



## بهینه‌سازی روشی فروشویی قلیایی اورانیم از یک نمونه پسماند جامد حاوی فلئوئورید و نیترات بالا با استفاده از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ

مجید حاجی حسینی<sup>۱</sup>، محمدرضا پورجاوید<sup>۱\*</sup>، احسان ذوالفنون<sup>۱</sup>، سید رضا یوسفی<sup>۱</sup>، محمد رضایی<sup>۱</sup>، سارا طبیب‌زاده دزفولی<sup>۱</sup>، حمزه حسین‌پور<sup>۲</sup>، توران ربیعی سامانی<sup>۲</sup>  
۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران  
۲. مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان، شرکت فاتسا، کدپستی: ۸۱۶۶۴۱۱۱، اصفهان-ایران

\*Email: mpourjavid@aeoi.org.ir

### مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۹/۱۵

### چکیده

به منظور روشی قلیایی اورانیم از پسماند جامد، از محلول حاوی کربنات استفاده می‌شود. زمان، دما و سرعت هم‌زدن (پارامترهای مستقل) و غلظت کل کربنات، نسبت کربنات به بی‌کربنات و نسبت حجم شوینده مایع به وزن پسماند جامد (L/S) (پارامترهای وابسته) از جمله پارامترهای مؤثر در فرایند فروشویی هستند. بهینه‌سازی پارامترهای مستقل به شیوه یک متغیر در زمان (OVAT) انجام گرفت و پارامترهای وابسته نیز با کمک نرم‌افزار MINITAB و با استفاده از روش طراحی آزمایش مختلط مرکزی در وجه (FCCD) به صورت هم‌زمان بررسی شدند. پودر پسماند جامد توسط EDAX، SEM و XRD آنالیز گردید و آنالیز عنصری نمونه‌ها نیز پس از انحلال کامل توسط ICP-OES صورت پذیرفت. مدت زمان ۰/۵ ساعت، سرعت چرخش هم‌زن ۱۵۰ دور بر دقیقه، دمای اتاق، غلظت‌های ۰/۰۹، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار (به ترتیب) برای کربنات و بی‌کربنات سدیم و کل کربنات، همراه با نسبت‌های ۱/۹ و ۲۰ (به ترتیب) برای نسبت کربنات سدیم به بی‌کربنات سدیم و L/S شرایط بهینه بودند. تکرارپذیری روشی پسماند جامد با انجام ۴ آزمایش بررسی و مقادیر  $94.2 \pm 2$  و  $4.15 \pm 1.6$  به ترتیب برای متوسط درصد لیچ و جامد باقی‌مانده به‌دست آمدند. متوسط عیار اورانیم نیز  $2.09 \pm 0.02$  بود.

کلیدواژه‌ها: اورانیم، فروشویی قلیایی، طراحی آزمایش

## Optimization of uranium alkaline leaching from the solid waste sample containing high fluoride and nitrate by response surface methodology experimental design

M. Haji Hosseini<sup>1</sup>, M.R. Pourjavid<sup>\*1</sup>, E. Zolfonoun<sup>1</sup>, S.R. Yousefi<sup>1</sup>, M. Rezaee<sup>1</sup>, S. Tabibzadeh Dezfouli<sup>1</sup>, H. Hoseinpoor<sup>2</sup>, T. Rabiei Samani<sup>2</sup>

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

2. Isfahan Nuclear Technology Center, Fatsa Company, Postal Code: 81664111, Isfahan - Iran

### Research Article

Received 9.10.2021, Accepted 6.12.2021

### Abstract

Carbonate solution is used for the alkaline leaching of uranium from solid waste. Time, temperature, stirring speed (independent parameters) and total carbonate concentration, carbonate to bicarbonate ratio, and the ratio of liquid eluent volume to solid waste weight (L/S) (dependent parameters) are effective parameters in the leaching process. Independent parameters were optimized using the one variant at time (OVAT) method and the dependent parameters were evaluated simultaneously with the use of MINITAB software and using the face central composite design (FCCD) method. The solid waste powder was analyzed by EDAX, SEM, and XRD, and elemental analysis of samples was performed by ICP-OES after complete dissolution. Duration time of 0.5 hours, the stirrer rotation speed of 150 rpm, room temperature, concentrations of 0.09, 0.01, and 0.1 M for sodium carbonate, bicarbonate, and total carbonate, respectively, with a ratio of 9.1 and 20 for the ratio of sodium carbonate to sodium bicarbonate and L/S, respectively, were optimal conditions. Reproducibility of solid waste leaching was obtained by performing 4 experiments and the values of  $94.2 \pm 2$  and  $4.15 \pm 1.6$  were obtained for the average percentage of leach and solid residue, respectively. The average uranium grade was  $2.09 \pm 0.02$ .

**Keywords:** Uranium, Alkaline leaching, Experimental design

Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 44 (3), Serial Number 104, 2023, P 86-94

مجله علوم و فنون هسته‌ای  
دوره ۴۴، شماره ۲، جلد ۱۰۴، تابستان ۱۴۰۲، ص ۸۶-۹۴



## ۱. مقدمه

با توجه به کم بودن منابع اورانیم، بازیافت و استخراج اورانیم از پسماندهای جامد تولیدی در فرایندهای هسته‌ای از لحاظ اقتصادی حایز اهمیت می‌باشد. یکی از پسماندهای جامد حاوی اورانیم، رسوب باقی مانده در استخرهای تبخیری (اسکراپ) کارخانجات هسته‌ای می‌باشد. در دسته‌ای از این رسوبات مقدار اورانیم کم بوده و در داخل رسوب مقادیر ناخالصی‌هایی مانند نیترات و فلئوئورید بسیار بالا است. بازیابی اورانیم از این پسماندهای جامد هم از لحاظ اقتصادی و هم از نقطه نظر زیست محیطی (از این منظر که این پسماندها قابل رهاسازی در محیط زیست نمی‌باشند) حایز اهمیت است.

به منظور استخراج اورانیم از پسماندهای جامد از روش‌های فروشویی اسیدی و قلیایی استفاده می‌گردد. مقایسه نتایج حاصل از انحلال اسیدی و قلیایی نمونه‌های مشابه در تحقیقات قبلی، نشان از برتری انحلال قلیایی داشت. یکی از مزایای روش فروشویی اسیدی نسبت مایع به جامد کم است ولیکن در این روش ناخالصی‌های بیش‌تری حل می‌شود. نکته دیگری که باید در فروشویی اسیدی مد نظر قرار بگیرد، غلظت بالای فلئوئور در بافت پسماند جامد است که در صورت استفاده از انحلال اسیدی، به دلیل حضور HF در محلول فروشویی، خوردگی تأسیسات و تجهیزات را به دنبال خواهد داشت. چرا که در صورت بازیابی و استحصال اورانیم (به ویژه با روش استخراج حاللی) لازم است برای حذف فلئوئورید از روش ترسیب شیمیایی استفاده شود. اما روش ذکر شده باعث تولید پسماند جامد خواهد شد. ضمن آن‌که بخشی از اورانیم نیز بر روی رسوب جذب سطحی شده و از مسیر بازیابی خارج می‌گردد. به این ترتیب ترجیح داده می‌شود که پس از بازیابی اورانیم، فلئوئور حذف شود. اما این امر نیز به خاطر غلظت بالای HF موجود در محیط، به اتخاذ تدابیر لازم جهت فراهم کردن محیطی مقاوم در برابر خوردگی نیاز دارد.

از آن‌جا که در انحلال قلیایی نسبت شوینده به بافت جامد، بیش‌تر از این نسبت در انحلال اسیدی است، رقیق‌سازی بیش‌تری نیز انجام گرفته و از طرف دیگر ورود ناخالصی‌ها به محلول نیز کاهش می‌یابد. به این ترتیب می‌توان انتظار داشت که انحلال قلیایی در محیط کربنات در مقایسه با محیط اسیدی، عملکرد انتخابی‌تری داشته باشد. از مزایای دیگر فروشویی قلیایی می‌توان به محیط قلیایی به عنوان محیطی غیرخورنده اشاره داشت. ضمن این‌که باید توجه داشت که حضور کم‌تر ناخالصی‌ها در محلول به دست آمده از انحلال قلیایی، امکان

حذف کامل برخی از ناخالصی‌ها در مرحله بازیابی اورانیم را فراهم می‌سازد. از سوی دیگر پسماند آبی تولید شده در انحلال قلیایی بیش‌تر از پسماند آبی حاصل از انحلال اسیدی است [۸-۱].

پس از انتخاب روش فروشویی، جهت بررسی تأثیرگذاری پارامترهای مؤثر به صورت هم‌زمان، طراحی آزمایش به روش مختلط مرکزی در وجه (FCCD<sup>۱</sup>) انجام گرفت (که یکی از روش‌های سطح پاسخ<sup>۲</sup> (RSM) می‌باشد) و تعداد آزمایشات و شرایط آزمایش مشخص شدند. جهت طراحی آزمایش از نرم‌افزار MINITAB استفاده گردید. روش سطح پاسخ برای مدل کردن و تحلیل متغیر پاسخ که متأثر از چندین متغیر مستقل بوده استفاده می‌گردد که خود روش، مشتمل بر روش‌های آماری و ریاضی می‌باشد [۹]. در روش سطح پاسخ تأثیر متغیرهای ورودی که متغیرهای مستقلی می‌باشند بر متغیر خروجی (متغیر پاسخ) که متغیر وابسته در نظر گرفته می‌شود بررسی می‌گردد [۱۰]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های طراحی آزمایش به شیوه سطح پاسخ کاهش تعداد تکرار آزمایش‌ها در بررسی برهم‌کنش پارامترها می‌باشد [۱۱].

## ۲. مواد و روش‌ها

## ۲.۱ مواد

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت مرک خریداری شده‌اند. آب مقطر مورد استفاده در تمام مراحل (محلول‌سازی، شستشو و ...) نیز دو بار تقطیر بوده است.

## ۲.۲ مشخصه‌یابی

آون مورد استفاده برای انجام تست رطوبت نمونه پسماند مدل Memmert ساخت کشور آلمان بوده است. آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX<sup>۳</sup>) و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM<sup>۴</sup>) با استفاده از دستگاه تصویربرداری شرکت Zeiss مدل EVO ۱۸ ساخت کشور آلمان انجام شد. پراش پرتو ایکس (XRD<sup>۵</sup>) با کمک دستگاه تولیدی در شرکت Stoe مدل Stadi mp ساخت کشور آلمان صورت پذیرفت. تمام آنالیزهای عنصری برای شناسایی و تعیین مقدار کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در طول فرایند نیز توسط اسپکترومتر نشر نوری

1. Face Central Composite Design

2. Response Surface Methodology

3. Energy Dispersive X-Ray Analysis

4. Scanning Electron Microscopy

5. X-Ray Diffraction



**۳.۱.۳ آنالیز XRD**

طیف به دست آمده از آنالیز XRD در شکل ۲ نمایش داده شده است. بررسی پیک حاصل از آنالیز XRD، حاکی از وجود سه ترکیب اصلی سدیم فلوئورید (NaF)، سدیم نیترات (NaNO<sub>3</sub>) و پتاسیم نیتريد (KN<sub>3</sub>) در ساختار پودر می‌باشد.

**۳.۱.۳ آنالیز عنصری و شناخت عناصر موجود در پسماند جامد و تعیین عیار اورانیم**

برای دستیابی و شناخت کامل عناصر موجود در پسماند جامد لازم است که در ابتدا انحلال کامل آن صورت پذیرد. برای این منظور ۲/۵ گرم از پودر پسماند مورد نظر در داخل تیزاب سلطانی (محلول غلیظ نیتريك اسید و هیدروکلریک اسید به نسبت حجمی ۱ به ۳) حل شد. جهت انحلال کامل نمونه، از آب اکسیژنه نیز استفاده گردید. پس از انحلال کامل، محلول به دست آمده به منظور تعیین ناخالصی‌ها و اندازه‌گیری میزان اورانیم موجود در آن، توسط دستگاه ICP-OES مورد آنالیز عنصری قرار گرفت. عناصر مورد بررسی در این آنالیز (مشمول بر ۶۵ عنصر) عبارت بودند از:

Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Se, Te, Ce, Th, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

مقادیر عناصر موجود در محلول نهایی حاصل از انحلال کامل پودر پسماند جامد پس از آنالیز با دستگاه ICP-OES در جدول ۲ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که از نتایج حاصل برمی‌آید، میزان عیار اورانیم در نمونه پسماند جامد معادل با ۲٫۳۲ درصد می‌باشد. از آن‌جا که مقادیر پتاسیم در آنالیز عنصری حاصل از EDAX و ICP-OES بسیار کم هستند، می‌توان از KN<sub>3</sub> موجود در آنالیز XRD صرف‌نظر کرد و بلور اصلی پسماند جامد را شامل دو گونه اصلی NaF و NaNO<sub>3</sub> در نظر گرفت.

پلاسمای جفت شده قلیایی (ICP-OES<sup>۱</sup>) شرکت Perkin Elmer مدل Optima ۷۳۰۰ dv ساخت کشور آمریکا و کروماتوگراف یونی شرکت Metrohm مدل ۷۶۲ ساخت کشور سوئیس انجام گرفتند.

**۳. بخش تجربی**

در نخستین گام از انجام این تحقیق، شناسایی و آنالیز نمونه مورد نظر در دستور کار قرار گرفت.

**۱.۳ شناسایی پودر به دست آمده از پسماند جامد**

پسماند جامد به منظور پودر شدن و یکنواخت شدن به داخل آسیاب توپی ریخته شد و پس از ۴۸ ساعت آسیاب شدن در دستگاه، به نمونه پودر شده تبدیل گردید. برای شناسایی پسماند جامد در ابتدا میزان رطوبت آن تعیین گردید. سپس آنالیز EDAX و تصویر SEM پودر گرفته شد. در مرحله بعد بررسی طیف XRD برای تعیین ترکیبات اصلی موجود در پودر صورت پذیرفت. در پایان پس از انحلال کامل پودر با کمک ICP-OES آنالیز عنصری انجام گرفت.

**۱.۱.۳ تست رطوبت**

برای تعیین میزان رطوبت، پودر پسماند جامد مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. به این ترتیب میزان رطوبت به دست آمده برابر با ۰٫۲۷ درصد بود.

**۲.۱.۳ آنالیز EDAX و تصویربرداری SEM**

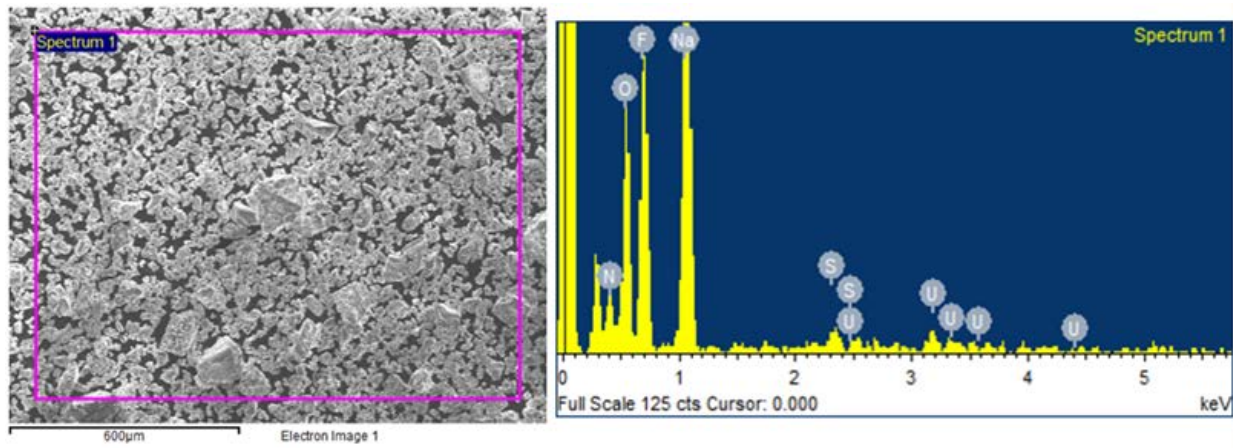
به منظور آنالیز نیمه کمی عناصر با استفاده از فلئورسانس اشعه ایکس از روش EDAX استفاده شد و تصویر SEM مربوط به پودر نیز تهیه گردید. این تصویر به همراه طیف نشری به دست آمده از EDAX در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند. نتایج آنالیز عنصری در جدول ۱ گزارش شده است.

**جدول ۱.** درصد وزنی عناصر در پودر با استفاده از نتایج آنالیز عنصری حاصل از EDAX

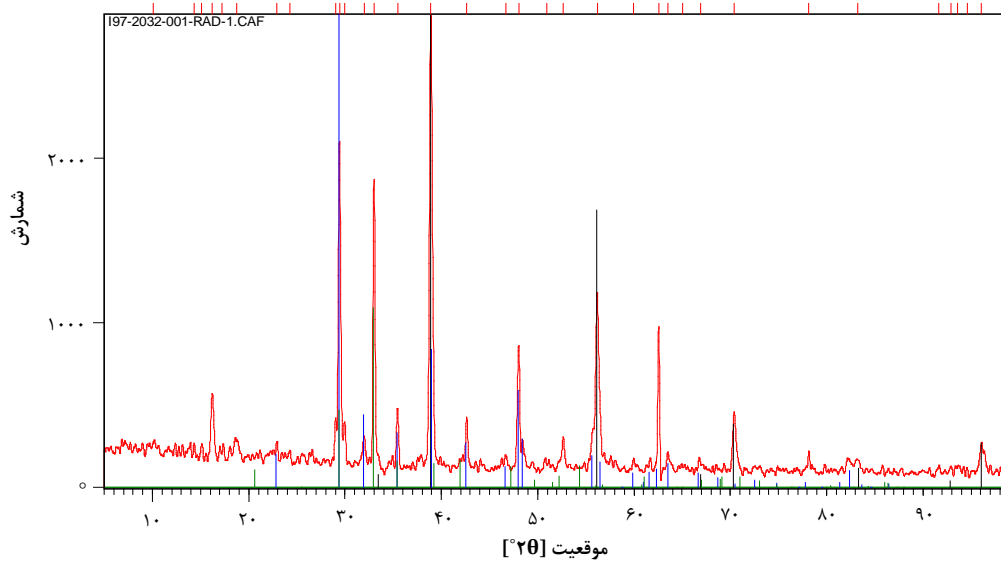
ردیف	عنصر	درصد وزنی
۱	N	۷٫۹۲
۲	O	۱۹٫۵۷
۳	F	۴۲٫۵۷
۴	Na	۲۶٫۲۹
۵	S	۰٫۹۰
۶	U	۲٫۷۶

1. Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry





شکل ۱. تصویر SEM پودر و طیف فلئوئورسانس حاصل از EDAX.



شکل ۲. طیف XRD پودر پسمان جامد.

۲.۳ آزمایشات بهینه‌سازی به روش طراحی آزمایش جهت فروشویی قلیایی اورانیم از پسماند جامد پودر شده به منظور فروشویی قلیایی از محلول حاوی کربنات سدیم و بی‌کربنات سدیم استفاده می‌گردد [۲]. از جمله پارامترهایی که می‌توانند در فرایند فروشویی مؤثر باشند می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد: زمان، دما، سرعت هم‌زدن محلول، غلظت کل کربنات (مجموع کربنات سدیم و بی‌کربنات سدیم)، نسبت کربنات به بی‌کربنات (عاملی که بر روی pH محیط مؤثر است) و نسبت L/S (که بیانگر نسبت حجم محلول شوینده مایع به وزن پسماند جامد است). زمان، دما و سرعت هم‌زن، پارامترهای مستقلی هستند و امکان بهینه‌کردن این پارامترها به صورت مستقل وجود دارد. به همین دلیل بهینه‌سازی این پارامترها به طور مستقل و به شیوه یک متغیر در زمان (OVAT<sup>۱</sup>) انجام گرفت. پارامتر زمان از ۰/۵ ساعت تا ۲/۵ ساعت، پارامتر دما از

جدول ۲. نتایج آنالیز عنصری محلول حاصل از انحلال کامل پودر پسماند جامد با دستگاه ICP-OES

ردیف	عنصر	درصد موجود در پسماند
۱	Al	$2,51 \times 10^{-2}$
۲	Ba	$6,23 \times 10^{-4}$
۳	Ca	$4,46 \times 10^{-2}$
۴	Fe	$1,51 \times 10^{-2}$
۵	K	$6,93 \times 10^{-2}$
۶	Li	$2,97 \times 10^{-3}$
۷	Mg	$2,04 \times 10^{-2}$
۸	Mn	$1,89 \times 10^{-3}$
۹	Ni	$7,69 \times 10^{-2}$
۱۰	P	$7,23 \times 10^{-2}$
۱۱	Sn	$1,67 \times 10^{-3}$
۱۲	Th	$4,58 \times 10^{-2}$
۱۳	Ti	$2,27 \times 10^{-3}$
۱۴	Zn	$5,10 \times 10^{-3}$
۱۵	Na	۳۷,۲۰
۱۶	U	۲,۳۲



جدول ۴. شرایط و نتایج آزمایش‌های طراحی شده به منظور بهینه‌سازی پارامترهای غلظت کربنات کل، نسبت کربنات به بی‌کربنات و L/S

ردیف	غلظت کربنات کل (mol/L)	pH	L/S	راندمان فروشویی اورانیم (%)	عیار اورانیم در پسماند (%)
۱	۰٫۱	۹٫۳۶۶	۴	۳۶٫۲۸	۱٫۶۱
۲	۱	۱۱٫۲۷۴	۴	۵۸٫۱۶	۱٫۹۹
۳	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۳٫۲۳	۲٫۱۲
۴	۰٫۱	۹٫۳۶۶	۲۰	۸۰٫۸۵	۲٫۱۱
۵	۰٫۱	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۹٫۵۴	۲٫۱۳
۶	۰٫۵۵	۹٫۳۶۶	۱۲	۷۰٫۲۳	۲٫۱۶
۷	۱	۹٫۳۶۶	۴	۵۳٫۴۷	۲٫۰۹
۸	۱	۹٫۳۶۶	۲۰	۷۶٫۰۱	۲٫۰۹
۹	۰٫۱	۱۱٫۲۷۴	۴	۵۱٫۴۶	۲٫۱۴
۱۰	۱	۱۱٫۲۷۴	۲۰	۴۶٫۸۸	۲٫۷۶
۱۱	۰٫۱	۱۱٫۲۷۴	۲۰	۹۴٫۲۰	۲٫۱۰
۱۲	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۶٫۲۰	۲٫۰۴
۱۳	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۲٫۴۹	۲٫۱۴
۱۴	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۶٫۷۴	۲٫۲۸
۱۵	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۴٫۹۲	۲٫۰۲
۱۶	۰٫۵۵	۱۱٫۲۷۴	۱۲	۶۷٫۷۹	۱٫۹۶
۱۷	۱	۱۰٫۳۲	۱۲	۵۶٫۵۸	۱٫۹۴
۱۸	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۷۰٫۸۰	۲٫۰۱
۱۹	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۲۰	۸۰٫۰۶	۲٫۱۱
۲۰	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۴	۵۹٫۸۵	۱٫۸۲
۲۱	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۶۷٫۱۶	۲٫۰۹
۲۲	۰٫۵۵	۱۰٫۳۲	۱۲	۶۸٫۳۳	۲٫۱۴

pH محیط یکی از پارامترهایی است که باید مورد ارزیابی قرار گیرد. این پارامتر به جای نسبت غلظت کربنات سدیم به بی‌کربنات سدیم مورد استفاده قرار گرفته است (چرا که متأثر از مقدار این دو گونه در محلول خواهد بود). بدیهی است که محیط حاوی کربنات سدیم و بی‌کربنات سدیم، محیطی بافری بوده و برای تعیین مقدار pH آن باید از رابطه هندرسن هاسلباخ<sup>۱</sup> استفاده کرد:

$$pH = pK_{a1} + P \frac{C_a}{C_s}$$

پارامترهای  $C_s$  و  $C_a$ ،  $K_{a1}$  در این رابطه به ترتیب نشان‌دهنده ثابت اسیدی اول  $H_2CO_3$ ، غلظت  $NaHCO_3$  و غلظت  $Na_2CO_3$  هستند. البته باید توجه داشت که pH محیط ناشی از غلظت کل کربنات سدیم و بی‌کربنات سدیم نیست، بلکه تنها از نسبت این دو عامل تأثیر می‌پذیرد. در واقع میزان ظرفیت بافر (مقدار مقاومتی که محلول در مقابل تغییر pH از خود نشان می‌دهد) پارامتری متأثر از غلظت کل کربنات سدیم و بی‌کربنات سدیم است که در اثر افزایش غلظت کل و نزدیک‌تر شدن نسبت کربنات به بی‌کربنات به یک، منجر به بالاتر رفتن ظرفیت بافر خواهد شد.

دمای اتاق تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد و پارامتر سرعت هم زن از ۱۵۰ تا ۶۰۰ دور در دقیقه بررسی گردید. در این آزمایشات، فروشویی ۲/۵ گرم پودر پسماند جامد داخل ۳۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۰/۲۵ مولار کربنات سدیم و ۰/۲۵ مولار بی‌کربنات سدیم انجام شد. نتایج این آزمایشات حاکی از این موضوع است که تغییرات دما (تغییرات درصد فروشویی از ۷۶/۲ تا ۸۰/۶ می‌باشد)، زمان (تغییرات درصد فروشویی از ۷۵/۴ تا ۷۸/۷ درصد) و سرعت هم‌زدن (تغییرات درصد فروشویی از ۷۶/۴ تا ۷۷/۳ درصد) تأثیر زیادی بر نتایج آزمایشات ندارد. بنابراین در ادامه کار برای سهولت انجام آزمایشات، از فروشویی در دمای اتاق و به منظور تسریع در فروشویی، از مدت زمان ۰/۵ ساعت با سرعت هم‌زدن ۱۵۰ دور در دقیقه استفاده گردید. از آن‌جا که پارامترهای دیگر نظیر غلظت کل کربنات، نسبت کربنات به بی‌کربنات و نسبت L/S پارامترهایی وابسته هستند، باید تغییر هم‌زمان آن‌ها نیز ارزیابی شود. برای دستیابی به این هدف از روش FCCD استفاده شد. طراحی آزمایش‌های مربوطه توسط نرم‌افزار MINITAB انجام گرفت. در جدول ۳ فاکتورها و سطوح انتخاب شده نشان داده شده‌اند. همان‌طور که جدول ۳ نشان می‌دهد، در طراحی آزمایش مورد نظر از سه فاکتور در سه سطح استفاده شد و به این ترتیب در مجموع ۲۲ آزمایش که شامل ۸ نقطه محوری، ۶ نقطه ستاره‌ای و ۸ نقطه مرکزی تکراری بودند، طراحی شدند.

بررسی تکرارپذیری نتایج با استفاده از ۸ نقطه مرکزی صورت پذیرفت. ۲۲ آزمایش طراحی شده و راندمان حاصل از فروشویی در شرایط آزمایش‌ها که به عنوان پاسخ آزمایشات می‌باشد نیز در جدول ۴ ارایه شده است.

کلیه آزمایش‌های طراحی شده بر روی ۲/۵ گرم پسماند جامد صورت گرفت و تمام آن‌ها در مدت زمان ۰/۵ ساعت همراه با سرعت چرخش هم‌زن ۱۵۰ دور در دقیقه انجام شدند. بعد از پایان یافتن فروشویی، جامد باقی‌مانده در حداقل حجم از تیزاب سلطانی حل شد و در ادامه نیز مقدار اورانیم باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. به این ترتیب محاسبه عیار اورانیم در هر آزمایش امکان‌پذیر گردید.

جدول ۳. فاکتورها و سطوح انتخاب شده در نرم‌افزار MINITAB

ردیف	نوع فاکتور	سطح پایین	سطح بالا
۱	مقدار کربنات کل (mol/L)	۰٫۱	۱
۲	pH	۹٫۳۶۶	۱۱٫۲۷۴
۳	L/S	۴	۲۰



میزان هم‌پوشانی نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل ارایه شده از طرف نرم‌افزار و نتایج واقعی، با مقدار عددی  $R^2$  یا  $R-sq$  مشخص می‌شود. مقدار ۹۱/۱ درصد برای این پارامتر نشان‌دهنده انطباق بسیار بالای نتایج واقعی با نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل به‌دست آمده با نرم‌افزار است. مقدار  $R_{adj}$  نیز بیانگر میزان هم‌پوشانی و انطباق نتایج عملی و مدل بوده و با حذف و کم کردن برخی از پارامترها در مدل اولیه، می‌توان مقدار آن را به‌دست آورد. با توجه به حذف برخی از پارامترها (بعضی از جملات در مدل اولیه)، مقدار هم‌پوشانی نیز ضعیف‌تر می‌گردد.

### ۲.۲.۳ آنالیز واریانس (ANOVA)

جدول ۶ بیانگر خروجی نرم‌افزار MINITAB برای آنالیز واریانس (ANOVA) است. می‌توان گفت با توجه به این‌که مقدار کم‌تر از ۰/۰۵ برای ستون p در رابطه با جملات خطی، مرتبه دوم و برهم‌کنش به‌دست آمده است، مدل به شکل منحنی خواهد بود، زیرا جملات مرتبه دوم نیز از اهمیت برخوردار هستند. از طرفی برای آزمون Lack of Fit مقدار p به‌دست آمده معادل با ۰/۰۵۲ است. این موضوع حاکی از توجیه مطلوب پاسخ‌ها توسط مدل ارایه شده (که شامل تمام جملات درجه اول، دوم و برهم‌کنش‌ها است) بوده و نشان می‌دهد که بین مدل و پاسخ‌ها مطابقت قابل قبولی وجود دارد. مدل ارایه شده شامل جمله‌های زیر است:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 + B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + B_{33}x_3^2 + B_{12}x_1x_2 + B_{13}x_1x_3 + B_{23}x_2x_3$$

در این جمله‌ها هر یک از  $x$ ها نشان‌دهنده فاکتورها بوده و  $B$ ها نیز بیانگر ضرایبی هستند که در جدول ۵ گزارش شده‌اند.

### ۳.۲.۳ نمودارهای سطوح پاسخ

منحنی‌های سه‌بعدی سطح پاسخ از خروجی‌های نرم‌افزار MINITAB هستند که با کمک آن‌ها می‌توان نقاط بهینه را به‌دست آورد. با نگاهی به سه نمودار نشان داده شده در شکل ۳ می‌توان به وضوح دریافت که نقاط بهینه برای pH، نسبت L/S و غلظت کلی کربنات به ترتیب برابر با ۱۱/۲۷۴، ۲۰ و ۰/۱ خواهد بود. مقدار بهینه ۱۱/۲۷۴ برای pH بیانگر محلولی است که شامل ۹۰ درصد کربنات سدیم همراه با ۱۰ درصد بی‌کربنات سدیم باشد.

عدد ۹/۳۶۶ که به عنوان حد پایین pH انتخاب شده است، معادل با محلولی است که دارای ۱۰ درصد کربنات سدیم و ۹۰ درصد بی‌کربنات سدیم است. حد بالای انتخاب شده برای pH (عدد ۱۱/۲۷۴) نیز با محلولی حاوی ۹۰ درصد کربنات سدیم و ۱۰ درصد بی‌کربنات سدیم معادل خواهد بود. نرم‌افزار نقطه میانی این دو مقدار را انتخاب می‌کند که عدد ۱۰/۳۲ بوده و بیانگر محلولی شامل ۵۰ درصد کربنات سدیم و ۵۰ درصد بی‌کربنات سدیم می‌باشد.

### ۱.۲.۳ ضریب رگرسیون

بعد از به دست آوردن نتایج حاصل مربوط به ۲۲ آزمایش طراحی شده، ارزیابی آن‌ها به کمک نرم‌افزار صورت پذیرفت که مقادیر خروجی از نرم‌افزار در جدول ۵ ارایه شده‌اند. در این جدول علاوه بر ضرایب رگرسیون، خطای استاندارد مربوط به ضرایب، عوامل و برهم‌کنش‌ها نیز مشاهده می‌شوند. از آن‌جا که مقدار اهمیت هر یک از این اثرات در ستون P ثبت شده است، امکان نتیجه‌گیری قابل قبول در خصوص میزان اهمیت اثرات اصلی و درجه دوم و همچنین اثرات مربوط به برهم‌کنش وجود دارد. مقادیر کم‌تر از ۰/۰۵ درصد برای P، بیانگر مهم بودن آن اثر با احتمال ۹۵ درصد خواهد بود. به این ترتیب در میان اثرات اصلی مورد نظر، اثر غلظت کربنات و همچنین نسبت L/S از اهمیت بالایی برخوردار بوده و از بین اثرات مربوط به برهم‌کنش نیز اثر برهم‌کنش غلظت کربنات در pH، اثر برهم‌کنش غلظت کربنات در نسبت L/S و اثر برهم‌کنش pH در نسبت L/S دارای اهمیت خواهند بود. با دقت نظر در مقادیر P می‌توان دریافت که تأثیر سایر موارد قابل اغماض است. در این جدول، مقدار و همچنین علامت ضرایب هر اثری در ستون ضرایب آورده شده است. میزان هر اثر به مقدار عددی ضریب آن بستگی داشته و جهت اثرگذاری نیز با توجه به علامت آن ضریب قابل حصول است. نگاهی اجمالی به ستون ضرایب و علامت مثبت اثر هر سه پارامتر اصلی (غلظت کل کربنات، pH و نسبت L/S) بیانگر تأثیر مثبت آن‌ها بر فرایند استخراج است. مقدار مطلق ضریب ۲۰۳/۳ برای غلظت کل کربنات، مؤید داشتن بیش‌ترین تأثیر توسط این پارامتر بوده و ضرایب ۹۳/۶ و ۹/۹ به ترتیب برای pH و نسبت L/S بیانگر تأثیر کم‌تر آن‌ها هستند. البته تمایل اورانیم به تشکیل کمپلکس با کربنات، این اثرگذاری را کاملاً توجیه‌پذیر می‌کند.

برای محاسبه مقدار T در این جدول، از نسبت ضریب هر اثر به خطای استاندارد آن ضریب استفاده می‌شود. مقدار P نیز در واقع خروجی تست F است که بعد از محاسبه مقدار  $F_{exp}$  و مقایسه با مقدار  $F_{table}$  (اگر مقدار عددی آن کوچک‌تر از ۰/۰۵ باشد)، اثرگذاری آن عامل را نشان می‌دهد.

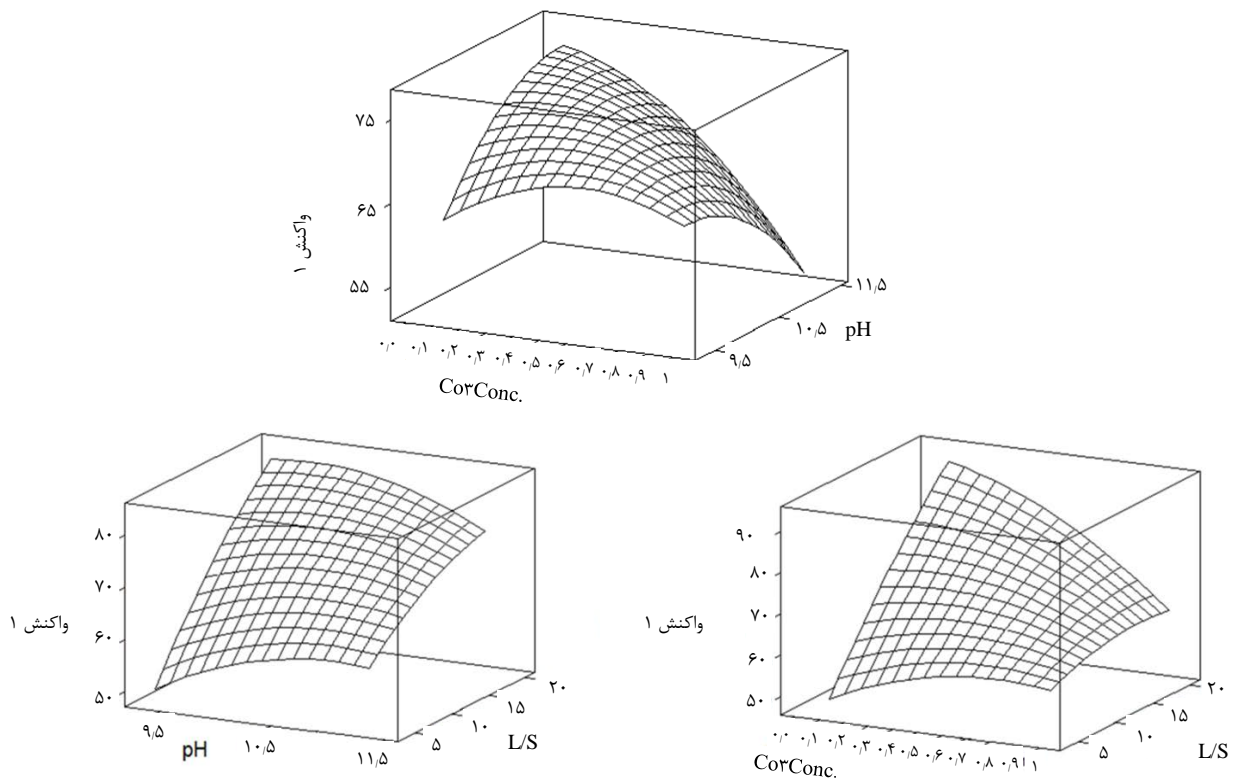


جدول ۵. خروجی نرم‌افزار برای ضریب رگرسیون و خطای استاندارد آن

Term	Coefficient	Standard error for coefficient	T	P
Constant	-۵۳۲٫۴	۳۶۵٫۱۶۰	-۱٫۴۵۸	۰٫۱۷
CO <sub>۲</sub> - concentration	۲۰٫۳۳	۴۸٫۱۶۳	۴٫۲۲۱	۰٫۰۰۱
pH	۹۳٫۶	۷۱٫۳۳۸	۱٫۳۱۲	۰٫۲۱۴
L/S	۹٫۹	۲٫۷۸۷	۳٫۵۵۲	۰٫۰۰۴
(CO <sub>۲</sub> - concentration) <sup>۲</sup>	-۲۱٫۷	۱۵٫۵۰۸	-۱٫۳۹۷	۰٫۱۸۸
(pH) <sup>۲</sup>	-۳٫۸	۳٫۴۵۰	-۱٫۰۹۴	۰٫۲۹۵
(L/S) <sup>۲</sup>	-۰٫۰	۰٫۰۴۹	-۰٫۷۹۳	۰٫۴۴۳
CO <sub>۲</sub> - concentration × pH	-۱۵٫۴	۴٫۳۰۹	-۳٫۵۸۰	۰٫۰۰۴
CO <sub>۲</sub> - concentration × L/S	-۲٫۶	۰٫۵۱۴	-۵٫۱۳۹	۰٫۰۰۰
pH × L/S	-۰٫۶	۰٫۲۴۲	-۲٫۴۰۹	۰٫۰۳۳
s = ۵٫۲۳۲		R- sq = ۹۱٫۱٪		R - sq (adj) = ۸۴٫۴٪

جدول ۶. جدول آنالیز واریانس مقایسه ضرایب جملات خطی، مرتبه دوم و برهم‌کنش به‌دست آمده از داده‌ها

Source	DF	Seq ss	Adj ss	Adj Ms	F	p
Regression	۹	۳۳۴۸٫۱۱	۳۳۴۸٫۱۱	۳۷۲٫۰۱	۱۳٫۵۹	۰٫۰۰۰
Linear	۳	۱۶۷۳٫۵۹	۱۰۱۵٫۰۴	۳۳۸٫۳۵	۱۲٫۳۶	۰٫۰۰۱
Square	۳	۴۴۱٫۹۸	۴۴۱٫۹۸	۱۴۷٫۳۳	۵٫۳۸	۰٫۰۱۴
Interaction	۳	۱۲۳۲٫۵۴	۱۲۳۲٫۵۴	۴۱۰٫۸۵	۱۵٫۰۱	۰٫۰۰۰
Residual error	۱۲	۳۲۸٫۴۶	۳۲۸٫۴۶	۲۷٫۳۷		
Lack-of-Fit	۵	۲۴۱٫۶۱	۲۴۱٫۶۱	۴۸٫۳۳	۳٫۸۹	۰٫۰۵۲
Pure Error	۷	۸۶٫۸۵	۸۶٫۸۵	۱۲٫۴۱		
Total	۲۱	۳۶۷۶٫۵۷				



شکل ۳. نمودارهای سطح پاسخ.



**جدول ۹.** نتایج آنالیز آنیونی در محلول حاصل از فروشویی پسماند جامد با دستگاه IC (ستون: Metrosep A Supp ۵، آشکارساز: هدایت‌سنجی، شوینده: بی‌کربنات سدیم با غلظت ۱ میلی‌مولار و کربنات سدیم با غلظت ۳/۲ میلی‌مولار)

ردیف	آنیون	غلظت (g/L)	زمان بازداری (min)
۱	F <sup>-</sup>	۰٫۹	۲٫۵
۲	Cl <sup>-</sup>	۰٫۲۷	۳٫۱
۳	NO <sub>۳</sub> <sup>-</sup>	۱۶٫۴۷	۵٫۰۵
۴	SO <sub>۴</sub> <sup>۲-</sup>	۲٫۵	۷٫۱
۵	PO <sub>۴</sub> <sup>۳-</sup>	۰٫۳۲	۶٫۰۵

#### ۴. نتیجه‌گیری

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند فروشویی به شیوه OVAT (برای پارامترهای مستقل زمان، دما و سرعت هم‌زن) و FCCD (برای پارامترهای وابسته غلظت کل کربنات، نسبت کربنات به بی‌کربنات، نسبت حجم شوینده مایع به وزن پسماند جامد) به کمک نرم‌افزار MINITAB صورت پذیرفت. نتایج مطالعات دلالت بر اهمیت بیش‌تر اثر غلظت کربنات و هم‌چنین نسبت L/S در بین اثرات اصلی داشتند. ضمن آن‌که اثر برهم‌کنش غلظت کربنات در pH، اثر برهم‌کنش غلظت کربنات در نسبت L/S و اثر برهم‌کنش pH در نسبت L/S نیز از اهمیت قابل توجهی برخوردار بودند. مقادیر عددی پارامترهای مختلف حاصل از بررسی نتایج توسط نرم‌افزار، بیانگر تطابق بسیار بالای نتایج پیش‌بینی شده در مدل نرم‌افزاری با نتایج واقعی بود (به عنوان مثال در شرایط بهینه مقدار آزمایشگاهی درصد فروشویی ۹۴/۲ و مقدار محاسباتی با استفاده از مدل نرم‌افزاری ۹۱ درصد می‌باشد). به این ترتیب مدت زمان ۰/۵ ساعت، سرعت چرخش هم‌زن مکانیکی ۱۵۰ دور بر دقیقه، دمای اتاق، غلظت ۰/۰۹ مولار کربنات سدیم، ۰/۰۱ مولار بی‌کربنات سدیم، ۰/۱ مولار کل کربنات، همراه با نسبت‌های ۱/۹ و ۲۰ به ترتیب برای نسبت کربنات سدیم به بی‌کربنات سدیم و نسبت محلول شوینده به پودر پسماند جامد به عنوان شرایط بهینه فروشویی انتخاب شدند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای در اجرای این کار تحقیقاتی قدردانی می‌کنند. هم‌چنین بر خود لازم می‌دانند مراتب سپاس‌شان را از زحمات پرسنل محترم پژوهشگاه مواد و سوخت هسته‌ای و به ویژه کارشناسان محترم آزمایشگاه آنالیز ابراز دارند.

#### ۴.۲.۳ شرایط بهینه فروشویی پسماند جامد پودر شده

می‌توان برای گزارش شرایط بهینه فروشویی پسماند جامد به شرح جدول ۷، از بهینه‌سازی OVAT و FCCD استفاده نمود.

#### ۳.۳ بررسی تکرارپذیری فروشویی پسماند جامد در شرایط بهینه

برای بررسی تکرارپذیری فروشویی پسماند جامد در شرایط بهینه، ۴ آزمایش صورت پذیرفت. متوسط درصد لیچ در آزمایش‌های مذکور برابر با  $94.2 \pm 2$  بود و مقدار  $4.15 \pm 1.6$  نیز برای متوسط درصد جامد باقی‌مانده به دست آمد. ضمن آن‌که متوسط عبار اورانیم برابر با  $2.09 \pm 0.2$  بود.

#### ۴.۳ شناسایی لیچ لیکور تولیدی در شرایط بهینه

برای تعیین نوع و میزان ناخالصی‌های موجود در لیچ لیکور تولید شده، آنالیز عنصری آن توسط دستگاه ICP-OES در دستور کار قرار گرفت. در این آنالیز نیز حضور ۶۵ عنصر ذکر شده در قسمت‌های قبلی مقاله مورد ارزیابی قرار گرفت و مقادیر عناصر موجود در محلول حاصل از فروشویی پسماند جامد پودر شده در شرایط بهینه در جدول ۸ ارائه شده‌اند (در صورت لیچ صد درصدی محلول ۱۰۴۵ میلی‌گرم در لیتر نسبت به اورانیم حاصل می‌شود).

بررسی آنیون‌های موجود در محلول نیز با کمک دستگاه کروماتوگراف یونی (IC<sup>۱</sup>) صورت پذیرفت و نتایج به دست آمده در جدول ۹ نشان داده شده‌اند.

#### جدول ۷. شرایط بهینه در فرایند فروشویی پسماند جامد

پارامتر	مقدار
زمان	۰/۵ ساعت
سرعت چرخش هم‌زن مکانیکی	۱۵۰ دور بر دقیقه
دمای مورد نیاز	دمای اتاق
غلظت کربنات سدیم	۰/۰۹ مولار
غلظت بی‌کربنات سدیم	۰/۰۱ مولار
غلظت کل کربنات	۰/۱ مولار
نسبت کربنات سدیم به بی‌کربنات سدیم	۱/۹
نسبت محلول شوینده به پودر پسماند جامد	۲۰

#### جدول ۸. نتایج آنالیز عنصرها در محلول حاصل از فروشویی پسماند جامد با دستگاه ICP-OES

ردیف	عنصر	غلظت (ppm)
۱	Zn	۰/۰۱
۲	Ni	۰/۹۵
۳	Mo	۱٫۵
۴	Li	۰/۳۵
۶	K	۲۲
۷	U	۱۰۰۱٫۵

#### 1. Ion Chromatograph



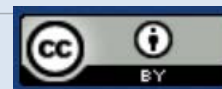


## مراجع

1. F. Zahakifar, et al, *Study of uranium recovery from sulfate medium utilizing bulk liquid membrane containing Alamine 336 in kerosene*, *J. Nuc. Sci. Tech.*, **95**, 11 (2021) (In Persian).
2. W.E. Clifford, et al, *The solvent extraction of uranium (VI) from carbonate solutions*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2959 (1958).
3. Z. Zhu, Y. Prando, C. Cheng, *Uranium solvent extraction and separation from vanadium in alkaline solutions*, *Sep. Sci. Technol.*, **48**, 1402 (2013).
4. C.F.V. Mason, et al, *Carbonate leaching of uranium from contaminated soil*, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2707 (1997).
5. J.S. Kim, et al, *Leaching behavior of uranium and vanadium using strong sulphuric acid from Korean black shale ore*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299**, 81 (2014).
6. B. Avvaru, et al, *Sono- chemical leaching of uranium*, *Chem. Eng. Process- Process Intensification.*, **47**, 2107 (2008).
7. D. Gajda, et al, *Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic sandstones*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 521 (2015).
8. A.H. Kaksonen, A.M. Lakaniemi, O.H. Tuovinen, *Acid and ferric sulfate bioleaching of uranium ores: A Review*, **264**, 121586 (2020).
9. D.C. Montgomery, *Design and Analysis of experiments*, *John Wiley and Sons, New York*, (2001).
10. A.K. Das, S. Dewanjee, in: *Optimization of extraction using mathematical models and computation*, *Computational phytochemistry*, edited by S.D. Sarker, and L. Nahar (Elsevier, 2018) 75-106 (2018).
11. A.K. Das, V. Mandal, S.C. Mandal, *Design of experiment approach for the process optimization of microwave assisted extraction of lupeol from Ficus racemosa leaves using response surface methodology*, *Phytochem. Anal.*, **24**, 230 (2013).

## 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

مجید حاجی حسینی، محمدرضا پورجاوید، احسان ذوالفنون، سیدرضا یوسفی، محمد رضایی، سارا طبیب‌زاده دزفولی، حمزه حسین‌پور، توران ربیعی سامانی (۱۴۰۲)، بهینه‌سازی فروشویی قلیایی اورانیم از یک نمونه پسماند جامد حاوی فلوئورید و نیترات بالا با استفاده از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ، ۱۰۴، ۸۶-۹۴

DOI: 10.24200/nst.2021.976.1663

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1541.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1541.html)

