



## جداسازی ناخالصی‌ها از کیک زرد به روش استخراج حلالی با آلیکات ۳۳۶ به‌عنوان استخراج‌کننده

فرشته خان‌رمکی<sup>\*</sup>، فاضل ضحاک‌فر

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

\*Email: fkhanramaki@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۹/۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۲

### چکیده

در این مطالعه، جداسازی ناخالصی‌های کیک زرد با روش استخراج حلالی با استفاده از آلیکات ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. اثرات زمان تماس، نوع استخراج‌کننده، غلظت استخراج‌کننده، نوع بافر و pH آن و نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌های جداسازی ناخالصی‌ها با استخراج حلالی از محلول شبیه‌سازی شده صورت گرفت. زمان بهینه برای تماس دو فاز جهت دستیابی به بیش‌ترین مقدار استخراج ناخالصی‌ها نسبت به اورانیم ۶ دقیقه به‌دست آمد. استخراج‌کننده آلیکات ۳۳۶، نسبت به ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین (BPHA) (و ان، ان-دیمتوکسی فنیل فرمامیدین) DMF (عملکرد بهتری برای جداسازی ناخالصی‌ها داشت. غلظت بهینه برای استخراج‌کننده مقدار ۰/۴ مولار به‌دست آمد و کلروفرم بهترین عملکرد را در بین رقیق‌کننده‌ها داشت. استفاده از بافر استیک اسید-سدیم استات با pH برابر ۳/۶ موجب بیش‌ترین حذف ناخالصی گردید. همچنین نمودار مکعب تیل نشان داد برای حذف ناخالصی مولیبدن از نمونه کیک زرد به دو مرحله استخراج نیاز است. بنابراین می‌توان گفت در شرایط بهینه پارامترهای فرایندی و با دو مرحله استخراج، ۹۴٪ اورانیم در فاز آبی باقی ماند و میزان ناخالصی‌ها به زیر حد مجاز کاهش یافت.

**کلیدواژه‌ها:** جداسازی، کیک زرد، استخراج حلالی، آلیکات ۳۳۶، مکانیزم

## Separation of impurities from yellow cake by solvent extraction method with Aliquat 336 as extractant

F. Khanramaki\*, F. Zahakifar

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

Research Article

Received 26.11.2022, Accepted 13.3.2023

### Abstract

In this study, yellow cake impurities were separated by the solvent extraction (SX) method using Aliquat 336. The effects of contact time, type and concentration of extractant, type and pH of buffer and diluent type on the extraction rate of impurities from the aqueous phase were studied. Impurity separation experiments were done by solvent extraction method from the simulated solution. The optimal time for the contact of two phases to achieve the maximum extraction of impurities compared to uranium was 6 minutes. Aliquot 336 extractant had better performance in separating impurities than N-benzoyl-N-phenylhydroxyl amine (BPHA) and N, N-dimethoxyphenyl formamide (DMF). The optimal extractant concentration was 0.4 M and chloroform had the highest performance among the diluents. The use of acetic acid-sodium acetate buffer with a pH of 3.6 led to the greatest removal of impurities. Also, the McCabe Thiele diagram showed that two extraction steps are needed to remove molybdenum impurities from the yellow cake sample. Therefore, it can be said that in the optimal conditions of the process parameters and with two stages of extraction, 94% of uranium remained in the aqueous phase. The amount of impurities was reduced below the permissible limit.

**Keywords:** Separation, Yellow cake, Solvent extraction, Aliquat 336, Mechanism



## ۱. مقدمه

کیک زرد محصول نهایی کارخانه کانه‌آرایی و فراوری اورانیم از سنگ معدن است. بخش اصلی کیک زرد شامل اکسیدهای اورانیم با فرمول شیمیایی  $U_3O_8$  و یا سایر اکسیدها به همراه ناخالصی‌ها می‌باشد. این محصول با توجه به نوع فرایند تولید، به یکی از دو شکل آمونیم دی اورانات و یا آمونیم اورانیل کربنات تبدیل می‌گردد. منبع اصلی برای تولید کیک زرد، سنگ معدن حاوی اورانیم می‌باشد. جهت استحصال کیک زرد از سنگ معدن، با توجه به کانی‌های موجود و ترکیب درصد عناصر آن در سنگ معدن روش‌های مختلفی وجود دارد. به‌طور معمول فرایند تولید کیک زرد از سنگ معدن شامل: آماده‌سازی سنگ معدن، فروشویی (اسیدی یا قلیایی)، جداسازی جامد از مایع، خالص‌سازی و تغلیظ (با استفاده از رزین‌ها یا حلال‌ها) و در نهایت رسوب‌گیری، خشک کردن و کلسیناسیون و تبدیل کیک زرد به اکسید اورانیم طبیعی ( $U_3O_8$ ) می‌باشد [۱، ۲].

کیک زرد مورد استفاده برای تولید سوخت در صنایع هسته‌ای باید از میزان خلوص بالایی برخوردار باشد. کیک زرد تولیدشده با توجه به نوع سنگ معدن حاوی ناخالصی‌های متفاوتی است. برای تبدیل کیک زرد به سوخت هسته‌ای میزان این ناخالصی‌ها باید به زیر حد مجاز تعیین شده توسط ASTM-C۹۶۷<sup>۱</sup> رسانده شود. در نتیجه، استخراج و خالص‌سازی کیک زرد از اهمیت بالایی برخوردار است.

استخراج حلالی، استخراج از فاز جامد، تبادل یونی، غشاء مایع، جذب و رسوب‌دهی از جمله روش‌های گسترده برای استخراج و جداسازی عناصر از محلول‌های آبی مختلف است [۳-۵]. روش استخراج حلالی یکی از روش‌های متداول جداسازی، خالص‌سازی و بازیابی ترکیب‌های فلزی در مقیاس صنعتی است. استخراج با حلال در مقایسه با سایر روش‌ها یک روش بسیار آسان، کم‌هزینه، دارای پتانسیل بالا در گزینش‌پذیری و با احتمال تولید پسماند کم‌تر است [۶-۸].

استخراج‌کننده یکی از مهم‌ترین اجزای فرایند استخراج با حلال است. از معروف‌ترین خانواده‌های استخراج‌کننده می‌توان استخراج‌کننده‌های فسفات، آمینی و کربوکسیلیک اسیدها را نام برد که معمولاً مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۹]. در جدول ۱ تعدادی از استخراج‌کننده‌هایی که در استخراج حلالی اورانیم از محلول‌های مختلف استفاده شده‌اند، ارائه شده است [۱۰].

## جدول ۱. استخراج‌کننده‌های به‌کار گرفته شده در استخراج اورانیم [۱۰]

نوع محیط آبی	استخراج‌کننده
HCl	Tri(iso-octyl) amine
$H_2SO_4$	Di-n-decylamine sulfate
$H_2SO_4$	Tri-octyl amine
Acid leach liquor	Tertiary amines
Sulfate	Tri-n-octyl amine
Acetate	$\gamma$ -Dodecyl- $\alpha$ -quinolinol
Phosphoric acid	Alamine ۳۱۰
Nitric acid	Isomeric monoamides
Phosphoric acid	Aliquat ۳۳۶
Nitric acid	OPOD
Sulfate solution	Alamine ۳۳۶
Sulfate solution	Di-n-octylamine
Perchlorate	D <sub>2</sub> EHPA
Nitric acid	Tri-n-octylphosphine oxide
$H_2SO_4$	TOPO
Nitric acid	Di-n-butyl phosphoric acid

عملکرد این استخراج‌کننده‌ها بسیار به محیط بستگی دارد. به‌گونه‌ای که استخراج‌کننده‌های آمینی، علی‌رغم توانایی عالی استخراج اورانیم از محیط‌های سولفات [۱۱-۱۳]، در محیط نیتراته عملکرد خوبی برای استخراج اورانیم نشان نمی‌دهند. با توجه به مطالعات انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که در محیط‌های نیتراته آمین‌های نوع سوم و بالاتر برای استخراج اورانیم استفاده نمی‌شود. با این حال، این استخراج‌کننده‌ها قابلیت خوبی برای استخراج سایر عناصر (در این‌جا ناخالصی‌های کیک زرد) دارند. بنابراین در تحقیق حاضر از استخراج‌کننده آلیکات ۳۳۶ برای حذف ناخالصی‌ها از محلول کیک زرد حل شده در نیتریک اسید استفاده شده که می‌تواند فرایند متداول تهی‌سازی که مرحله بعد از استخراج حلالی اورانیم با سایر استخراج‌کننده‌ها است را حذف نماید.

آلیکات ۳۳۶ نوعی نمک آمونیم نوع چهارم و غیرمحلول در آب بوده که اتم‌های هیدروژن آن توسط یک گروه متیل و سه گروه اکتیل استخلاف شده‌اند. این استخراج‌کننده در دسته مایعات یونی است که غیرفرار بوده و از نظر زیست محیطی نیز مطلوب است. این استخراج‌کننده برای خالص‌سازی کمپلکس‌های آنیونی نظیر کادمیم، کبالت، آهن، مولیبدن، عناصر نادر خاکی، تنگستن، اورانیم، وانادیم و روی و همچنین خالص‌سازی محیط اسیدی نیز استفاده می‌شود [۱۴]. بنابراین از این خاصیت آلیکات ۳۳۶ می‌توان جهت استخراج (حذف) ناخالصی‌های کیک زرد از محیط نیتراته استفاده نمود، به



حلال تولوئن تحت شرایط ایزوترمال مطالعه شده است. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که استخراج‌کننده‌ها در محدوده غلظت ۳ تا ۴ مولار از اسید دارای حداکثر نسبت توزیع برای یون اورانیم بوده‌اند. میزان جداسازی  $UO_2^{2+}$  از محلول  $HNO_3$  در حضور استخراج‌کننده‌های متفاوت به ترتیب زیر بوده است [۱۸]:



Sato [۱۹] بررسی استخراج اورانیم از محلول نیتریک اسید با استفاده از استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات را مطالعه نموده و نتیجه این تحقیق آن بود که در غلظت ۶ مولار نیتریک اسید، بالاترین میزان استخراج اورانیم در حضور استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات حاصل شده است.

در تحقیقات یاد شده و در همه موارد، اورانیم با کارایی نسبتاً خوبی استخراج می‌شود. در بعضی موارد ناخالصی‌های استخراج شده در مرحله تهی‌سازی جدا می‌شوند و در موارد دیگر نیاز به پوشاندن<sup>۳</sup> ناخالصی‌ها می‌باشد. برای خالص‌سازی یک زرد باید در طی پروسه تولید این ماده مراحل مختلف خالص‌سازی به نحوی اعمال شود تا محصول تولید شده دارای حداقل مقدار ناخالصی‌ها باشد یا به عبارتی مقدار این ناخالصی‌ها به زیر حد مجاز استاندارد ASTM-C967 برسد. یک زرد مورد مطالعه دارای یکسری ناخالصی بوده و برای رفع مشکل ابتدا ناخالصی‌ها در محیط ساختگی حاوی اورانیم وارد شدند و محیط یک زرد شبیه‌سازی شد. سپس با فرایند استخراج حلالی و بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی، حذف ناخالصی‌ها از فاز آبی انجام شد.

بنابراین در پژوهش حاضر با توجه به اهمیت بالای خلوص یک زرد، بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی مؤثر (شامل زمان تماس دو فاز آبی و آلی، نوع و غلظت استخراج‌کننده، نوع رقیق‌کننده، نوع و اسیدیته بافر) بر استخراج حلالی به منظور حذف ناخالصی‌ها از محلول یک زرد حل شده در نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفته و تعداد مراحل مورد نیاز برای خالص‌سازی یک زرد تا حد مجاز به دست آمد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲ مواد آزمایشگاهی

جهت انجام آزمایش‌ها مواد اورانیل نیترات، سیتریک اسید، تارتاریک اسید، سدیم هیدروکسید، نیتریک اسید، آلکات ۳۳۶، کلروفرم، زایلین از شرکت مرک، ان-بنزوئیل-ان-فنیل

گونه‌ای که اورانیم در محیط نیتراته باقی بماند تا خلوص کیک زرد به حد مجاز استاندارد ASTM-C967 رسانده شود.

Horton و همکارش [۱۵] بر روی جداسازی اورانیم با روش استخراج حلالی توسط TOPO<sup>۱</sup> مطالعه نموده‌اند. در این تحقیق اورانیم از محلول نیتریک اسید توسط استخراج‌کننده TOPO با غلظت ۰/۱ مولار و رقیق‌کننده سیکلوهاگزان استخراج شده است. برای به حداقل رساندن یا حذف تداخل کاتیون‌های دیگر، کمپلکس‌های فلئوئوریدی یا فسفات به سیستم استخراج اضافه شده است. در این تحقیق از محلول هیدروکلریک اسید با محدوده غلظت ۱۰-۱ مولار به عنوان فاز تهی‌ساز استفاده شده و درصد استخراج اورانیم تحت این شرایط بیش‌تر از ۹۹٪ گزارش شده است.

Maeck و همکارانش [۱۶] برای جداسازی بیش‌تر از ۹۹/۸٪ یون اورانیم از مخلوط محتوی کمپلکس با یک مرحله تماس، فرایند استخراج حلالی با سیستم متیل ایزو بوتیل کتون<sup>۲</sup> در حلال‌های کتونی را پیشنهاد کرده‌اند. با بهینه‌سازی شرایط استخراج میزان استخراج بالای برای اورانیم گزارش شده است.

برای استخراج اورانیم با استفاده از LIX۶۲۲ (۱۰٪ حجمی) در حلال بنزن نیز استفاده شده است. درصد استخراج در این سیستم با افزایش میزان pH از مقدار ۳ تا ۶، افزایش یافته و در pH برابر با ۵/۹ توسط سیستم فوق حداکثر استخراج کمی اورانیم صورت گرفته است. در این تحقیق تری بوتیل فسفات (۲٪ حجمی) نقش اصلاح‌کننده در سیستم را ایجاد کرده است. به کمک این سیستم جداسازی اورانیم و نیز مولیبدن امکان‌پذیر بوده در حالی که برای جداسازی توریم مناسب نمی‌باشد [۳۰].

Karve و همکارش [۱۷] بر روی سیستم استخراج مایع-مایع نئوبوم در حضور سایر فلزات نظیر وانادیم، تیتانیوم، زیرکونیم، توریم، مولیبدن، اورانیم، آهن و غیره توسط آمین‌های با جرم مولکولی بالا و آسکوربیک اسید مطالعه کرده‌اند. در این مطالعه فاز آلی شامل لیگاند Aliquat ۳۳۶S با غلظت ۰/۱ مولار در حلال زایلین بوده و برای استریپ کردن گونه مورد نظر از فاز آلی، این فاز توسط نیتریک اسید با غلظت ۰/۵ مولار شسته شده است.

استخراج مایع-مایع اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) از محلول‌های اسیدی ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ) در محدوده غلظت ۰/۵ تا ۶ مولار توسط فاز آلی شامل آلامین ۳۰۸، تری بوتیل فسفات و سیانکس ۳۰۲ در

1. Tri-N-Octylphosphine Oxide
2. Methyl Isobutyl Ketone



اورانیم در این محلول ppm ۲۰۰ و ناخالصی‌های مولیبدن، نئوبیم، وانادیم، تیتانیم و تنگستن به محیط اضافه شد. غلظت این ناخالصی‌ها در محیط شبیه‌سازی شده ppm ۱۰ بود. کلیه این مطالعات در نسبت ۱ به ۱ فازها انجام شد.

فاز آلی از انحلال مقداری مشخصی از استخراج‌کننده در رقیق‌کننده مناسب تهیه شد و در دمای محیط و مدت زمان مشخص در تکانه در تماس با فاز آبی قرار گرفت. سپس فاز آبی و آلی توسط قیف جداکننده جدا شدند. غلظت عناصر در فاز آبی با طیف‌سنج نشر اتمی (ICP) و مقدار عناصر راه یافته به فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم تعیین شده و ضریب توزیع و درصد استخراج هر عنصر با روابط زیر محاسبه گردید:

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right)} \times 100 \quad (2)$$

در این معادلات  $[M]_{org}$  و  $[M]_{aq}$  به ترتیب غلظت تعادلی فلز در فاز آلی و آبی بعد از واکنش استخراج،  $V_{org}$  و  $V_{aq}$  حجم فازهای آبی و آلی است.

### ۳. نتایج

#### ۱.۳ مشخصه‌یابی کیک زرد

ابتدا با استفاده از آنالیز XRF، عناصر موجود در نمونه کیک زرد ناخالص به صورت نیمه- کمی مشخص گردید. سپس جهت اندازه‌گیری مقادیر عناصر، کیک زرد در نیتریک اسید حل شده و غلظت عناصر با آنالیز ICP اندازه‌گیری شد. نتایج آنالیز کیک زرد نشان داد که ناخالصی‌هایی مانند مولیبدن، نئوبیم، وانادیم، تیتانیم و تنگستن به میزان قابل توجهی در نمونه موجود می‌باشند. غلظت عناصر و حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در کیک زرد در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. میزان ناخالصی‌ها در کیک زرد و حد مجاز مطابق استاندارد ASTM-C۹۶۷

عنصر	غلظت $\mu\text{g/gu}$	حداکثر حد مجاز $\mu\text{g/gu}$
نئوبیم	۹۵۸	-
مولیبدن	۳۸۷۸	۱۰۰۰
وانادیم	۲۰۸۰	۶۰۰
تنگستن	۲۸۴/۵	-
تیتانیم	۹۷۲/۵	۱۰۰

هیدروکسیل آمین<sup>۱</sup> و وانادیم نیترات، تیتانیم نیترات، مولیبدن نیترات و نئوبیم نیترات از شرکت سیگما-آلدریج و ان-ان-دیمتوکسی فنیل فرمامیدین<sup>۲</sup> و کربن تترا کلرید از شرکت فلوکا تهیه شد. تمامی مواد آزمایش‌ها دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

محلول مادر اورانیم با حل کردن اورانیل نیترات و سایر نمک‌ها (ناخالصی‌ها) در آب مقطر تهیه شده و محلول آلی نیز با حل کردن استخراج‌کننده‌ها در رقیق‌کننده آماده می‌شد. جهت تنظیم pH بافرها نیز از سدیم هیدروکسید استفاده گردید.

#### ۲.۲ دستگاه‌های تجربی

جهت اندازه‌گیری اسیدیته فاز آبی، از pH متر مدل سارتوریوس<sup>۳</sup> استفاده شد. عنصرهای موجود در نمونه‌ی کیک زرد، با استفاده از طیف‌سنج فلوروسانی پرتو ایکس مدل آکسفورد انگلستان مشخص شد. غلظت عناصر موجود فاز آبی نیز توسط طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت‌شده‌ی القایی مدل واریان استرالیا تعیین شد. آزمایش‌های استخراج حلالی در تکانه (لرزنده) یخچال‌دار مدل GALLENKAMP انجام شد.

#### ۳.۲ تهیه محلول بافر

برای تهیه بافر سیترات و تارتارات با مقدار pHهای ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ ابتدا در حجم ۵۰ میلی‌لیتر محلول سیتریک اسید و تارتاریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار تهیه شدند و سپس با افزودن محلول NaOH با غلظت ۲ مولار تنظیم pH انجام گرفت، و در انتها حجم محلول‌ها به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

هم‌چنین برای تهیه بافر استات با مقدار pHهای ۳/۶، ۴/۶ و ۵/۶ ابتدا در حجم ۵۰ میلی‌لیتر محلول استیک اسید با غلظت ۰/۲ مولار تهیه شد و سپس با افزودن محلول NaOH با غلظت ۱ مولار تنظیم pH انجام گرفت و در انتها حجم محلول به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

#### ۴.۲ آزمایش‌های استخراج حلالی ناپیوسته

پارامترهای فرایندی شامل زمان اختلاط فازها، نوع استخراج‌کننده، غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی، نوع و pH بافر و نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌های مورد نظر از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی پارامترهای فرایندی اثرگذار بر استخراج، ابتدا محلول اورانیل نیترات در بافر استیک اسید- سدیم استات با pH برابر با ۳/۶ تهیه شد. غلظت

1. N-Benzoyl-N-Phenylhydroxyl Amin (BPHA)
2. N,N-Dimethoxy Phenyl Formamidine
3. Sartorius



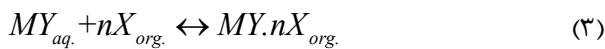
## جدول ۳. بررسی نوع استخراج‌کننده بر میزان استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آبی اورانیم ۲۰۰ ppm و سایر عناصر ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با pH=۳/۶ و زمان تماس ۶ دقیقه)

بازده استخراج از فاز آبی (%)					
اورانیم	مولیبدن	نیوبیم	تیتانیوم	وانادیم	تنگستن
۳۱	۹۸٫۴۸	۹۷٫۸۶	۹۹٫۷۷	۸۶٫۷۵	۹۹٫۶۹
۵٫۴	۹۹٫۹۵	۵۰٫۶۲	۳۴٫۶۵	۸۴٫۲۱	۹۹٫۳۲
۹٫۵۱	۰	۰	۸٫۷۲	۰	۰

## ۴.۳ غلظت استخراج‌کننده

اغلب استخراج‌کننده‌های آلی دارای گرانروی بالایی هستند، بنابراین در یک محلول آلی چنان‌چه غلظت استخراج‌کننده افزایش یابد، گرانروی افزایش یافته و اختلاط فازها و جدایش آن‌ها با مشکل مواجه می‌شود. از طرفی با افزایش غلظت استخراج‌کننده، تعداد مولکول‌هایی که توانایی استخراج ترکیبات فلزی را دارند و در نتیجه میزان استخراج ترکیبات فلزی از محلول افزایش می‌یابد. روابط استوکیومتری زیر نشان می‌دهد که با افزایش غلظت استخراج‌کننده میزان استخراج نیز افزایش می‌یابد:



$$K = \frac{[MY.nX]}{[MY][X]^n} = \frac{D}{[X]^n} \quad (۴)$$

$$D = K[X]^n \quad (۵)$$

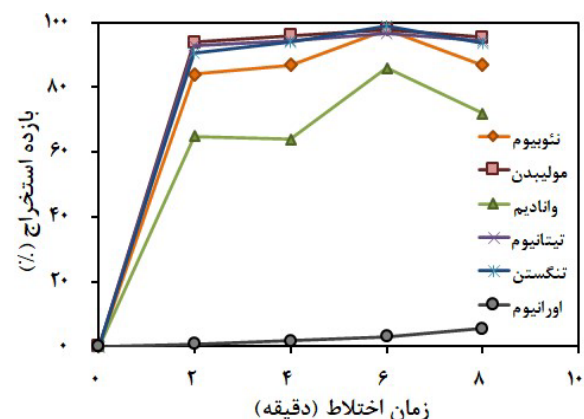
بنابراین میتوان به‌طور کلی بیان کرد که میزان استخراج رابطه مستقیم با بزرگی ثابت تشکیل استخراج‌کننده-فلز و غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی دارد [۲۰]. در غلظت مشخصی از استخراج‌کننده، میزان استخراج ثابت شده و فرایند به حالت تعادل می‌رسد. بدیهی است که افزایش غلظت استخراج‌کننده آلی در رقیق‌کننده با افزایش ضریب توزیع همراه خواهد بود، با این حال قیمت نسبتاً بالای استخراج‌کننده‌های آلی محدودیتی برای استفاده از غلظت‌های بالای آنهاست. به منظور بررسی اثر غلظت استخراج‌کننده بر میزان جداسازی ناخالصی‌ها، آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف از استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ در حلال کلروفرم انجام شد که نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت استخراج‌کننده تا ۰٫۴ مولار، استخراج ناخالصی‌ها افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بیش‌تر از ۰٫۴ اثر معکوس در استخراج مشاهده شده و بخشی از ناخالصی‌ها به فاز آبی برمی‌گردند.

## ۲.۳ اثر زمان اختلاط بر استخراج

زمان اختلاط فازها نقش مهمی در خالص‌سازی دارد، چرا که در زمان‌های کم‌تر از زمان تعادل، بارگیری کامل توسط فاز آلی صورت نمی‌گیرد. آزمایش‌ها در مدت زمان ۲، ۴، ۶ و ۸ دقیقه انجام شد که نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که عناصری مانند مولیبدن، تیتانیوم و تنگستن در ۲ دقیقه اول به طور کامل استخراج می‌شوند، اما نیوبیم و وانادیم به دلیل سینتیک کندتر واکنش استخراج، تا زمان ۶ دقیقه نیز در محلول حضور داشته و بعد از آن به دلیل استخراج اورانیم (که بیش از ۲۰ برابر هر یک از یون‌ها غلظت دارد)، استخراج معکوس نیوبیم و وانادیم صورت می‌گرفت. در زمان بهینه ۶ دقیقه بیش‌ترین میزان ناخالصی‌ها از فاز آبی خارج شده و وارد فاز آلی شده است. بنابراین در زمان ۶ دقیقه پس از عمل استخراج، فاز آبی حاوی بیش‌ترین مقدار اورانیم و حداقل مقدار ناخالصی‌ها است. از این‌رو، در ادامه مدت زمان ۶ دقیقه به عنوان زمان بهینه استخراج و حذف ناخالصی‌ها در نظر گرفته شد.

## ۳.۳ نوع استخراج‌کننده

سه نوع استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶، ان-بنزوئیل-ان-فنیل هیدروکسیل آمین (BPHA) و ان، ان-دیمتوکسی فنیل فرمامیدین (DMF) به ترتیب با غلظت‌های ۰٫۴، ۰٫۵ و ۰٫۵ مولار به ترتیب در حلال‌های کلروفرم، کلروفرم و استونیتریل تهیه شدند. فاز آبی و آلی به مدت ۶ دقیقه در لرزاننده مجاور هم قرار گرفته و بعد از زمان اقامت ۴۵ دقیقه جداسازی فازها صورت گرفت که نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که بهترین مورد برای حداکثر استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی استفاده از استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ است.



شکل ۱. تأثیر زمان اختلاط فازها بر درصد استخراج ناخالصی‌ها.

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰٫۴ M در کلروفرم، فاز آبی حاوی اورانیم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با pH=۳/۶).



## جدول ۴. اثر غلظت آلکات ۳۳۶ بر درصد استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آبی اورانیم ۲۰۰ ppm و سایر عناصر ۱۰ ppm، نسبت فازی: ۱، بافر استیک اسید- سدیم استات با pH=۳٫۶ و زمان تماس ۶ دقیقه)

بازده استخراج (%)						غلظت آلکات ۳۳۶ (mol L <sup>-1</sup> )
اورانیم	نئوبیم	مولیبدن	وانادیم	تیتانیم	تنگستن	
۲٫۶۸	۹۷٫۲	۹۸٫۲	۷۶٫۸	۹۹٫۵	۹۹٫۸	۰٫۲
۳٫۱	۹۷٫۸۶	۹۸٫۴۸	۸۶٫۷۵	۹۹٫۷۷	۹۹٫۶۹	۰٫۴
۹٫۰۸	۹۴٫۷	۹۸	۷۷٫۶	۹۹٫۲	۹۷٫۴	۰٫۶
۱۱٫۲	۹۵٫۳	۹۸٫۷	۷۹٫۸۷	۹۹٫۴۸	۹۸	۰٫۸
۲۱٫۲۴	۹۶٫۶	۹۸٫۹	۸۱٫۱	۹۹٫۶	۹۸٫۶	۱

## جدول ۵. اثر نوع رقیق کننده بر میزان استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰٫۴ M، فاز آبی حاوی اورانیم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فازی: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات با pH=۳٫۶ و زمان تعادل ۶ دقیقه)

رقیق کننده	دی الکتریک	بازده استخراج (%)				
		اورانیم	تیتانیم	وانادیم	مولیبدن	نئوبیم
کربن تتراکلرید	۲٫۲۴	۲٫۳	۸۷	۹۱٫۳	۸۶٫۷	۸۹
بنزن	۲٫۲۸	۲٫۷	۹۰	۹۱٫۸	۹۰	۹۳٫۵
زایلین	۲٫۳۰	۲٫۸	۹۵٫۸	۹۵	۹۶٫۹	۹۷
کلروفرم	۴٫۸	۳٫۱	۹۷٫۸	۹۷٫۸	۹۸٫۲	۹۷٫۹

به منظور یافتن نوع بافر و pH مناسب آن، فاز آبی با بافرهای مختلفی از جمله استات (در pHهای ۳٫۶، ۴٫۶ و ۵٫۶)، تارتارات و سیترات (در pHهای ۳٫۵، ۴٫۵ و ۵٫۵) تهیه شد. هدف از این آزمایش‌ها نیز حذف و استخراج حداکثری ناخالصی‌ها نظیر مولیبدن، نئوبیم، وانادیم، تیتانیم و تنگستن از فاز آبی و استخراج حداکثری اورانیم بود. استفاده از بافر استیک اسید-سدیم استات باعث شد اورانیم تقریباً به طور کامل در فاز آبی باقی بماند و ناخالصی‌ها وارد فاز آلی شوند. نتایج بررسی اثر نوع بافر در جدول ۶ آورده شده است. نتایج نشان داد که بافر استات برای استخراج حداکثری اورانیم و استخراج حداکثری ناخالصی‌ها گزینه مناسب‌تری می‌باشد.

هم‌چنین نتایج آزمایش‌ها با بافر استیک اسید-سدیم استات در pHهای مختلف به صورت مجزا در شکل ۲ آورده شده است (برای pHهای پایین‌تر ۳٫۶، از استیک اسید با pH برابر با ۱٫۷۵، ۲٫۵ و ۳ استفاده شد). نتایج ارائه شده در شکل ۲ نشان می‌دهد در pHهای پایین میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی پایین بوده و با افزایش pH بافر استات به ۳٫۶، استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی به بیش‌ترین مقدار می‌رسد؛ درحالی‌که حداکثر میزان اورانیم در فاز آبی باقی می‌ماند. با افزایش pH از ۳٫۶ تا ۵٫۶ تغییرات کمی در میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مشاهده می‌شود ولی استخراج اورانیم افزایش می‌یابد.

## ۵.۳ اثر رقیق کننده‌های مختلف

رقیق کننده‌ها به تنهایی نمی‌توانند یون‌های فلزی را از فاز آبی استخراج کنند، اما بر رفتار فرایند استخراج حلالی اثرگذار هستند. علت این پدیده واکنش متقابل بین رقیق کننده و استخراج کننده است. مطالعات نشان داده است که ثابت دی الکتریک رقیق کننده نقشی مستقیم بر بازده استخراج دارد [۲۱، ۲۲]. برای مطالعه اثر نوع رقیق کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی، استخراج اورانیم با غلظت ۰٫۴ مولار لیگاند آلکات ۳۳۶ در رقیق کننده‌های زایلین، کربن تتراکلرید، بنزن و کلروفرم انجام شد. نتایج در جدول ۵ ارائه شده است.

نتایج نشان داد در برخی موارد حذف ناخالصی‌ها در حالت استفاده از رقیق کننده زایلین بیش‌تر از کلروفرم است. اما در این حالت استخراج اورانیم نیز بیش‌تر بود. بنابراین برای انتخاب رقیق کننده مناسب، باید عملکرد هم‌زمان استخراج اورانیم و ناخالصی‌ها را در نظر گرفت. از این‌رو در بین رقیق کننده‌های مورد آزمایش، کلروفرم مناسب‌ترین گزینه است.

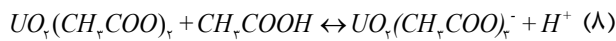
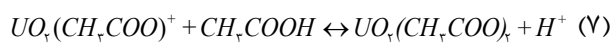
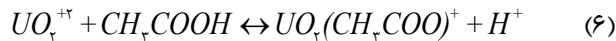
## ۶.۳ اثر نوع و pH بافر

به منظور بررسی استخراج اورانیم و سایر عناصر از فاز آبی، محیط‌های بافری مختلف نظیر استات، سیترات و تارتارات در pHهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند. میزان اسیدیته در فاز خوراک بر میزان استخراج مؤثر است، بنابراین با تغییر pH محلول خوراک می‌توان درصد استخراج را بهینه کرد. به‌طور کلی در واکنش‌های جانشمینی که با آزاد شدن یون H<sup>+</sup> همراه است، افزایش pH (کاهش یون H<sup>+</sup>) باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌شود. هم‌چنین در pHهای پایین درصد استخراج توسط استخراج کننده آلی پایین است، علت را می‌توان در بالا بودن مقدار یون H<sup>+</sup> در محیط دانست که در این حالت یون H<sup>+</sup> موجود در محیط آبی بالا بوده و لذا این یون با یون‌های هدف رقابت می‌کند. به‌طور کلی درصد استخراج با pH محلول رابطه مستقیم داشته و کاهش pH باعث بهبود فرایند استخراج برگشتی می‌گردد.



## ۷.۳ بررسی مکانیسم واکنش

تشکیل کمپلکس یون اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) با بافر استات در سه مرحله انجام می‌گیرد:



ثابت تشکیل کمپلکس برای سه فرایند فوق به ترتیب برابر با: ۲۴۰ (نسبت ۱ به ۱ یون اورانیل به استات)، ۹۶ (نسبت ۱ به ۲ یون اورانیل به استات) و ۹۶ (نسبت ۱ به ۳ یون اورانیل به استات) است [۲۳].

استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ برای استخراج کمپلکس‌های آنیونی و خنثی به کار می‌رود [۲۴-۲۶]. در نتیجه طبق نتایج حاصل شده از آزمایش‌ها می‌توان فرض کرد که واکنش بین یون اورانیل با یون استات یک مرحله پیش رفته و کمپلکس کاتیونی ( $UO_2CH_3COO^+$ ) را ایجاد می‌کند [۲۷]. چون استخراج‌کننده مورد نظر (آلکات ۳۳۶) نمی‌تواند کمپلکس مورد نظر را استخراج نماید در نتیجه اورانیم در فاز آبی باقی مانده و سایر یون‌های فلزی به‌خاطر تشکیل کمپلکس خنثی یا آنیونی با بافر استات توسط استخراج‌کننده مورد نظر استخراج شده و وارد فاز آلی می‌شوند.

## ۸.۳ رسم دیاگرام مک‌کیب تیل برای نمونه کیک زرد

در یک سیستم استخراج حلالی، دیاگرام مک‌کیب تیل برای تخمین تعداد مراحل نظری استخراج به روش متقابل برای رسیدن به کم‌ترین عیار ناخالصی‌ها در فاز آبی به کار گرفته می‌شود.

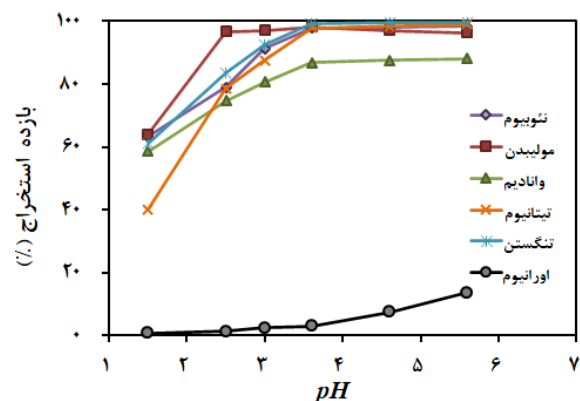
خط عملیاتی بر اساس موازنه جرمی بنا نهاده شده است. غلظت محلول در فاز آلی ورودی و غلظت آن در فاز آبی در هر مرحله از دو نقطه بر روی خط عملیاتی می‌گذرد. این نقاط همانند غلظت محلول در فاز آبی ورودی و غلظت فاز آلی باقی‌مانده در هر مرحله است. چون خط عملیاتی یک خط مستقیم است، با هر دو نقطه یا یک نقطه و شیب آن که در حقیقت نسبت فازهای آبی به آلی است، قابل رسم می‌باشد [۲۸، ۲۹]. برای رسم خط عملیات در تحقیق حاضر، شیب خط نسبت ۱ به ۱ فاز آلی به آبی بود.

ترسیم منحنی ایزوترم در این پژوهش با استفاده از حجم معینی از فاز آبی حاوی مقدار مشخصی از یکی از ناخالصی‌ها (مولیبدن) است که با حجم‌های متغیری از فاز آلی در تماس قرار می‌گیرد صورت گرفت. بعد از به تعادل رسیدن دو فاز، غلظت یون فلزی در هر دو فاز محاسبه گردید.

## جدول ۶. اثر نوع و pH بافر بر میزان استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰.۴ M، فاز آبی حاوی اورانیم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱ و زمان تعادلی ۶ دقیقه)

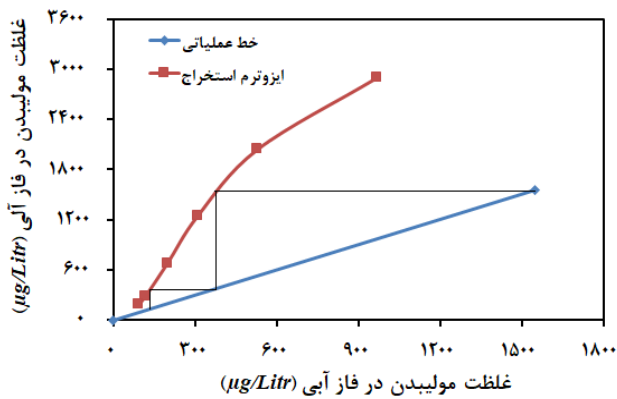
بافر سیترات			
درصد استخراج	درصد استخراج	درصد استخراج	
در pH=۵.۵	در pH=۴.۵	در pH=۳.۵	
۱۰.۷۳	۱۱.۸۶	۱۲.۱۴	اورانیم
۹۵.۰۱	۹۶.۱۴	۹۶.۲۳	نئوبیم
۹۲.۱۵	۹۳.۲۸	۹۵.۴۵	مولیبدن
۸۶.۰۴	۸۷.۱۷	۸۹.۶۷	وانادیم
۸۵.۵۳	۸۶.۶۷	۸۶.۰۰	تیتانیوم
۹۱.۳۵	۹۲.۴۸	۹۴.۱۲	تنگستن
بافر تارتارات			
درصد استخراج	درصد استخراج	درصد استخراج	
در pH=۵.۵	در pH=۴.۵	در pH=۳.۵	
۸.۹۲	۹.۸۶	۱۰.۷۸	اورانیم
۹۳.۱۲	۹۴.۲۷	۹۵.۲۵	نئوبیم
۹۴.۵۱	۹۵.۴۷	۹۶.۵۶	مولیبدن
۸۳.۱۹	۸۴.۲۲	۸۵.۲۴	وانادیم
۸۱.۱۵	۸۶.۱۲	۸۷.۲۰	تیتانیوم
۹۳.۵۱	۹۴.۲۶	۹۵.۲۶	تنگستن
بافر استات			
درصد استخراج	درصد استخراج	درصد استخراج	
در pH=۵.۶	در pH=۴.۶	در pH=۳.۶	
۲.۹۳	۳.۰۰	۳.۱۰	اورانیم
۹۳.۶۱	۹۴.۲۰	۹۷.۸۶	نئوبیم
۹۶.۳۲	۹۷.۰۰	۹۸.۱۸	مولیبدن
۸۱.۷۳	۸۴.۵۵	۸۶.۷۵	وانادیم
۸۹.۹۸	۹۲.۴۳	۹۷.۷۷	تیتانیوم
۹۱.۵۵	۹۵.۶۲	۹۹.۳۹	تنگستن



شکل ۲: اثر pH بافر بر میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی

(شرایط آزمایش: فاز آلی آلکات ۳۳۶ با غلظت ۰.۴ M، فاز آبی حاوی اورانیم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، نسبت فاز: ۱، بافر استیک اسید-سدیم استات و زمان تعادل ۶ دقیقه).





شکل ۳. نمودار مک‌کیب تیل جهت استخراج مولیبدن از کیک زرد.

جدول ۸. میزان ناخالصی‌ها در کیک زرد قبل و بعد از جداسازی و مقایسه با حداکثر حد مجاز استاندارد ASTM

عنصر	کیک زرد <sup>۱</sup> μg/gU	کیک زرد <sup>۲</sup> μg/gU	حد مجاز <sup>۳</sup> μg/gU	حد مجاز <sup>۴</sup> μg/gU
نئوبیم	۹۵۸	<۰٫۰۴	-	-
مولیبیدن	۳۸۷۸	<۰٫۰۴	۱۰۰۰	۲۵۰
وانادیم	۲۰۸۰	<۰٫۰۲	۶۰۰	۲۵۰
تنگستن	۲۸۴٫۵	۶۲	-	۲۵۰
تیتانیوم	۹۷۲٫۵	۷۶	۱۰۰	۲۵۰

۱- مقادیر ناخالصی‌ها در کیک زرد قبل از فرایند جداسازی

۲- مقادیر ناخالصی‌ها در کیک زرد بعد از فرایند جداسازی

۳- حداکثر حد مجاز غلظت ناخالصی‌های موجود در کیک زرد مطابق با استاندارد ASTM-C۹۶۷

ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Designation: C 967 – 02a, 2002

۴- حداکثر حد مجاز غلظت ناخالصی‌های موجود در پودر اکسید اورانیم مطابق با استاندارد ASTM-CY۵۳

ASTM, International 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Designation: C 753 – 99, 2002

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، جداسازی ناخالصی‌های کیک زرد با روش استخراج حلالی با استفاده از آلکات ۳۳۶ مورد بررسی قرار گرفت. اثر زمان تماس بین فازها، نوع استخراج‌کننده، اثر غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی، تأثیر نوع بافر و pH آن و اثر نوع رقیق‌کننده بر میزان استخراج ناخالصی‌های مورد نظر از فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آنالیز کیک زرد نشان داد که ناخالصی‌هایی مانند مولیبیدن، نئوبیم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن به میزان قابل توجهی در آن وجود دارند. آزمایش‌های جداسازی ناخالصی‌های با استخراج حلالی از محلول شبیه‌سازی‌شده

جهت ترسیم نمودار مک‌کیب تیل، فرآیند استخراج با نسبت حجمی متغیر از فاز آلی به آبی (مطابق جدول ۷) و غلظت یکسان مولیبیدن در فاز آبی در هر مرحله (در هر نسبت حجمی از فازها غلظت یون مولیبیدن ثابت و برابر با ۱۵۵۰ μg/Litr که همان غلظت مولیبیدن در فاز خوراک در ابتدا است، بود)، برای ۶ حالت انجام شد. علت انتخاب عنصر مولیبیدن برای این منظور این بود که مقدار آن در نمونه کیک زرد نسبت به سایر عناصر بیش‌تر است. مشاهده می‌شود با افزایش میزان نسبت حجمی فاز آلی به آبی، مطابق انتظار غلظت مولیبیدن در فاز آبی کاهش می‌یابد.

با رسم منحنی ایزوترم استخراج و خط عملیاتی (شکل ۳) مشاهده می‌شود که برای حذف ناخالصی مولیبیدن از نمونه کیک زرد از فاز آبی دو مرحله متوالی تماس فازهای آلی و آبی به نسبت ۱ به ۱ لازم است.

#### ۹.۳ آزمایش بر روی نمونه کیک زرد

بعد از بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر استخراج در محیط شبیه‌سازی‌شده، بخشی از محلول کیک زرد را با بافر استیک اسید-سدیم استات با pH برابر با ۳٫۶ در حجم ۱۰ میلی لیتر با فاز آلی حاوی لیگاند آلکات ۳۳۶ در حلال کلروفرم با غلظت ۰٫۴ مولار به حجم برابر با فاز آبی مجاور نموده و به مدت ۶ دقیقه این نمونه در لرزاننده قرار گرفت. بعد از گذشت زمان اقامت ۴۵ دقیقه جداسازی فازها صورت گرفت و نمونه فاز آبی برای مرحله بعدی مجدداً با فاز آلی تازه مجاور می‌شود (طبق محاسبات تعیین مراحل با روش مک‌کیب تیل). آنالیز نمونه (ارائه‌شده در جدول ۸) نشان داد که بعد از دو مرحله جداسازی ۹۴٪ اورانیم موجود در کیک زرد در فاز آبی باقی ماند و میزان ناخالصی‌های مولیبیدن، نئوبیم، وانادیم، تیتانیوم و تنگستن به زیر حد مجاز کاهش یافتند.

جدول ۷: نتایج مربوط به آزمایش منحنی ایزوترم استخراج مولیبیدن

نقاط روی منحنی ایزوترم	نسبت حجم فاز آلی به آبی	غلظت مولیبیدن در فاز آبی (μg/Litr)	غلظت مولیبیدن در فاز آلی (μg/Litr)
۱	۰٫۲ به ۱	۹۷۰	۲۹۰۰
۲	۰٫۵ به ۱	۵۳۰	۲۰۴۰
۳	۱ به ۱	۳۱۰	۱۲۴۰
۴	۲ به ۱	۲۰۰	۶۷۵
۵	۵ به ۱	۱۲۰	۲۸۶
۶	۸ به ۱	۹۵	۱۸۲





## مراجع

- Weiss N. Mineral Processing Handbook. American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering Inc. **Kings Port Press. USA** 1985.
- IAEA, Uranium extraction technology. **Technical Reports Series**. 1993;359.
- Yousif E.H. Extraction and purification of yellow cake. **2006**.
- Radhika S, Kumar B.N, Kantam M.L, Reddy B.R. Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. **Separation and Purification Technology**. 2010;75(3):295-302.
- Xie F, Zhang T.A, Dreisinger D, Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**. 2014;56:10-28.
- Havlik T. Hydrometallurgy: Principles and applications. **Elsevier**. 2014.
- Habashi F. A short history of hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**. 2005;79(1-2):15-22.
- Singh H, Gupta C. Solvent extraction in production and processing of uranium and thorium. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**. 2000;21(1-5):307-349.
- Mishra R.K, Rout P.C, Sarangi K, Nathsarma K.C. A comparative study on extraction of Fe (III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923. **Hydrometallurgy**. 2010;104(2):298-303.
- Kumar J.R, Kim J.S, Lee J.Y, Yoon H.S. A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions. **Separation & Purification Reviews**. 2011;40(2):77-125.
- Kim C.J, Kumar J.R, Kim J.S, Lee J.Y, Yoon H.S. Solvent extraction studies on uranium using amine based extractants and recovery from low grade ore leach liquors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 2012;23:1254-1264.
- Kumar J, Kim J.S, Lee J.Y, Yoon H.S. Solvent extraction of uranium (VI) and separation of vanadium (V) from sulfate solutions using Alamine 336. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 2010;285(2):301-308.
- Zahakifar F, Charkhi A, Torab-Mostaedi M, Davarkhah R. Performance evaluation of hollow fiber renewal liquid membrane for extraction of uranium (VI) from acidic sulfate solution. **Radiochimica Acta**. 2018;106(3):181-189.
- El Sayed M.S. Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process. **Hydrometallurgy**. 2003;68(1-3):51-56.
- Horton C.A, White J. Separation of uranium by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide. Direct colorimetric determination with dibenzoylmethane. **Analytical Chemistry**. 1958;30(11):1779-1784.

صورت گرفت. زمان بهینه ۶ دقیقه جهت دستیابی به بیشترین نسبت استخراج ناخالصی‌ها به اورانیم به‌دست آمد. استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶، نسبت به BPHA و DMF عملکرد بهتری برای جداسازی ناخالصی‌ها داشت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت استخراج‌کننده تا ۰/۴ مولار، استخراج ناخالصی‌ها افزایش یافته و سپس در اثر استخراج معکوس بخشی از ناخالصی‌ها به فاز آبی برمی‌گردد. بررسی اثر نوع رقیق‌کننده نشان داد که کلروفورم بهترین عملکرد را جهت خالص‌سازی دارد. به منظور یافتن نوع بافر و pH مناسب، فاز آبی با بافرهای مختلفی از جمله استات، تارتارات و سیترات و استیک اسید تهیه شد. استفاده از بافر استیک اسید-سدیم استات باعث شد اورانیم تقریباً به طور کامل در فاز آبی باقی بماند و ناخالصی‌ها وارد فاز آلی شوند. سپس آزمایش‌ها با بافر استیک اسید-سدیم استات در pHهای مختلف (۳/۶، ۴/۶، ۵/۶) انجام گرفت. نتایج نشان داد در pHهای پایین میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی پایین بوده و با افزایش pH بافر استات به ۳/۶، استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی به بیشترین مقدار رسید؛ درحالی‌که حداکثر میزان اورانیم در فاز آبی باقی ماند. با افزایش pH از ۳/۶ تا ۵/۶ افت کمی در میزان استخراج ناخالصی‌ها از فاز آبی مشاهده شد ولی استخراج اورانیم به طرز چشم‌گیری افزایش یافت. رسم منحنی ایزوترم استخراج و خط عملیاتی نشان داد که برای حذف ناخالصی مولیبدن از نمونه کیک زرد از فاز آبی دو مرحله‌ای در پی تماس فازهای آلی و آبی به نسبت ۱ به ۱ لازم است. در نهایت در شرایط بهینه، آزمایش‌ها با نمونه واقعی انجام شد و بعد از دو مرحله جداسازی ۹۴٪ اورانیم موجود در کیک زرد در فاز آبی باقی ماند و میزان ناخالصی‌های مولیبدن، نیوبوم، وانادیم، تیتانیم و تنگستن به زیر حد مجاز کاهش یافتند.

## ۵. نوآوری

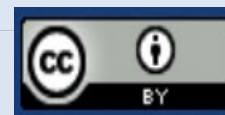
یکی از اصلی‌ترین ویژگی‌های پژوهش حاضر، خالص‌سازی کیک زرد به روش استخراج حلالی با استخراج‌کننده آلکات ۳۳۶ در یک مرحله می‌باشد به طوری که خوراک از ناخالصی تقریباً عاری می‌گردد. بنابراین این تحقیق در مورد خالص‌سازی کیک زرد به‌دست آمده در فرایندی که خلوص کافی برای تولید سوخت در مراحل بعدی را ندارد بسیار کاربردی می‌باشد. توضیح این که در فرایندهای متداول، ابتدا سعی می‌شود عنصر هدف (در این‌جا اورانیم) در یک مرحله استخراج حلالی وارد فاز آلی شود و سپس در مرحله‌ای دیگر، فرایند تهی‌سازی فاز آلی صورت گیرد. بنابراین نوآوری مقاله حاضر خالص‌سازی محلول حاوی اورانیم (حذف ناخالصی‌ها) با یک فرایند استخراج حلالی بدون استفاده از فرایند تهی‌سازی می‌باشد.



16. Maeck W.J, Booman G.L, Elliott M.C, Rein J.E. Separation of Uranium from Diverse Ions. Methyl Isobutyl Ketone Liquid-Liquid Extraction System. *Analytical Chemistry*. 1958;30(12):1902-1907.
17. Karve M.A, Khopkar S.M. Liquid—liquid extraction of niobium (V) in the presence of other metals with high molecular mass amines and ascorbic acid. *Talanta*. 1993;40(6):913-917.
18. Senol A. Liquid-liquid extraction of uranium (VI) from aqueous acidic solutions using Alamine, TBP and CYANEX systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2003;258:361-372.
19. Sato T. The back-extraction of uranyl nitrate from tributyl phosphate solution. *J. Inorg. & Nuclear Chem*. 1958;7.
20. Aguilar M, Cortina J.L. Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials. *CRC Press*. 2008.
21. Nguyen T.T.N, Lee M.S. Application of the data on dielectric constant and viscosity of binary mixtures to the selection of synergistic solvent extraction-binary mixtures of Cyanex and tertiary amine (TEHA). *Journal of Molecular Liquids*. 2019;289:111112.
22. Milani S, Zahakifar F. Stoichiometry and thermodynamics of cerium (IV) solvent extraction from sulfuric acid solutions by CYANEX 301. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2022;39(2):553-560.
23. Lurie J. Handbook of analytical chemistry. *Mir Publication*. 1978.
24. Wu M, Dong P, Wu C, Zhang Z, Chi R, Xu Z. Separation of Hf (IV) from Zr (IV) in thiocyanate medium with ionic liquid Aliquat 336. *Hydrometallurgy*. 2022;213:105947.
25. Zhang X, Zhou K, Lei Q, Xing Y, Peng C, Chen W. Stripping of Fe (III) from Aliquat 336 by NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: implication for rare-earth elements recovery from red mud. *Separation Science and Technology*. 2021;56(2):301-309.
26. Shakibania S, Mahmoudi A, Mokmeli M. Separation of vanadium and iron from the steelmaking slag convertor using Aliquat 336 and D2EHPA: Effect of the aqueous species and the extractant type. *Minerals Engineering*. 2022;181:107521.
27. Sladkov V. Uranyl complexation with acetate studied by means of affinity capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*. 2013;1289:133-138.
28. Rane M.V, Sadanandam R, Bhattacharya K, Tangri S.K, Suri A.K. Use of mixed-metals isotherm and log–log McCabe Thiele's diagram in solvent extraction—A case study. *Hydrometallurgy*. 2006;81(1):1-8.
29. Parhi P.K, Park K.H, Kim H.I, Park J.T. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I. *Hydrometallurgy*. 2011;105(3-4):195-200.
30. Mohanty R.N, Singh S, Chakravorty V, Dash K.C. Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) and uranium(VI) by LIX 622. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1991;152:21-29.

**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

خان‌رمکی، فرشته، ضحاک‌فر، فاضل. (۱۴۰۳). جداسازی ناخالصی‌ها از کبک زرد به روش استخراج حلالی با آلکات ۳۳۶ به‌عنوان استخراج‌کننده. *مجله علوم و فنون هسته‌ای*.

DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1555> . ۳۰-۲۱، (۲)۱۰۸

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1555.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1555.html)

