



امکان‌سنجی فروشویی اورانیم از کان‌سنگ فسفات

داود قدوسی‌نژاد^{۱*}، محمد اتوکش^۲، اشکان عبدشاهی^۲، خالق خوشنودی^۱، احمد غدیری^۱، مرتضی اکبری^۱
۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران- ایران
۲. دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۱۴۵۸۸۸۹۶۹۴، تهران - ایران

*Email: ghoddocy@yahoo.com

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۳/۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۵/۱

چکیده

در این پژوهش، بازیابی اورانیم از کان‌سنگ فسفات منطقه زاگرس به‌وسیله فرایندهای کلسیناسیون و فروشویی اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر پارامترهای مختلف بر روی کلسیناسیون و انحلال اورانیم بررسی گردید. نتایج نشان داد که درجه حرارت کلسیناسیون و زمان کلسیناسیون به عنوان عوامل کلسیناسیون، همچنین درجه حرارت فروشویی، زمان فروشویی، اندازه ذرات کان‌سنگ، غلظت اسید و نسبت مایع به جامد از عوامل مهم در بازیابی اورانیم از کان‌سنگ می‌باشند. پارامترهای بهینه فرایند شامل درجه حرارت ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت در فرایند کلسیناسیون در نظر گرفته شد، همچنین درجه حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴ ساعت، اندازه ذرات کم‌تر از ۱۰۰ میکرون، غلظت اسید ۴ مولار و نسبت مایع به جامد ۳/۱ (میلی لیتر بر گرم) در فرایند فروشویی به‌دست آمد. تحت این شرایط، راندمان استخراج اورانیم از کان‌سنگ فسفات منطقه زاگرس ۸۴ درصد بود.

کلیدواژه‌ها: اورانیم، کلسیناسیون، فروشویی، کان‌سنگ فسفات

Feasibility study of uranium leaching from phosphate ore

D. Ghoddocy Nejad^{*1}, M. Outokesh², A. Abdshahi², Kh. Khoshnoodi¹, A. Ghadiri¹, M. Akbari¹

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran – Iran

2. Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, P.O.BOX: 1458889694, Tehran – Iran

Research Article

Received 29.5.2022, Accepted 23.7.2022

Abstract

In this research, the uranium recovery from Zagros region phosphate ore by calcination and acid extraction technology has been investigated. Also, the effect of different parameters on calcination and dissolution of uranium was investigated. The results showed that calcination temperature and calcination time as calcination factors; Also, leaching temperature, dissolution time, ore particle size, acid concentration, and liquid-to-solid ratio are important factors in uranium recovery from ore. Optimum operating parameters were established as follows: calcination temperature: 900 °C, calcination time: 2h; leaching temperature: 80 °C, leaching time: 4h, particle size: smaller than 100 microns, the concentration of sulfuric acid: 4M and liquid to the solid ratio: 3/1 mL/g. Under these conditions, uranium extraction efficiency from phosphate ore of the Zagros region was 84%.

Keywords: Uranium, Calcination, Leaching, Phosphate ore

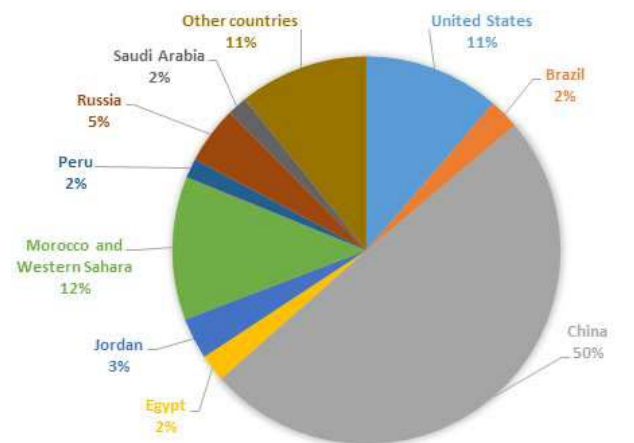


۱. مقدمه

سنگ فسفات یک اصطلاح کلی برای یک سنگ است که درصد بالایی از گروه مواد معدنی آپاتیت را شامل می‌شود، اما در فسفریت‌های رسوبی دریایی آن، معمولاً کربنات فلوروآپاتیت (فرانکلولیت)، $\{Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_2F_2\}$ می‌باشد. تولید فسفات جهانی در سال ۲۰۱۵، ۲۴۱ تن بوده و پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۲۲ به ۲۶۰ تن می‌رسد [۱، ۲].

تولید جهانی فسفات در سال ۲۰۱۶ توسط کشورها به صورت درصد در شکل ۱ نشان داده شده است.

در حال حاضر منابع تأمین‌کننده اورانیم و سایر عناصر باارزش عمدتاً توسط استخراج عناصر فوق از منابع اولیه به دست می‌آیند. با توجه به رو به اتمام بودن منابع اولیه، کشورهای مختلف دنیا رو به سمت روش‌های جایگزین آن با استفاده از منابع ثانویه هم‌چون کان‌سنگ‌های فسفات، آب دریا، کک‌های نفتی و ... آوردند. از این رو یکی از مهم‌ترین منابع ثانویه اورانیم، اسید فسفریک تولیدی از فروشویی سنگ‌های فسفات با اسید سولفوریک می‌باشد. میزان ذخایر فسفات جهان ۱۸۰۰۰ میلیون تن تخمین زده می‌شود که سالانه می‌توان در حدود ۱۳۰۰۰ تن اکسید اورانیم از کارخانه‌های تولید اسید فسفریک در حال کار استحصال کرد [۳]. هم‌چنین اسید فسفریک از جمله پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنعت است که عمده مصرف آن در تولید کودهای شیمیایی فسفات می‌باشد از طرفی به عنوان ماده افزودنی در نوشابه‌های گازدار، تصفیه آب، داروسازی، مکمل‌های خوراکی دام و طیور (منو و دی کلسیم فسفات)، شوینده‌ها، تصفیه پساب‌ها و جرم‌گیر سطوح فلزی به کار می‌رود [۴، ۵].

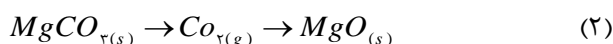


شکل ۱. ظرفیت تولید معادن فسفات جهانی.

عمدتاً کان‌سنگ‌های فسفات به دو دسته رسوبی و آذرین تقسیم‌بندی می‌شوند که سهم فسفات‌های رسوبی نزدیک به ۹۵٪ می‌باشد [۶]. کان‌سنگ‌های فسفات رسوبی با عیار پایین فسفات (کم‌تر از ۳۰ درصد) قبل از تولید اسید فسفریک نیازمند عملیات پیش‌تغلیظ جهت تهیه کنسانتره فسفات و حذف باطله همراه می‌باشند. نوع عملیات پیش‌تغلیظ انتخابی به خصوصیات سنگ معدن نظیر دانسیته، اندازه ذرات، مرفولوژی، شیمی سطح، خاصیت مغناطیسی، هدایت الکتریکی، رنگ و تخلخل ذرات بستگی دارد. مهم‌ترین فرایندهای پیش‌تغلیظ شامل فلوتاسیون، کلسیناسیون و شستشوی اسیدی می‌باشند [۶، ۷].

بیش از ۱۰٪ از فسفات‌های تجاری در جهان توسط کلسیناسیون تولید می‌شوند در طی فرایند کلسیناسیون، مواد معدنی آهنی در دمای حدود ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به اکسید کلسیم و منیزیم تجزیه می‌شوند و دی اکسید کربن آزاد می‌شود. سپس سنگ‌های فسفات کلسینه شده با استفاده از محلول NH_4Cl یا NH_4NO_3 با غلظت ۵٪ در معرض فروپاشی قرار می‌گیرند. پس از آن، هیدروکسی کلسیم و منیزیم ریزدانه به شکل لجن بعد از طبقه‌بندی توسط هیدروسیکلون دور ریخته می‌شوند و کنسانتره فسفات درشت با عیار بالا با موفقیت از آن جدا می‌شوند. برای آن دسته از سنگ معدن‌های فسفات که حاوی ماده آلی هستند، این یک تکنیک کارآمد برای افزایش عیار فسفات در دمای ۶۵۰-۷۵۰ درجه سانتی‌گراد است [۸-۱۰]. با این حال، این ماده در حین کلسیناسیون نیاز به مقدار زیادی انرژی دارد، و این فرایند فقط برای کشورهای خاورمیانه که با هزینه کم انرژی و منابع آب محدود می‌باشند، مناسب است.

در روش کلسیناسیون، کربنات کلسیم و کربنات منیزیم همان‌طور که در رابطه‌های ۱ و ۲ نمایش داده شده است، در دمای حدود ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با آزاد کردن گاز دی اکسید کربن تجزیه می‌شوند، در حالی که اکسید کلسیم و اکسید منیزیم جامد آن باقی می‌مانند [۶، ۷].



میزان مورد نیاز به عنوان حلال اولیه در مرحله بعد استفاده می‌شود و ژپس جدا شده در نهایت به عنوان باطله دورریز می‌شود. در انتها اسید فسفریک میان برشی تولید شده از کان سنگ فسفات توسط فرایند فروشویی با غلظت تقریبی ۲۹wt% به عنوان خوراک آماده فرایند استخراج حلالی جهت جداسازی اورانیم موجود در اسید و تولید کیک زرد در نظر گرفته می‌شود [۱۲-۱۴].

در پژوهش حاضر، به بررسی پارامترهای مهم در فرایندهای کلسیناسیون و فروشویی اورانیم از کان سنگ فسفات منطقه زاگرس پرداخته شده است. جهت به دست آوردن حداکثر بازیابی اورانیم از کان سنگ فسفات فوق پارامترهای فرایندی (از جمله: دما و زمان فرایند کلسیناسیون، غلظت اسید سولفوریک، درجه حرارت، نسبت مایع به جامد و زمان در فرایند فروشویی) بهینه گردیده است. آنالیز کانی‌شناسی و شیمیایی کان سنگ فوق توسط XRF و XRD انجام گرفته است.

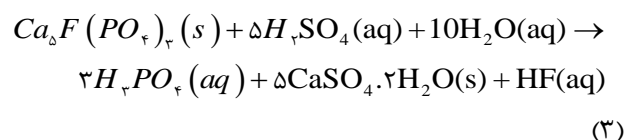
۲. مواد و روش پژوهش

۱.۲ مواد

خوراک مورد استفاده در این پژوهش، کان سنگ فسفات منطقه زاگرس بود. نمونه بعد از خردایش و آسیا به ابعاد کم‌تر از ۱۰۰ میکرون تقسیم‌بندی گردید. آنالیز کانی‌شناسی با استفاده از XRD (مدل Stoe STADI-MP) ساخت کشور آلمان و آنالیز شیمیایی با استفاده از XRF (Oxford instruments-ED۲۰۰۰) ساخت کشور انگلستان انجام گرفت. بر اساس آنالیز XRD (شکل ۲) کانی‌های اصلی موجود در نمونه شامل فلوروآپاتیت، کلسیت، کوارتز و مسکویت می‌باشند. قسمت اعظم کان سنگ فسفات مورد مطالعه شامل کانی فلوروآپاتیت می‌باشد و اورانیم در شبکه آپاتیتی جایگزین کلسیم شده است و بیش‌ترین درگیری اورانیم با کانی آپاتیتی در کان سنگ می‌باشد.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی نمونه کان سنگ فسفات منطقه زاگرس را نشان می‌دهد. مقدار اکسید اورانیم موجود در کان سنگ برابر با ۰٫۱۵ درصد می‌باشد. اسید سولفوریک مورد استفاده در فرایند فروشویی آزمایشگاهی و با درجه خلوص ۹۸-۹۵٪ بوده است.

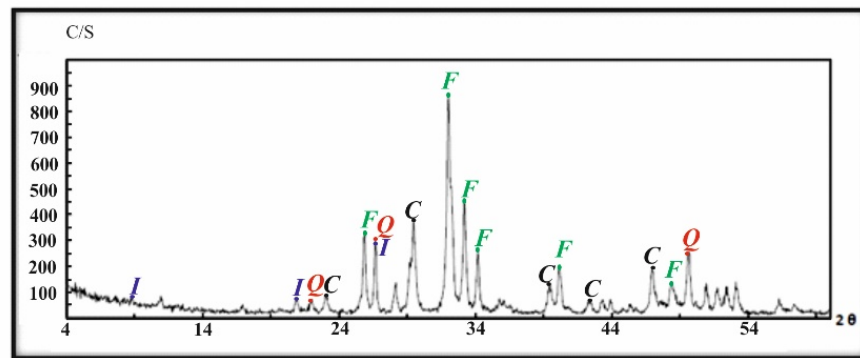
پس از انجام فرایند پیش‌تغلیظ به وسیله روش کلسیناسیون، جهت تولید اسید فسفریک می‌بایست عملیات فروشویی را انجام داد. فروشویی فرایند جدا شدن یا خارج شدن املاح و ترکیبات درونی مدنظر سنگ معدن از طریق ماده حلال و انتقال عنصر مورد نظر از فاز جامد به فاز آبی است. در فرایند فروشویی خواص فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی خوراک باید مورد توجه قرار گیرد و بسته به مواد، حلال و در دسترس بودن آن‌ها ممکن است برخی از خواص اهمیت بیش‌تری داشته باشند [۱۱]. این ویژگی‌های خاص می‌توانند شامل مواردی هم‌چون اندازه ذرات، نوع حلال، دما، زمان و ... باشند. در فرایند تولید اسید فسفریک توسط عملیات فروشویی از اسید سولفوریک به عنوان حلال با خلوص بیش از ۹۳٪ استفاده می‌شود. واکنش نهایی جهت تولید اسید فسفریک را می‌توان تأثیر اسید سولفوریک بر خاک فسفات ($(Ca_5F(PO_4)_3(s))$) دانست (رابطه ۳):



همان‌طور که از واکنش پیدا است، محلول اولیه شامل اسید سولفوریک و آب می‌باشد که در حین اضافه کردن محلول اسید سولفوریک به کان سنگ‌های فسفات، اسید ابتدا به مواد معدنی کربنات‌دار حمله می‌کند، در حالی که مواد فسفات جامد و بدون تغییر باقی می‌مانند. عملیات فروشویی با بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی هم‌چون غلظت اسید، درجه حرارت، نسبت مایع به جامد، زمان و غیره بر روی کنسانتره فسفات جهت تولید اسید فسفریک از نمونه کنسانتره فسفات صورت می‌گیرد.

از طرفی با توجه به پارامترهای انتخابی در ابتدای فرایند فروشویی جهت رسیدن به محلولی با غلظت اسید فسفریک بیش از ۲۶٪، می‌بایست عملیات در طی چند مرحله تکرار شود. در انتهای هر مرحله بلورهای گچ تشکیل شده (ژپس) با استفاده از فیلتراسیون از محلول لیچ لیکور تولیدی جدا می‌شود. ژپس جدا شده باید کاملاً شسته شود تا درصد بازیابی اسید فسفریک و اورانیم بالا باشد. این شستشو در طی ۲ مرحله توسط اسید سولفوریک رقیق (۱۲٪) انجام می‌شود و از محلول تولید شده به همراه هر یک از محلول‌های شستشو داده شده به





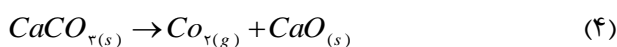
Sample:	Phase(s)	Legend:
SH-XRD-003	Fluorapatite (15-0876) = 61%	F = Fluorapatite
Az : 1948-3	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
DaTe:	Calcite (05-0586) = 27%	C = Calcite
20/02/2021	Ca CO ₃	Ca CO ₃
kV = 40	Quartz (33-1161) = 9%	Q = Quartz
mA = 30	Si O ₂	Si O ₂
Kα = Cu	Muscovite - Illite (26-0911) = 1%	I = Muscovite - Illite
Flt = Ni	K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂	

شکل ۲. آنالیز XRD نمونه کانسنگ فسفات منطقه زاگرس.

۲.۲ روش پژوهش

۱.۲.۲ کلسیناسیون

کلسیناسیون کانسنگ، جهت کاهش میزان کربنات بر اثر تجزیه آن در اثر حرارت و در نتیجه کاهش مصرف اسید سولفوریک در فرایند فروشویی، استفاده می‌گردد. جهت انجام فرایند کلسیناسیون، کانسنگ خردایش و آسیا شده (تا ابعاد مشخص)، مقدار معینی از آن در ظرف مخصوصی (بوته‌های سرامیکی یا چینی) داخل یک کوره الکتریکی قرار داده می‌شود (شکل ۳). پس از رسیدن دمای کوره به دمای مورد نظر، نمونه‌ها به مدت زمان معینی داخل آن نگه داشته می‌شود. نمونه‌های کلسینه‌شده پس از سرد شدن در داخل کوره، پودر شده و جهت انجام فرایند فروشویی آماده می‌گردد. فرایند فروشویی در غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار، درجه حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد برابر با ۳ و در زمان ۴ ساعت انجام گرفته است. محدوده درجه حرارت استفاده شده در این پروژه جهت کلسیناسیون ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و محدوده زمان ۱ تا ۴ ساعت بوده است. در تحقیق حاضر نمونه معرف تحت شرایط بهینه (درجه حرارت: ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، و زمان: ۲ ساعت) کلسینه گردید.



جدول ۱. آنالیز شیمیایی نمونه کانسنگ فسفات منطقه زاگرس با استفاده از XRF (شرایط محیطی و کالیبراسیون دستگاه XRF براساس ISO۱۷۰۲۵ می‌باشد)

نام عنصر	مقدار عنصر در سنگ معدن	واحد (درصد وزنی)
MgO	۱٫۰۶	W/W %
Al ₂ O ₃	۰٫۷۷	W/W %
SiO ₂	۹٫۱۷	W/W %
P ₂ O ₅	۳۲٫۴	W/W %
SO ₃	۱٫۲۳	W/W %
K ₂ O	۰٫۳	W/W %
CaO	۴۹٫۳۹	W/W %
TiO ₂	۷۵۰	ppm
V ₂ O ₅	۰٫۱	W/W %
Cr ₂ O ₃	۱۰۰۰	ppm
Fe ₂ O ₃	۴٫۰۶	W/W %
ZnO	۱۱۰۰	ppm
SrO	۰٫۵۱	W/W %
BaO	۳۰۰	ppm
CUO	۳۵۰	ppm
UO ₂	۱۵۰	ppm
ThO ₂	۱۵۰	ppm
Sn	۴۵۰	ppm
Cl	۶۰۰	ppm





شکل ۴. نمایی از سیستم مبردار جهت انجام فرایند فروشویی.



شکل ۳. نمایی از کوره الکتریکی جهت انجام کلسیناسیون.

۲.۲.۲ فروشویی اسیدی

نمونه کلسینه شده توسط محلول اسید سولفوریک با غلظت ۴ مولار در زمان ۴ ساعت و درجه حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت مایع به جامد ۳/۱ (گرم/ میلی‌لیتر) فروشویی شد. این عملیات توسط یک گرم‌کننده و هم‌زن مغناطیسی یا مکانیکی با یک سیستم مبرد جهت کندانس نمودن بخارات تولید شده و برگشت آن به سیستم انجام گردید (شکل ۴). طی عملیات فروشویی، آپاتیت موجود در نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک حل شده و منجر به تولید اسید فسفریک حاوی اورانیم می‌گردد. پس از فیلتراسیون و شستشو، محلول غنی (حاوی اورانیم) حاصل از فروشویی پس از رساندن به حجم معین، به منظور تعیین مقدار اورانیم با استفاده از روش طیف‌سنجی نشری نوری- پلاسمای جفت شده‌ی نوری (ICP-OES) آنالیز گردید. به این ترتیب تأثیر پارامترهای مؤثر فروشویی بر میزان استخراج اورانیم از کان سنگ (هم‌چون اندازه کان‌سنگ، نسبت مایع به جامد (L/S)، مدت زمان، دور هم‌زن، غلظت اسید سولفوریک و دما)، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. جهت انجام فرایند فروشویی از اسید سولفوریک به عنوان عامل فروشویی استفاده گردید. محدوده درجه حرارت به کار رفته در فرایند فروشویی شامل ۲۵ الی ۹۰ درجه سانتی‌گراد، محدوده زمان فرایند فروشویی ۱ الی ۶ ساعت، غلظت اسید سولفوریک ۱ الی ۶ مولار و نسبت مایع به جامد ۱ الی ۶ بوده است. برای بررسی راندمان فروشویی، از رآکتور نمونه‌گیری انجام گرفته و برای اندازه‌گیری اورانیم به آزمایشگاه آنالیز (ICP) ارسال گردید [۱۲].

۲.۲.۳ روش آنالیز و محاسبه راندمان استخراج وانادیم

برای آنالیز شیمیایی نمونه‌های جامد از XRF و برای آنالیز کانی‌شناسی از XRD استفاده شد. هم‌چنین به منظور آنالیز شیمیایی محلول‌های حاصل از فروشویی، روش اسپکترومتری نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی^۱ دستگاه DV ۲۰۰۰ perkinelmer ساخت کشور آمریکا با شرایط عملیاتی نشان داده شده در جدول ۲ به کار گرفته شد. محاسبه راندمان استخراج اورانیم از کان‌سنگ در آزمایش‌های فروشویی به شرح ذیل صورت پذیرفت:

براساس آنالیز نمونه معرف از کان‌سنگ کلسینه شده و معلوم بودن وزن آن در آزمایش‌های مختلف، مقدار اورانیم برحسب گرم در نمونه مورد لیچینگ تعیین می‌گردد (N). سپس با به دست آوردن مقدار اورانیم برحسب گرم در محلول فروشویی (M) از طریق آنالیز ICP (با داشتن غلظت اورانیم در محلول، نسبت مایع به جامد و مقدار نمونه جامد مورد آزمایش)، مقدار راندمان (R) از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

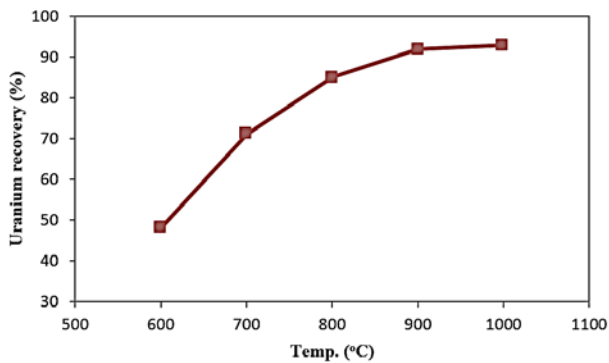
$$R = M / N \times 100 \quad (5)$$

۳. نتیجه‌ها و بحث

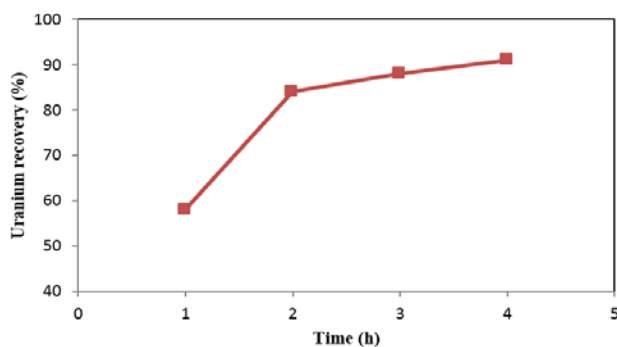
۳.۱.۲ درجه حرارت کلسیناسیون

در اثر فرایند کلسیناسیون کربنات موجود در کان‌سنگ تجزیه شده و گاز کربنات آن از محیط خارج شده در نتیجه مصرف اسید برای فروشویی کاهش یافته و فرایند فروشویی بدون تولید کف و تحت کنترل انجام می‌شود.





شکل ۵. تأثیر درجه حرارت کلسیناسیون بر راندمان فروشویی اورانیم (دما: ۸۰ درجه سانتی‌گراد، اسید سولفوریک: ۴ مولار، نسبت مایع به جامد: ۳/۱ میلی لیتر بر گرم، زمان: ۴ ساعت).



شکل ۶. تأثیر زمان کلسیناسیون بر راندمان فروشویی اورانیم (دما: ۸۰ درجه سانتی‌گراد، اسید سولفوریک: ۴ مولار، نسبت مایع به جامد: ۳/۱ میلی لیتر بر گرم، زمان: ۴ ساعت).

۳.۲ دور هم‌زن فروشویی

در فرایند فروشویی تأثیر دور هم‌زن بر میزان راندمان استخراج اورانیم مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد با افزایش دور هم‌زن از ۰ تا ۳۵۰ (دور بر دقیقه) راندمان افزایش یافته و به مقدار حداکثر خود می‌رسد و بعد از آن افزایش دور هم‌زن تأثیر زیادی در افزایش راندمان ندارد. علت این پدیده را می‌توان چنین تفسیر نمود که در ابتدا با افزایش دور هم‌زن لایه‌های فیلمی که در اطراف کان‌سنگ تشکیل شده شکسته شده و از بین می‌رود لذا باعث افزایش راندمان فروشویی اورانیم می‌شود. بعد از لایه فیلمی مقاومت اصلی مربوط به نفوذ داخل ذره‌ای و حتی واکنش شیمیایی در سطح ذره می‌باشد که با افزایش دور هم‌زن نمی‌توان بر این مقاومت‌ها فائق گردید و نیاز به تغییر پارامترهای دیگر همچون غلظت اسید، درجه حرارت، زمان و ... خواهد داشت.

جدول ۲. شرایط عملیاتی دستگاه ICP-OES (جهت اندازه‌گیری غلظت اورانیم)

تنظیمات	پارامتر
۴۰۹.۰۱۴ nm	(λ) طول موج
۱۴۰۰ W	توان منبع RF
Gemcone	نوع نبولایزر
۱۵ L/min	سرعت جریان پلاسما
۰.۶ L/min	سرعت جریان گاز کمکی
۰.۸ L/min	سرعت جریان نبولایزر
۱.۰ ml/min	سرعت جریان نمونه
۲.۰ mm Alumina	نوع سیستم تزریق
Scott double-pass	نوع محفظه پاشش

عملیات کلسیناسیون در محدوده درجه حرارت‌های ۶۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان ثابت ۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات مربوط به تأثیر درجه حرارت فرایند کلسیناسیون بر راندمان فروشویی اورانیم از نمونه کان‌سنگ کلسینه شده در شکل ۵ ارائه گردیده است. در ابتدا با افزایش درجه حرارت کربنات مربوط به کانی کلسیت و کانی فلورواپاتیت تجزیه شده و باعث سهولت در فروشویی و افزایش راندمان با شیب تند می‌گردد، لیکن بعد از یک درجه حرارتی شیب افزایش راندمان کند می‌شود. با توجه به شکل بهترین درجه حرارت از لحاظ فنی و اقتصادی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

۳.۲ زمان کلسیناسیون

عملیات کلسیناسیون در محدوده زمان کلسیناسیون ۴-۱ ساعت در درجه حرارت ثابت ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات مربوط به تأثیر درجه حرارت فرایند کلسیناسیون بر راندمان فروشویی اورانیم از نمونه کان‌سنگ کلسینه شده در شکل ۶ ارائه گردیده است. با توجه به نمودار، افزایش راندمان فروشویی تا زمان دو ساعت با شیب تند بوده ولی بعد از آن شیب افزایش راندمان فروشویی ملایم می‌گردد. با توجه به شکل بهترین زمان کلسیناسیون از لحاظ فنی و اقتصادی دو ساعت می‌باشد.



استخراج بیشتر اورانیم از کان سنگ می باشد. علت کاهش راندمان مربوط به انحلال بیشتر ناخالصی ها (به خصوص تشکیل ژیبس) و گیراندازی اورانیم در داخل ژیبس می باشد. مقدار بهینه غلظت اسید با توجه به شکل، ۴ مولار انتخاب گردید و در ادامه انجام آزمایشات جهت تعیین سایر پارامترهای بهینه، با این غلظت اسید کار شده است.

شرایط آزمایش:

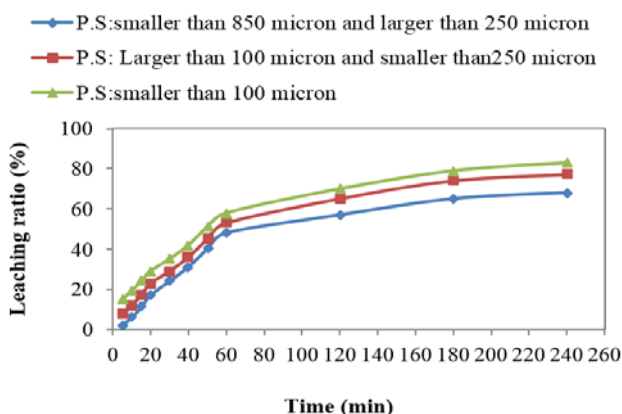
نسبت مایع به جامد: ۳ (گرم/ میلی لیتر)،

حرارت: ۸۰ درجه سانتی گراد،

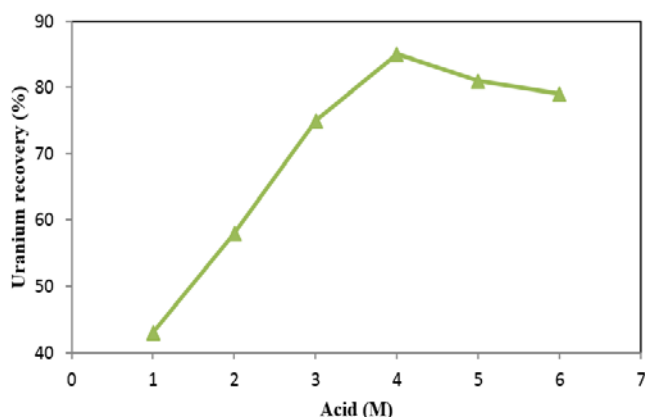
دور همزن: ۳۵۰ دور بر دقیقه

زمان: ۴ ساعت

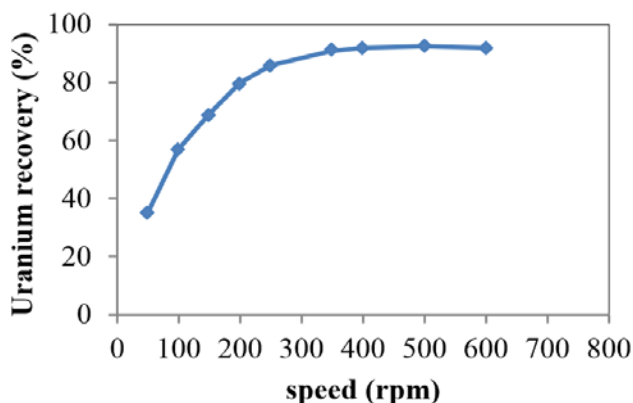
اندازه کان سنگ: کمتر از ۱۰۰ میکرون



شکل ۸. تأثیر اندازه کان سنگ بر راندمان فرایند فروشویی (دما: ۸۰ درجه سانتی گراد، اسید سولفوریک: ۴ مولار، نسبت مایع به جامد: ۳/۱ میلی لیتر بر گرم).



شکل ۹. تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر راندمان فرایند فروشویی (دما: ۸۰ درجه سانتی گراد، زمان: ۴ ساعت، نسبت مایع به جامد: ۳/۱ میلی لیتر بر گرم، اندازه کان سنگ: کوچکتر از ۱۰۰ میکرون).



شکل ۷. تأثیر دور همزن بر راندمان فرایند فروشویی (دما: ۸۰ درجه سانتی گراد، اسید سولفوریک: ۴ مولار، نسبت مایع به جامد: ۳/۱ میلی لیتر بر گرم، زمان: ۴ ساعت).

۳.۴ تأثیر اندازه ذرات

فروشویی کان سنگ فسفات کلسینه شده در اندازه های مختلفی (شکل ۸) مورد بررسی قرار گرفت. شکل فوق راندمان فروشویی را با زمان برای سه اندازه کان سنگ نشان می دهد. راندمان فروشویی با افزایش اندازه کان سنگ کاهش می یابد. راندمان فروشویی در حالتی که اندازه کان سنگ کوچکتر از ۱۰۰ میکرون می باشد به ماکزیمم خود می رسد. همان طور که از شکل ۵ مشخص است راندمان فروشویی تابعی از اندازه کان سنگ می باشد. هرچه اندازه کان سنگ کوچکتر شود راندمان فروشویی بیشتر ولی اگر از یک حدی کوچکتر گردد هم اقتصادی نبوده و هم باعث افزایش ناخالصی ها در محلول فروشویی می گردد. بنابراین اندازه بهینه کان سنگ برای بررسی فروشویی اورانیم کمتر از ۱۰۰ میکرون انتخاب گردید. منبع تمام آزمایشات بر اساس دور همزنی ۳۵۰ (دقیق/ دور) و اندازه کان سنگ کمتر از ۱۰۰ میکرون (بیش از ۹۰ درصد از اندازه کان سنگ کمتر از ۱۰۰ میکرون می باشد) انجام گرفته است.

۳.۵ تأثیر غلظت اسید سولفوریک

تأثیر غلظت اسید سولفوریک در محدوده ۱ تا ۶ مولار با نسبت مایع به جامد، درجه حرارت، دور همزن، اندازه کان سنگ و زمان ثابت بر راندمان فروشویی اورانیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۹ نشان داده شده است. غلظت های اسید سولفوریک در میزان های مختلف جهت انجام آزمایش انتخاب شد با توجه به نتایج، با افزایش غلظت اسید تا ۴ مولار راندمان افزایش یافته و بعد از آن کمی کاهش می یابد. علت افزایش راندمان مربوط به حضور بیشتر پروتون ناشی از یونیزه شدن اسید سولفوریک و هجوم آن به ذرات کان سنگ و در نتیجه



۳.۶ تأثیر درجه حرارت

تأثیر درجه حرارت در محدوده ۲۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد با غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار (مشخص شده در آزمایشات قبلی)، نسبت مایع به جامد، دور هم‌زن، اندازه کان‌سنگ و زمان ثابت بر راندمان فروشویی اورانیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل فوق راندمان فروشویی اورانیم با افزایش دما تا درجه حرارت ۸۰ (درجه سانتی‌گراد)، افزایش یافته و بعد از آن کمی کاهش یافته است. علت کاهش جزئی مربوط به تشکیل بیش‌تر ژیبس و گیراندازی اورانیم در خود می‌باشد. بنابراین مقدار بهینه درجه حرارت با توجه به نمودار، برابر با ۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

شرایط انجام آزمایش:

نسبت مایع به جامد: ۳ (گرم/ میلی‌لیتر)

غلظت اسید سولفوریک: ۴ مولار

دور هم‌زن: ۳۵۰ دور بر دقیقه

زمان: ۴ ساعت

حرارت: ۲۵-۹۰ درجه سانتی‌گراد (تغییرات دما)

اندازه کان‌سنگ: کم‌تر از ۱۰۰ میکرون

۳.۷ تأثیر غلظت نسبت مایع به جامد

در این سری از آزمایشات، فروشویی با غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار (به دست آمده از آزمایشات قبلی) و در درجه حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد (به دست آمده از آزمایشات قبلی)، در زمان و اندازه کان‌سنگ و دور هم‌زن مشخص، تأثیر نسبت مایع به جامد در محدوده ۱ تا ۶ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۱ تأثیر نسبت مایع به جامد بر راندمان استخراج اورانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ملاحظه می‌گردد با افزایش نسبت مایع به جامد، راندمان فروشویی افزایش می‌یابد. افزایش راندمان در ابتدا با شیب تند و سپس با شیب کندتری رخ داده و حتی در ادامه کمی کاهش می‌یابد. در ابتدا با افزایش نسبت مایع به جامد (در غلظت ثابت اسید) مقدار اسید (میزان پروتون یونیزه شده) به ازای مقدار ثابت کان‌سنگ افزایش یافته و باعث انحلال بیش‌تر کان‌سنگ فسفات و در نتیجه افزایش راندمان فروشویی اورانیم می‌گردد. علت کاهش راندمان در نسبت‌های خیلی بالای مایع به جامد به خاطر این‌که مقدار اسید به خاک افزایش بیش‌تری یافته و باعث تشکیل مقدار بیش‌تر ژیبس و در نهایت گیراندازی اورانیم در ژیبس می‌شود با توجه به شکل، مقدار بهینه نسبت مایع به جامد برابر با ۳ در نظر گرفته شده است.

شرایط انجام آزمایش:

غلظت اسید سولفوریک: ۴ مولار،

حرارت: ۸۰ درجه سانتی‌گراد،

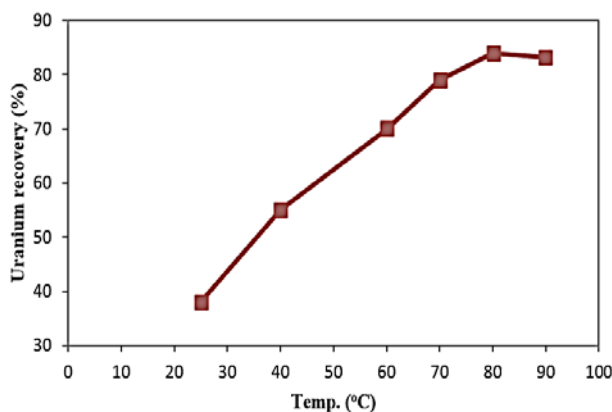
دور هم‌زن: ۳۵۰ دور بر دقیقه

زمان ۴ ساعت

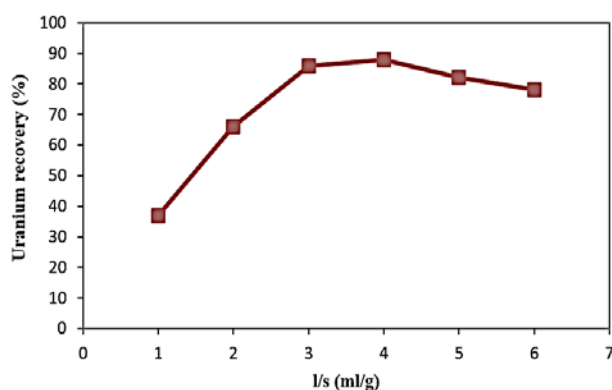
اندازه کان‌سنگ: کم‌تر از ۱۰۰ میکرون

۳.۸ تأثیر زمان

تا این مرحله از آزمایشات سه پارامتر نسبت مایع به جامد، غلظت اسید و درجه حرارت بهینه گردیدند. در ادامه تأثیر زمان در محدوده ۱ تا ۶ ساعت بر راندمان فروشویی اورانیم با مقادیر بهینه پارامترهای دیگر (به دست آمده از آزمایشات قبلی) بررسی شد.



شکل ۱۰. تأثیر درجه حرارت بر راندمان فرایند فروشویی (نسبت مایع به جامد: ۳، ۱ میلی لیتر بر گرم، زمان: ۴ ساعت، اسید سولفوریک: ۴ مولار، اندازه کان‌سنگ: کوچک‌تر از ۱۰۰ میکرون).



شکل ۱۱. تأثیر نسبت مایع به جامد بر راندمان فرایند فروشویی (دما: ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان: ۴ ساعت، اسید سولفوریک: ۴ مولار، اندازه کان‌سنگ: کوچک‌تر از ۱۰۰ میکرون).

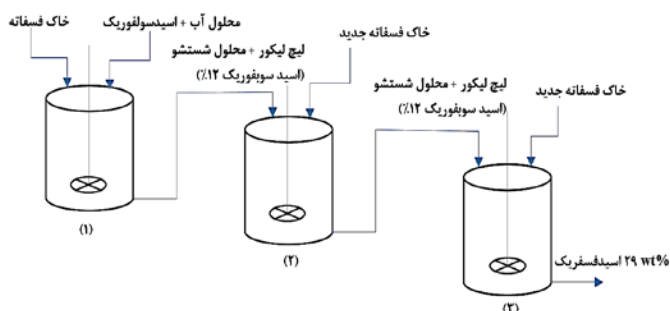


جدول ۳. شرایط بهینه به دست آمده عملیات فروشویی کان سنگ فسفاته منطقه مورد مطالعه توسط اسید سولفوریک به عنوان عامل فروشویی

نوع	L/S (ml/g)	زمان (hr)	غلظت اسید (molar)	T (°C)
شرایط بهینه	۳	۴	۴	۸۰

جدول ۴. تعداد مراحل فروشویی جهت تولید محلول لیچ لیکور با عیار صنعتی (L/S=۳, زمان=۴ hr, T=۸۰ °C, غلظت اسید, ۴ molar)

مرحله	اورانیم (ppm)	درصد P ₂ O ₅	درصد بهره‌وری اورانیم	درصد بهره‌وری P ₂ O ₅
۱	۳۹,۳	۱۴,۸	۷۸	۸۳,۵
۲	۵۱,۳	۲۲,۳	۸۲	۸۶
۳	۵۸,۶	۲۹,۳	۸۶	۹۱



شکل ۱۳. تأثیر تعداد رآکتورهای مورد استفاده در فرایند فروشویی.

۴. نتیجه‌گیری

بر اساس آزمایشات انجام گرفته، اورانیم موجود در کان سنگ فسفاته (منطقه مورد مطالعه) می‌تواند به وسیله اسید سولفوریک در حضور کلسیناسیون به عنوان پیش‌تغلیظ بازیابی گردد. راندمان استخراج اورانیم از کان سنگ فوق بیش از ۸۰٪ تحت شرایط بهینه شامل درجه حرارت ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ ساعت در فرایند کلسیناسیون و درجه حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۴ ساعت، غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار، نسبت مایع به جامد برابر با ۳/۱ (گرم/ میلی لیتر) و اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ میکرون در فرایند فروشویی، به دست آمد.

نحوه انجام آزمایش بدین صورت انجام شد که در زمان‌های مختلف نمونه برداری انجام و درصد و میزان بازیابی اورانیم از کان سنگ بررسی گردید. با توجه به نتایج که در شکل ۱۲ ارائه شده است میزان بازیابی بهینه با توجه به این که تفاوت معنادار و قابل توجهی بعد از ۴ ساعت نبوده، همان ۴ ساعت در نظر گرفته شد.

شرایط انجام آزمایش:

نسبت مایع به جامد: ۳ (گرم/ میلی لیتر)

غلظت اسید سولفوریک: ۴ مولار

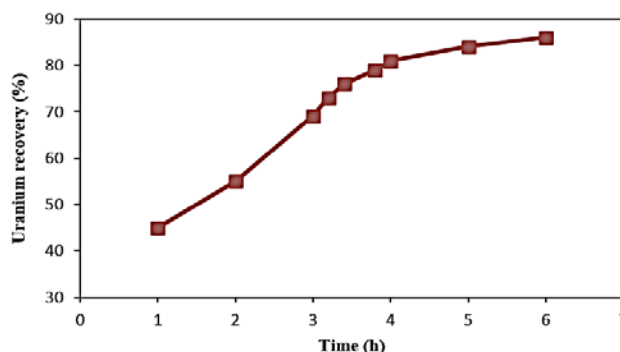
حرارت: ۸۰ درجه سانتی‌گراد

دور هم‌زن: ۳۵۰ دور بر دقیقه

زمان: ۱ تا ۶ ساعت (زمان متغییر جهت بررسی پارامتر زمان)

۳.۹ تأثیر تعداد مراحل فروشویی

پس از به دست آوردن پارامترهای بهینه فرایند فروشویی که در جدول ۳ لیست شده‌اند، فرایند فروشویی جهت تولید محلول لیچ لیکور با عیار فسفات و اورانیم بیش‌تر در چند مرحله تکرار گردید که در هر مرحله پس از اتمام فرایند فروشویی و فیلتراسیون دوغاب، جامد (ژیپس) به جا مانده از فیلتراسیون به علت این که هنوز حاوی مقادیری فسفات و اورانیم بوده، مجدداً با اسید سولفوریک ۱۲٪ (حجمی/ وزنی) در طی ۲ مرحله شستشو داده شد و از محلول لیچ لیکور و محلول‌های شستشو به دست آمده، در مرحله بعد به عنوان عامل فروشویی برای خاک جدید استفاده شد که شماتیک آن در شکل ۱۳ ارائه شده است. ضمناً نتایج حاصل از تکرار تعداد مراحل فروشویی جهت تولید اسید فسفریک با غلظت بیش از ۲۴wt% در قالب جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۱۲. تأثیر زمان بر راندمان فرایند فروشویی (نسبت مایع به جامد: ۳/۱ میلی لیتر بر گرم، درجه حرارت: ۸۰ درجه سانتی‌گراد، اسید سولفوریک: ۴ مولار، اندازه کانسنگ: کوچک‌تر از ۱۰۰ میکرون).

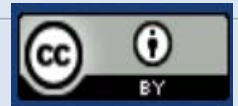


مراجع

1. USGS (U.S. Geological Survey), *Mineral commodity summaries*, U.S. Geological Survey, 202 (2017). <https://doi.org/10.3133/701801>.
2. P. Heffer, M Prud'homme, *Fertilizer outlook 2016-2020, 84th IFA Annual Conference Moscow (Russia)*, 7 (June 2016).
3. International Atomic Energy Agency (IAEA), Uranium 2011: *Resources, Production and demand*.
4. H. Sengul, A.K. Ozer, M.S. Gulaboglu, *Beneficiation of Mardin Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solution*, *Chemical Engineering Journal*, **122(3)**, 135-140 (2006).
5. S. Komar Kawatra, J.T. Carlson, *Beneficiation of Phosphate Ore*, *Mining, Metallurgy & Exploration (SME)*, USA 80112 (303) 948-4200/(800) 763-3132 (2014).
6. A.-Z.M. Abouzeid, *Physical and thermal treatment of phosphate ores*, An overview. *Int. J. Miner. Process.* **85**, 59-84 *International Journal of Mineral Processing 2008*; **85(4)**, 59-84 (2008).
7. A.-Z.M. Abouzeid, I.S. El-Jallad, M.K. Orphy, *Calcareous phosphates and their calcined products*, *Minerals Science and Engineering*, **12(2)**, 73-83 (1980).
8. Z.I. Zafar, M.M. Anwar, D.W. Pritchard, *Optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock*, *Int. J. Miner. Process.*, [CrossRef], **43**, 123-131 (1995).
9. A. Watti, M. Alnjar, A. Hammal, *Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment*, *Arab. J. Chem.*, [CrossRef], **9**, 637-642 (2016).
10. P. Heffer, M Prud'homme, *Fertilizer outlook 2016-2020, 84th IFA Annual Conference Moscow (Russia)*, 7 (June 2016).
11. Peir K, Pufahl, Lee A. Groat, *Sedimentary and Igneous Phosphate Deposits: Formation and Exploration*, *An Invited Paper. Economic Geology*, **112(3)**, 483-516 (2017).
12. *Report on Uranium Extraction from Phosphoric Acid Produced in Razi Petrochemical Complex*, *Fuel Department Atomic Energy Organization of Iran*, by A. Hashemi, August (1999).
13. D. Ghodocy Nejad, *Uranium extraction from phosphoric acid by new solvent, PN-1200*, MS, *University of Tehran*, (In Persian).
14. K. Nazari, *Uranium recovery from phosphoric acid by liquid-liquid extraction method*, MS, *Amirkabir University*, (In Persian).

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

داود قدوسی نژاد، محمد اتوکش، اشکان عبدشاهی، خالق خشنودی، احمد غدیری، مرتضی اکبری (۱۴۰۲)، امکان سنجی فروشویی اورانیم از کان سنگ فسفات، ۱۰۵، ۱۴۰-۱۴۹

DOI: [10.24200/nst.2022.1138.1749](https://doi.org/10.24200/nst.2022.1138.1749)

Url: https://jnsat.nstri.ir/article_1464.html



