **169**, 53–59 (2000).
30. C.H. Brubaker Jr, *Textbook errors: XIII. The nature of ionic and molecular species in sulfuric acid*, *Journal of Chemical Education*, **34(7)**, 325 (1957).
31. Y. Yıldız, A. Manzak, O. Tutkun, *Selective extraction of cobalt ions through polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier*, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 4616-4623 (2016).
32. B. Trémillon, *Chimie analytique – 1 Généralités*, Paris, Armand Colin, (1965).
33. R. Bloch, et al, *Metal-Ion Separations by Dialysis through Solvent Membranes*. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **6**, 231–237 (1967).
34. A. Kaya, H.K. Alpoguz, A. Yilmaz, *Application of Cr(VI) Transport through the Polymer Inclusion Membrane with a New Synthesized Calix[4]arene Derivative*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 5428–5436 (2013).

استناد به این مقاله

پریسا ظاهری، رضا داورخواه، فاضل ضحاک‌فر (۱۴۰۰)، استخراج اورانیم از محیط سولفوریک اسید توسط غشای درون پلیمری (PIM) حاوی استخراج‌کننده آل‌امین ۳۳۶، ۳۶-۲۸، ۹۷

DOI: 10.24200/nst.2021.1293

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1293.html

