



مطالعه خالص سازی و انتقال اورانیل از محیط کلرایدی با استفاده از غشای مایع توده‌ای حاوی کرون اتر DB18C6 به عنوان حامل

فرشته خان‌رمکی^{ID}، فاضل ضحاک‌فر^{ID*}، عفت ایروانی^{ID}

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

*Email: fzahakifar@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۴ تاریخ بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۳/۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۳/۳۰

چکیده

در این مطالعه، بازیابی اورانیم از محیط کلرایدی توسط غشای مایع توده‌ای حاوی کرون اتر DB18C6 مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH و غلظت کلراید در فاز دهنده، نوع رقیق‌کننده و غلظت حامل در فاز غشای مایع، نوع و غلظت فاز گیرنده و سینتیک انتقال بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش حضور کرون اتر در فاز غشای مایع تا حد مشخصی موجب افزایش انتقال یون شده و در ادامه به دلیل افزایش گرانروی باعث کاهش انتقال یون می‌شود. رقیق‌کننده به تنهایی توانایی انتقال یون نداشت اما نوع رقیق‌کننده بر انتقال اثرگذار بود. فاز دهنده حاوی ۲ مولار پتاسیم کلرید و با pH برابر با ۴، حداکثر انتقال یون اورانیل را فراهم کرد. نوع و غلظت اسید معدنی به عنوان فاز گیرنده اثر چشم‌گیری بر انتقال داشته و بیشترین انتقال اورانیل با هیدروکلریک اسید ۰.۱ مولار انجام شد. بررسی سینتیک انتقال نشان داد که عامل کنترل‌کننده سرعت انتقال یون اورانیل، رهاسازی یون اورانیم از غشای مایع به داخل فاز گیرنده است. آزمایش‌های نهایی در شرایط بهینه نشان از انتقال انتخابی یون اورانیل در حضور عناصر مولیبدن، نیوبیم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن داشت. در شرایط بهینه، انتقال یون اورانیم از فاز آبی دهنده به داخل فاز گیرنده به بیش از ۹۱٪ درصد رسید.

کلیدواژه‌ها: جداسازی، اورانیم، غشای مایع توده‌ای، کرون اتر، محیط کلرایدی

Study purification and transfer of uranyl from chloride medium using bulk liquid membrane containing crown ether DB18C6 as a carrier

F. Khanramaki, F. Zahakifar*, E. Iravani

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

Research Article

Received: 15.3.2023, Revised: 27.5.2023, Accepted: 20.6.2023

Abstract

This study investigates uranium recovery from a chloride medium using a bulk liquid membrane containing the crown ether DB18C6. The effects of pH and chloride concentration in the donor phase, diluent type and carrier concentration in the liquid membrane phase, and the type and concentration of the acceptor phase, along with transport kinetics, were examined. Results indicated that increasing the crown ether concentration in the liquid membrane phase initially enhanced ion transfer. However, beyond a certain point, further increases in crown ether concentration reduced ion transfer due to increased viscosity. While diluents alone could not transfer ions, the type of diluent influenced the transfer process. Optimal uranyl ion transfer was achieved with a donor phase containing 2 M potassium chloride at pH 4. The type and concentration of the mineral acid in the acceptor phase significantly affected the transfer efficiency, with 0.1 M hydrochloric acid facilitating the maximum transfer of uranyl ions. The study of transfer kinetics revealed that the rate-controlling step is the release of uranyl ions from the liquid membrane into the acceptor phase. Under optimal conditions, selective transfer of uranyl ions was achieved in the presence of molybdenum, niobium, titanium, vanadium, and tungsten. The uranium transfer rate from the donor to the receiving phase exceeded 91%.

Keywords: Separation, Uranium, Bulk liquid membrane, Crown ether, Chloride medium



۱. مقدمه

یکی از اساسی ترین کاربردهای اورانیم تولید سوخت برای رآکتورهای قدرت به منظور تولید انرژی است. برای این منظور استخراج اورانیم از سنگ های معدنی و سپس استخراج و بازیابی از محلول های آبی از اهمیت بالایی برخوردار است [۱-۳]. روش های مختلفی برای استخراج و بازیابی اورانیم از محلول های آبی وجود دارد که مهم ترین آن ها روش استخراج حلالی، استخراج فاز جامد، تبادل یونی، غشای مایع و جذب می باشند [۴-۶]. روش استخراج حلالی در مقایسه با سایر روش ها یک روش بسیار آسان، کم هزینه و با احتمال تولید پسماند کمتر است [۷-۹]. دو اشکال مهم در روش های استخراج حلال عبارتند از تشکیل فاز سوم و زمان جداسازی فازها، که این مشکلات در روش جداسازی بر اساس غشای مایع برطرف می شوند [۱۰]. از طرفی روش استخراج با حلال شامل دو مرحله مجزای استخراج و بازیابی است که در روش غشای مایع دو مرحله به صورت هم زمان انجام می شود. مهم ترین مزیت روش غشای مایع عبارتند از: سهولت عملیاتی، هزینه پایین و قابلیت استخراج و بازیابی هم زمان [۱۱، ۱۲]. بنابراین در سال های اخیر روش غشای مایع مورد توجه زیادی قرار گرفته است. غشای مایع توده ای، ساده ترین نوع غشای مایع است که از فازهای آبی خوراک و بازیابی تشکیل شده که با کمک یک غشای مایع نسبتاً ضخیم امتزاج ناپذیر در آب که در واقع همان محیط آلی حاوی استخراج گر است از یکدیگر جدا شده اند. این روش به دلیل سادگی طرح و شرایط هیدرودینامیک مناسب، کاربرد آزمایشگاهی گسترده ای دارد.

به طور کلی سه نوع مختلف از غشای مایع وجود دارد: (۱) غشای مایع^۱ توده ای (BLM) که در این نوع غشا، فاز آلی بین دو فاز آبی دهنده (خوراک) و گیرنده (بازیاب کننده) قرار می گیرد، (۲) غشای مایع^۲ امولسیون (ELM) که در این نوع غشا، فاز آبی بازیاب کننده به صورت قطرات کوچک به درون فاز خوراک با فشار زیاد پراکنده می شود، (۳) غشای مایع حمایت شده^۳ (SLM) که این نوع غشا بر اساس نوع حمایت کننده موجود به دو دسته^۴ FSSLM و^۵ HFSLM تقسیم بندی می شود [۱۳، ۱۴]. انتقال یون های فلزی از غشای

حاوی لیگاند آلی نقش مهمی در بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی بازی می کند. فرایند اغلب در حضور ترکیبات حامل^۶ در فاز غشا به آسانی انجام می گیرد. استفاده از استخراج کننده در فرایندهای انتقال، امکان گزینش پذیری و انتقال آسان و سریع یون های فلزی را افزایش می دهد [۱۵].

مروری بر مطالعات پیشین نشان دهنده کاربرد کرون اترها در زمینه استخراج اورانیم از محیط های مختلف است [۱۶-۱۹]. ترکیبات کرون اتر (اترهای تاجی شکل)، پلی اترهای حلقه ای بزرگ هستند که کاتیون مورد نظر به عنوان مهمان در داخل حلقه آن ها (حلقه میزبان) وارد می شود. تشکیل کمپلکس ها با کاتیون ها از طریق برهم کنش الکترواستاتیکی یون دو قطبی بین کاتیون و اتم اکسیژن الکترون دهنده با بار منفی صورت می گیرد. سپس، کمپلکس کاتیون- کرون اتر با یک آنیون (که از نظر الکتریکی خنثی است) وارد فاز آلی می شود [۱۹، ۲۰]. رام کومار و همکاران در مطالعه ای در مورد جداسازی به روش غشای مایع توده ای، نشان دادند که کرون اترها استخراج کننده مناسب برای انتقال کمپلکس آنیونی یون اورانیل از طریق غشای مایع توده ای هستند. در این تحقیق ترکیب تیوسیانات برای ایجاد کمپلکس آنیونی اورانیم و EDTA برای عدم ورود یون های مزاحم به غشا به عنوان عامل پوشاننده استفاده شد. کرون اترهای مختلفی در این مطالعه آزمایش شد که در نهایت DB۱۸C۶ به عنوان حامل در حلال کلروفرم و همچنین هیدروکلریک اسید رقیق با pH برابر با ۵ به عنوان فاز بازیاب کننده (گیرنده) انتخاب شد. محققین در این کار تجربی با انجام یکسری آزمایش برای بهینه سازی شرایط آزمایش مقدار انتقال یون اورانیل تحت شرایط بهینه را بیش از ۸۹٪ گزارش دادند [۲۱]. همچنین انتقال یون اورانیل در اثر عبور دادن از غشای مایع حاوی Calixarene به عنوان حامل، در حلال کلروفرم مورد مطالعه قرار گرفت [۱۵] و پارامترهای مؤثر بر فرایند بهینه سازی شد. در این پژوهش از لیگاندهای TOA و ۱۸C۶ به عنوان عامل هم افزایی مورد استفاده قرار گرفته و نتایج نشان داد که استفاده از این لیگاندها در فاز غشا به انتقال مطلوب تر یون اورانیل کمک می کند. همچنین برای حذف اثر تداخل یون های مزاحم در محیط آبی برای انتقال یون اورانیل از ترکیب EDTA استفاده شد.

1. Bulk Liquid Membrane
2. Emulsion Liquid Membrane
3. Supported Liquid Membranes
4. Flat-Sheet Supported Liquid Membrane
5. Hollow Fiber Supported Liquid Membrane



۳.۲ آزمایش‌های انتقال

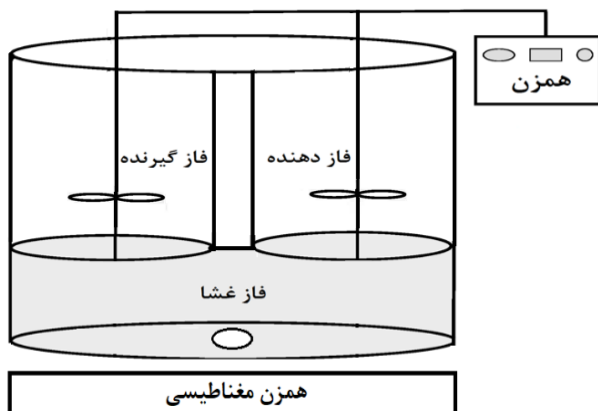
مطالعات انتقال یون با استفاده از یک سلول دو محفظه‌ای ساخته‌شده از استوانه‌های شیشه‌ای در دمای محیط انجام شد. یکی از محفظه‌ها با ۱۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی اورانیم به عنوان فاز دهنده (خوراک)، و دیگری با ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی هیدروکلریک اسید به عنوان فاز گیرنده (بازیابی‌کننده) پر شد. ۲۰ میلی‌لیتر رقیق‌کننده حاوی حامل با غلظت معین به عنوان فاز غشای مایع، در زیر فازهای دهنده و گیرنده قرار گرفت. فازهای دهنده، گیرنده توسط هم‌زن مکانیکی و فاز غشای مایع نیز توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شدند (شکل ۱). پس از انجام هر آزمایش، حجم مناسبی از فازهای آبی دهنده و گیرنده جهت تعیین غلظت برداشته شد. غلظت یون موجود در این فازها توسط طیف‌سنج نشر اتمی (ICP) تعیین گردید.

درصد استخراج از فاز دهنده توسط غشای مایع و درصد انتقال یون از فاز دهنده به فاز گیرنده مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند انتقال از طریق غشای مایع توده‌ای است که به ترتیب به‌صورت درصد نسبت غلظت فلز در فاز غشای مایع و فاز گیرنده به غلظت اولیه آن در فاز دهنده تعریف گردید:

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

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

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



شکل ۱. شماتیک واحد غشای مایع.

در پژوهش حاضر باتوجه به اهمیت بالای اورانیم در چرخه سوخت هسته‌ای، اثر پارامترهای فرایندی مؤثر بر انتقال اورانیم (شامل غلظت کلراید در فاز دهنده، pH فاز آبی، نوع رقیق‌کننده و غلظت حامل در فاز غشای مایع، نوع و غلظت فاز گیرنده) بررسی و سینتیک انتقال آن تعیین شد. آزمایش‌ها در شرایط بهینه جهت انتقال انتخابی یون اورانیل در حضور عناصر مولیبدن، نئوبیم، تیتانیم، وانادیم و تنگستن و در حضور عامل ماسک‌کننده EDTA نشان داد که غشای مایع حاوی کرون اتر برای خالص‌سازی اورانیم عملکرد مطلوبی دارد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد آزمایشگاهی

تمامی مواد آزمایش‌ها دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. جهت انجام آزمایش‌ها مواد اورانیل نیترات، پتاسیم کلرید، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، DB18C6 (Dibenzo 18 Crown 6)، EDTA، و کلروفرم از شرکت مرک، و وانادیم نیترات، تیتانیم نیترات، مولیبدن نیترات و نئوبیم نیترات از شرکت سیگما-آلدردیج و کربن تتراکلرید از شرکت فلوکا تهیه شد.

محلول فاز دهنده با حل کردن اورانیل نیترات و سایر نمک‌ها (ناخالصی‌ها) در آب مقطر تهیه شده، و فاز غشای مایع با حل کردن مقدار سنجیده از استخراج‌کننده (حامل) در رقیق‌کننده آماده می‌گردید، و محلول فاز گیرنده نیز با رقیق‌سازی هیدروکلریک اسید مهیا می‌شد. جهت تنظیم pH نیز از سدیم هیدروکسید استفاده گردید.

انتخاب عناصر (ناخالصی‌ها) درون محلول با توجه به آنالیزی که از کیک زرد موجود صورت گرفت، انجام شد.

۲.۲ دستگاه‌های تجربی

جهت اندازه‌گیری اسیدیته فاز آبی، از pH متر مدل سارتوریوس^۱ استفاده شد. غلظت عناصر موجود فاز آبی نیز توسط طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده القایی مدل واریان، لیبرتی ۱۵۰ آ. ایکس توربو، استرالیا تعیین شد.

آزمایش‌های انتقال در سلول‌های شیشه‌ای دو جداره با قطر داخلی ۲ سانتی‌متر و قطر خارجی ۴ سانتی‌متر انجام گرفته و از هم‌زن^۲ مدل IKA®RH basic ۲، برای هم‌زدن غشای مایع بهره گرفته شد.

1 Sartorius

2. Stirrer



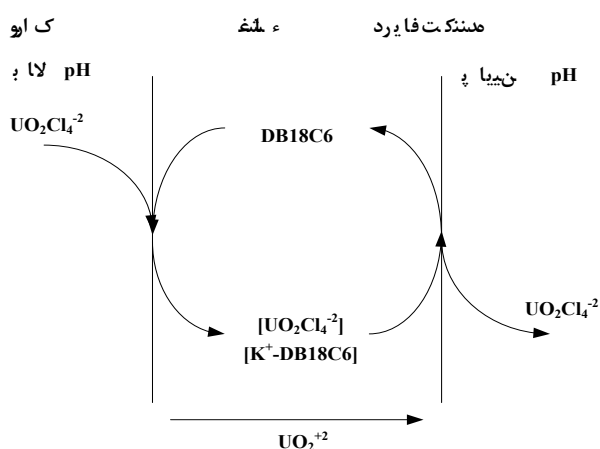
که در آن، n تعداد داده های آزمایشگاهی و $R_{i,d}$ نشان دهنده λ امین غلظت در فاز دهنده است. برای بهینه سازی معادله ۱۰، درجه واکنش برابر ۱ و یا ۲ در نظر گرفته شد و ثابت های سرعت با استفاده از تابع `fminsearch` نرم افزار متلب بهینه و تعیین گردید.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ ساز و کار انتقال

شماتیک ساز و کار انتقال اورانیل در غشای مایع توده ای در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق این ساز و کار در سطح مشترک فاز خوراک/غشا، یون های اورانیل به علت تشکیل کمپلکس قوی با کلراید به داخل غشای مایع انتقال می یابند. از این رو در این مرحله کمپلکس اورانیل کلرید وارد حفره کرون اتر شده و کمپلکس تشکیل شده با کاتیون متناظر در اطراف آن عرض غشا را طی کرده و این ترکیب در مرز مشترک فاز غشا/گیرنده، کمپلکس اورانیل کلرید را در فاز گیرنده آزاد می کند.

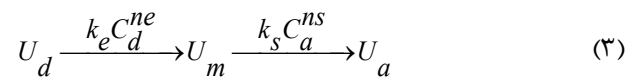
نفوذ کمپلکس یون اورانیل- حامل به علت اختلاف غلظت ناشی می شود. حال در طرف دیگر غشا به علت عملکرد تهی سازی یون H^+ در فاز گیرنده، کمپلکس کلرید اورانیل به داخل فاز آبی گیرنده آزاد می گردد. حامل پروتونه شده آزاد در مرز مشترک فاز غشا/گیرنده به صورت برگشتی عرض غشا را طی کرده و در سطح مشترک از دهنده/غشا تجمع کرده و این چرخه تکرار می شود. همچنین با حضور عامل ماسک کننده EDTA، سایر یون ها به فاز گیرنده نفوذ نمی کنند.



شکل ۲. ساز و کار انتقال یون اورانیل در غشای مایع حاوی DB18C6.

۴.۲ مدل سازی سینتیک انتقال اورانیل

جهت مطالعه رفتار انتقالی اورانیل از میان غشای مایع، از قوانین سینتیکی مربوط به یک واکنش سری شبه درجه یک برگشت ناپذیر استفاده شد [۱۱، ۲۲، ۲۳]:



که در آن k_s ، k_e ثابت سرعت استخراج و ثابت سرعت بازیابی و n_e و n_s درجه واکنش هستند. همچنین علامت های d ، m و a نشان دهنده فازهای دهنده، غشای مایع و گیرنده می باشند. سرعت انتقال یون ها می تواند براساس معادله های ۴ تا ۶ بیان شود:

$$\frac{dR_d}{dt} = -k_e R_d^{*n_e} \quad (4)$$

$$\frac{dR_m^*}{dt} = k_e R_d^{*n_e} - k_s R_m^{*n_s} \quad (5)$$

$$\frac{dR_a^*}{dt} = k_s R_m^{*n_s} \quad (6)$$

که در این معادلات R_d^* ، R_m^* و R_a^* غلظت لحظه ای بهنجار شده اورانیل در فازهای دهنده، غشای مایع و گیرنده هستند که مطابق با روابط ۷ تا ۹ تعریف می شوند:

$$R_d^* = \frac{C_d \cdot V_d}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (7)$$

$$R_m^* = \frac{C_m \cdot V_m}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (8)$$

$$R_a^* = \frac{C_a \cdot V_a}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (9)$$

در این روابط $C_{d,in}$ غلظت اولیه اورانیل در فاز دهنده و V_m ، V_a حجم فازهای دهنده، غشای مایع و گیرنده است. برای تعیین ثابت های سرعت و درجه واکنش، درصد خطای نسبی مطلق به صورت معادله ۱۰ و کمیته آن تعیین شد.

$\% \text{ خطای نسبی مطلق} =$

$$\frac{1}{3n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{|R_{i,d,e}^* - R_{i,d,calc}^*|}{R_{i,d,e}^*} + \sum_{i=1}^n \frac{|R_{i,a,e}^* - R_{i,a,calc}^*|}{R_{i,a,e}^*} + \sum_{i=1}^n \frac{|R_{i,m,e}^* - R_{i,m,calc}^*|}{R_{i,m,e}^*} \right) \times 100 \quad (10)$$



۳.۳ اثر pH فاز دهنده

مطالعه اثر pH فاز دهنده بر فرایند انتقال یون اورانیل در غشای مایع حاوی حامل DB۱۸C۶ با غلظت 10^{-3} مولار در محدوده ۱ تا ۶ مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴).

با افزایش pH فاز دهنده، انتقال یون اورانیل از فاز دهنده به داخل فاز غشا و آزادسازی به داخل فاز گیرنده افزایش می‌یابد. در شکل ۳ مشهود است که انتقال یون اورانیل از فاز دهنده به داخل فاز غشا و آزاد شدن آن به درون فاز گیرنده در pH بهینه برابر با ۴ برای فاز دهنده ایجاد می‌گردد، به طوری که یون اورانیل باقی‌مانده در فاز دهنده در این مقدار pH قابل اندازه‌گیری نیست. به دلیل پایین بودن pH فاز گیرنده ($pH=1$) بهتر است pH فاز دهنده در حدی باشد که اختلاف pH بین دو طرف غشا نیرو محرکه انتقال یون اورانیل از فاز دهنده به فاز گیرنده باشد. با وجود این در pH های پایین‌تر و بالاتر از این مقدار، انتقال یون اورانیل به شدت کاهش می‌یابد. به عنوان مثال در pH برابر با ۵ محتوی اورانیوم در فاز غشا ناچیز می‌گردد. تشکیل رسوب اورانیل هیدروکسید در سطح مشترک فاز دهنده/غشا قوی‌ترین احتمال برای کاهش توانایی انتقال مستقیم در pH برابر با ۵ و بالاتر خواهد بود [۲۶].

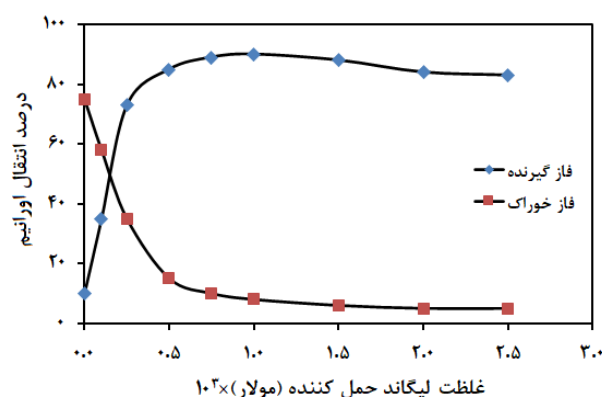
۴.۳ اثر غلظت KCl در فاز دهنده

استخراج‌کننده کروم‌اتر به عنوان عامل حامل مناسب برای انتقال انتخابی نمک‌های پتاسیم مربوط به آنیون‌های مختلف از غشای مایع توده‌ای به کار می‌رود. در این تحقیق آزمایش‌ها با لیگاند DB۱۸C۶ نشان داد که انتقال یون UO_2^{2+} به طور عمده در حضور پتاسیم کلرید در محلول دهنده به علت تشکیل کمپلکس آنیونی $[UO_2(Cl)_4]^{2-}$ تسهیل می‌یابد. در غلظت ۲ مولار پتاسیم کلرید و در pH برابر با ۴ فاز خوراک، حداکثر درصد انتقال یون اورانیل حاصل شد. افزایش بیش از این مقدار KCl منجر به کاهش انتقال می‌شود. اگرچه مازاد غلظت Cl^- برای تبدیل کامل یون UO_2^{2+} به کمپلکس $[UO_2(Cl)_4]^{2-}$ لازم است اما بیش از حد بودن مازاد غلظت این گونه به دلیل رقابت در انتقال بین گونه‌های Cl^- آزاد و $[UO_2(Cl)_4]^{2-}$ ، نفوذ گونه مورد نظر در فاز غشا را کاهش می‌دهد. غلظت‌های مختلف گونه Cl^- در محدوده ۰ تا ۲/۵ مولار مطابق شکل ۵ نشان داد حداکثر مقدار انتقال یون UO_2^{2+} زمانی حاصل شد که غلظت گونه Cl^- در محلول دهنده برابر با ۲ مولار باشد.

در فرایند انتقال، ترکیب UO_2Cl_2 و H^+ در نقش اسید لوویس ظاهر شده و با کروم‌اتر برهم‌کنش اسید و باز می‌دهند. $UO_2Cl_4^{2-}$ بار منفی دارد اما به دلیل داشتن اوربیتال خالی مانند کاتیون‌ها عمل می‌کند. در مرحله عریان‌سازی (غلظت H^+ بالا) گونه‌های H^+ در رقابت با $UO_2Cl_4^{2-}$ موفق‌تر عمل کرده و باعث آزادسازی آن می‌شود. همچنین لازم به ذکر است که چون کروم‌اترها دارای بار خالص منفی نیستند، با ترکیب $UO_2Cl_4^{2-}$ دافعه نداشته و ترکیب به آسانی داخل کروم‌اتر قرار می‌گیرد.

۲.۳ اثر غلظت حامل DB۱۸C۶ در فاز غشا

کروم‌اترها به صورت محدود در آب حل می‌شوند [۲۴، ۲۵]، اما آن‌ها به طور آزاد در حلال‌های آلی نظیر کلروفرم انحلال‌پذیر هستند. تأثیر غلظت حامل در فاز آلی بر بازده انتقال اورانیوم مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. در غیاب حامل، انتقال قابل توجهی رخ نمی‌دهد همچنین در سطوح غلظت پایین، غلظت‌های مختلفی از لیگاند DB۱۸C۶ مورد آزمایش قرار گرفته و اثر قابل توجهی در انتقال یون اورانیل مشاهده نشد ولی با افزایش در غلظت حامل در فاز غشا از مقدار 10^{-4} تا 10^{-3} مولار، افزایش در انتقال یون اورانیل حاصل می‌شود. در ضمن با افزایش بیش از این مقدار در غلظت حامل در فاز غشا منجر به کاهش اندکی در فرایند انتقال یون اورانیل می‌گردد که این امر به دلیل افزایش گرانروی فاز غشای مایع است که نفوذ یون در فاز غشای مایع کاهش یافته که خود موجب کاهش کلی انتقال به فاز گیرنده می‌گردد [۱۲]. بنابراین در تمام آزمایش، غلظت حامل در مقدار 10^{-3} مولار نگه داشته شد.



شکل ۳. اثر غلظت لیگاند فاز آلی (حامل) بر درصد انتقال اورانیوم.

(شرایط آزمایش: فاز خوراک حاوی اورانیوم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm و کلرید پتاسیم با غلظت ۲ M، فاز گیرنده حاوی هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱ M، حجم فاز خوراک و فاز گیرنده ۵ mL، حجم فاز غشاء ۲۰ mL، زمان ۶ ساعت و در دمای محیط).



جدول ۱. اثر رقیق کننده های مختلف بر میزان انتقال اورانیوم

نوع رقیق کننده	ثابت دی الکتریک	درصد انتقال اورانیوم
کلروفرم	۴٫۸	۸۶٫۵
کربن تتراکلرید	۲٫۲۴	۷۸٫۸
دی کلرواتان	-	۶۴٫۵

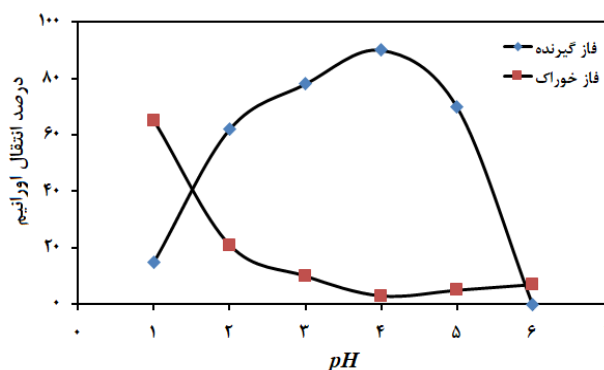
علی رغم آن چه که قبلاً در بخش های قبلی نشان داده شد (عدم انتقال یون با رقیق کننده تنها)، یافته ها نشان می دهد که نوع رقیق کننده بر میزان انتقال اثرگذار است. کلروفرم عملکرد بهتری نسبت به کربن تتراکلرید و دی کلرواتان داشت. ثابت دی الکتریک بالاتر یک حلال نشان دهنده قطبیت بیشتر بوده و با توانایی بالاتر حلال در انحلال یون ها ارتباط دارد. از این رو کلروفرم به دلیل قطبیت بیشتر، انتقال یون را بهتر انجام می دهد.

۶.۳ اثر نوع و غلظت اسید معدنی به عنوان فاز گیرنده

نوع و ترکیب فاز گیرنده اثر چشم گیری بر بازده انتقال دارد. برای حرکت کمپلکس ایجاد شده در فاز غشا از سمت فاز دهنده به سمت فاز گیرنده، لازم است اختلاف غلظت یون هیدروژن بین دو سمت غشا حفظ شود. بنابراین انتخاب یک اسید معدنی مناسب به عنوان فاز گیرنده برای عملیات تهی سازی لازم است. درصد انتقال یون های اورانیل به داخل فاز گیرنده با به کارگیری غلظت ۱ مولار سه نوع اسید معدنی (هیدروکلریک، نیتریک و سولفوریک اسید) آزمایش شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان از برتر نسبی هیدروکلریک اسید نسبت به دو اسید دیگر دارد. نقش اصلی برای عریان سازی را پروتون دارد، اما آنیون ها نیز می توانند نقش کمکی داشته باشند که با کاهش اندازه آنیون درصد انتقال افزایش پیدا کرده است. یعنی به دلیل کوچک بودن یون کلراید نسبت نیترات و سولفات نقش کمکی آن بیشتر است.

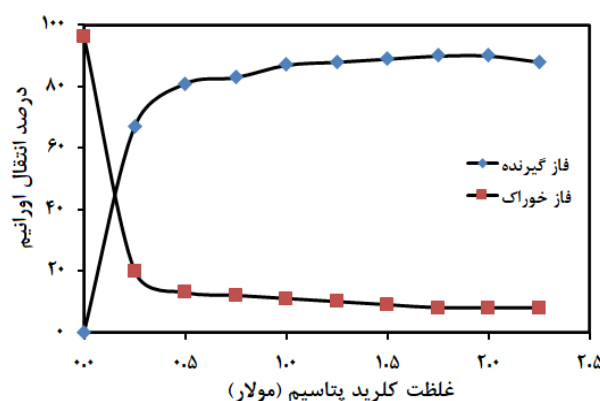
همچنین اثرات غلظت هیدروکلریک اسید بر انتقال اورانیوم مطالعه شده و نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود، درصد انتقال یون اورانیل با افزایش غلظت اسید، افزایش یافته تا جایی که غلظت اسید به ۰٫۱ مولار برسد. در ادامه با افزایش غلظت اسید میزان انتقال افت کرده و روند یکنواختی را ادامه می دهد. بنابراین با افزایش غلظت اسید به بیشتر از ۰٫۱ مولار، روند رو به رشدی در انتقال مشاهده نگردید که در نهایت هیدروکلریک اسید با غلظت ۰٫۱ مولار به عنوان فاز گیرنده مناسب انتخاب شد. کاهش نسبی انتقال در غلظت های بالای اسید را می توان به افزایش گرانروی فاز گیرنده و همچنین تفکیک کمتر اسید در غلظت های بالا نسبت داد.



شکل ۴. اثر pH فاز دهنده بر انتقال اورانیوم.

(شرایط آزمایش: فاز خوراک حاوی اورانیوم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm و کلرید پتاسیم با غلظت ۲M، فاز غشاء حاوی DB۱۸C۶ با غلظت 10^{-3} M، فاز گیرنده حاوی هیدروکلریک اسید با غلظت ۰٫۱ M، حجم فاز خوراک و فاز گیرنده ۵ mL، حجم فاز غشاء ۲۰ mL، زمان ۶ ساعت و در دمای محیط).



شکل ۵. اثر غلظت KCl بر درصد انتقال اورانیوم.

(شرایط آزمایش: فاز خوراک حاوی اورانیوم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm، فاز غشاء حاوی DB۱۸C۶ با غلظت 10^{-3} M، فاز گیرنده حاوی هیدروکلریک اسید با غلظت ۰٫۱ M، حجم فاز خوراک و فاز گیرنده ۵ mL، حجم فاز غشاء ۲۰ mL، زمان ۶ ساعت و در دمای محیط).

۵.۳ اثر نوع رقیق کننده در فاز غشای مایع

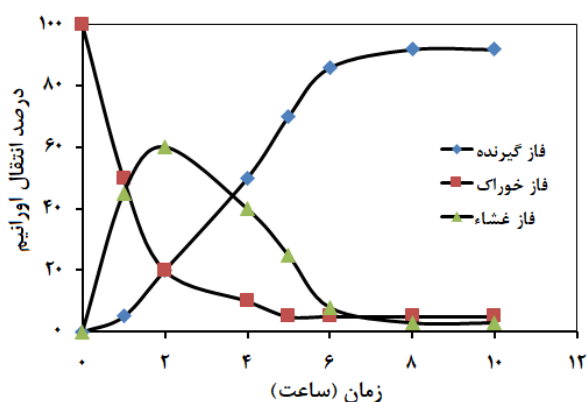
قطبیت رقیق کننده آلی، گرانروی، ثابت دی الکتریک و دیگر مشخصات فیزیکی رقیق کننده ها بر روی قابلیت سیستم استخراج کننده در فرایند استخراج حلالی یا حامل در فاز غشا اثرگذار است [۲۷، ۲۸]. اثر نوع رقیق کننده در فاز غشا به عنوان پارامتر اثرگذار بر بازده انتقال در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت. تحت شرایط یکسان، درصد انتقال یون های اورانیوم به داخل فاز گیرنده در حضور رقیق کننده های مختلف در جدول ۱ آمده است.



۸.۳ جداسازی اورانیم از ناخالصی‌ها با غشای مایع

لیگاند DB۱۸C۶ توانست به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان حامل برای انتقال کمپلکس آنیونی اورانیل کلرید از غشای مایع توده‌ای استفاده شود. آزمایش‌های انتقال انتخابی یون اورانیل از مخلوط مولیبدن، نئوبیم، تیتانیم، وانادیم و تنگستن تحت شرایط بهینه و در حضور عامل ماسک‌کننده EDTA در محلول دهنده انجام گرفت (جدول ۴).

نتایج نشان می‌دهد که عملکرد غشای مایع حاوی کرون اتر برای خالص‌سازی اورانیم بسیار خوب بوده است. به گونه‌ای که تقریباً همه عناصر در حد کمتر از ۱٪ انتقال داشته‌اند. همچنین در جدول ۵ مقایسه‌ای از پژوهش‌های مرتبط با انتقال اورانیم در غشای مایع توده‌ای حاوی کرون اترها ارائه شده است.



شکل ۷. سینتیک انتقال یون اورانیم در غشای مایع توده‌ای.

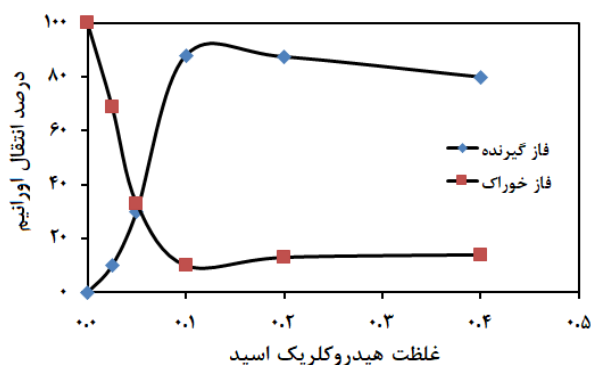
(شرایط آزمایش: فاز خوراک حاوی اورانیم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm و کلرید پتاسیم با غلظت ۲M، فاز غشاء حاوی DB۱۸C۶ با غلظت 10^{-3} M، فاز گیرنده حاوی هیدروکلریک اسید با غلظت ۰.۱ M، حجم فاز خوراک و فاز گیرنده ۵ mL، حجم فاز غشاء ۲۰ mL و در دمای محیط).

جدول ۳. ثابت‌های سرعت و درجه واکنش معادله سینتیکی پیشنهادی برای انتقال اورانیم با استفاده از غشای مایع

درصد خطای نسبی مطلق (%)	ثابت سرعت $10^4 \times$ (min ⁻¹)	ثابت واکنش استخراج (min ⁻¹)	درجه واکنش استخراج	درجه واکنش	حالت
۱۰.۰۱	۹.۵۱	۰.۰۱۱	۱	۱	۱
۱۴.۷۱	۱۶.۲۱	۰.۰۱۱	۲	۱	۲
۴۳.۶۷	۴.۷۳	۰.۰۰۶۱	۱	۲	۳
۴۷.۳۵	۵.۰۸	۰.۰۵۰۱۲	۲	۲	۴

جدول ۲. اثر نوع اسید معدنی به‌عنوان فاز گیرنده در انتقال اورانیم

نوع اسید معدنی	درصد انتقال اورانیم
هیدروکلریک اسید	۸۶
نیتریک اسید	۸۲/۴
سولفوریک اسید	۷۶/۳



شکل ۶. اثر غلظت فاز دریافت‌کننده بر درصد انتقال اورانیم.

(شرایط آزمایش: فاز خوراک حاوی اورانیم با غلظت ۲۰۰ ppm و عناصر همراه با غلظت ۱۰ ppm و کلرید پتاسیم با غلظت ۲M، فاز غشاء حاوی DB۱۸C۶ با غلظت 10^{-3} M، حجم فاز خوراک و فاز گیرنده ۵ mL، حجم فاز غشاء ۲۰ mL، زمان ۶ ساعت و در دمای محیط).

۷.۳ بررسی سینتیک انتقال

میزان انتقال اورانیم در فازهای دهنده، گیرنده و غشای مایع به‌صورت تابعی از زمان انجام فرایند انتقال در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، استخراج اورانیم از فاز دهنده به داخل غشای مایع تقریباً پس از گذشت زمان ۵ ساعت کامل می‌شود. اما، رهاسازی یون اورانیم از غشای مایع به داخل فاز گیرنده با سرعت کندتری صورت می‌گیرد. بنابراین، فرض قابل قبول آن است که آزادسازی یون اورانیم به فاز گیرنده، کنترل‌کننده سرعت انتقال است. در نهایت تحت شرایط بهینه، انتقال یون اورانیم از فاز آبی دهنده به داخل فاز گیرنده پس از گذشت زمان ۱۰ ساعت به بیش از ۹۱٪ درصد رسید.

ثابت‌های سرعت، درجه واکنش و درصد خطای نسبی مطلق با استفاده از کمینه کردن معادله (۱۰) توسط تابع fminsearch نرم‌افزار متلب به‌دست آمد که نتایج آن در جدول ۳ گزارش شده است. مشاهده می‌شود که در حالتی که درجه واکنش استخراج و بازایی برابر یک است، درصد خطای نسبی مطلق کم‌ترین مقدار را دارد. در این حالت ثابت سرعت استخراج 0.011 min^{-1} و ثابت سرعت بازایی $9.51 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ به‌دست آمد.



جدول ۴. انتقال انتخابی یون اورانیل از ترکیب چند جزئی در حضور ماسک کننده (شرایط بهینه: غلظت حامل در غشای کلروفرم = 1×10^{-3} مولار، pH فاز دهنده = ۴، غلظت هیدروکلریک اسید در فاز گیرنده = ۰/۱ مولار، 5×10^{-4} مولار EDTA)

عناصر ترکیب	ترکیب محلول دهنده (مولار)	% یون در فاز گیرنده
اورانیم	2×10^{-3}	۸۴
نئوبیم	2×10^{-4}	۰/۷
مولیبیدن	2×10^{-4}	۰/۸۳
وانادیم	2×10^{-4}	۰/۶۸
تنگستن	2×10^{-4}	۰/۷۴
تیتانیوم	2×10^{-4}	۱/۴

جدول ۵. مقالات انتقال اورانیم با غشای مایع توده‌ای حاوی کراون اترها به عنوان حامل

حامل	pH فاز دهنده	فاز گیرنده	درصد انتقال	مرجع
DC۱۸C۶	۲	۰/۲ مولار هیدروکلریک اسید + ۰/۰۰۴ مولار SDS	۹۹/۱	[۲۶]
Calixarenes به همراه DC۱۸C۶	۴/۵	۰/۱ مولار نیتریک اسید	۹۲/۲	[۱۵]
۱۸C۶	۱	هیدروکلریک اسید با pH=5	۸۹	[۲۱]
DB۱۸C۶	۴	۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید	۹۱	پژوهش حاضر

۴. نتیجه‌گیری

بازیابی اورانیم از محیط کلرایدی با استفاده از غشای مایع توده‌ای حاوی کرون اتر DB۱۸C۶ مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای فرایندی مختلف نظیر pH و غلظت کلراید در فاز دهنده، نوع رقیق‌کننده و غلظت حامل در فاز غشای مایع، نوع و غلظت فاز گیرنده و سینتیک انتقال مطالعه شد.

افزایش حضور کرون اتر از مقدار 10^{-4} تا 10^{-3} مولار در فاز غشای مایع موجب بهبود انتقال یون گردید. در بین رقیق‌کننده‌ها، کلروفرم نسبت به کربن تتراکلرید و دی‌کلرواتان عملکرد بهتری جهت انتقال داشت. حداکثر انتقال یون اورانیل از فاز دهنده حاوی ۲ مولار پتاسیم کلرید و با pH برابر با ۴، به فاز گیرنده حاوی هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار انجام شد.

بررسی سینتیک انتقال نشان داد که استخراج اورانیم از فاز دهنده به داخل غشای مایع تقریباً پس از گذشت زمان ۵ ساعت کامل شده رهاسازی یون اورانیم از غشای مایع به داخل فاز گیرنده با سرعت کندتری صورت می‌گیرد.

آزمایش‌ها در شرایط بهینه جهت انتقال انتخابی یون اورانیل در حضور عناصر مولیبیدن، نئوبیم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن و در حضور عامل ماسک‌کننده EDTA نشان داد که عملکرد غشای مایع حاوی کرون اتر برای خالص‌سازی اورانیم مطلوب است. در شرایط بهینه، انتقال اورانیم از فاز آبی دهنده به گیرنده به بیش از ۹۱٪ درصد رسید.

۵. نوآوری

مطالعه انتقال اورانیل از محیط کلرایدی حاوی عناصر مزاحم یک زرد با استفاده از غشای مایع توده‌ای حاوی کرون اتر.

مراجع

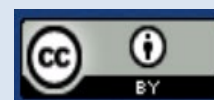
- Todd T.A, Law J.D, Herbst R.S, Lumetta G.J, Moyer B.A. Treatment of radioactive wastes using liquid-liquid extraction technologies-fears, facts, and issues. *Waste Management*. 2000.
- Kumar J.R, Kim J.S, Lee J.Y, Yoon H.S. A brief review on solvent extraction of uranium from acidic solutions. *Separation & Purification Reviews*. 2011;40(2):77-125.
- Nasab M.E. Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands. *Fuel*. 2014;116:595-600.
- 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.
- Havlík T. Hydrometallurgy: Principles and applications. 2014;Elsevier.
- 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.
- Pabby A.K, Rizvi S.S, Requeña A.M.S. Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. 2008;CRC Press.



11. Zahakifar F, Charkhi A, Torab-Mostaedi M, Davarkhah R. Kinetic study of uranium transport via a bulk liquid membrane containing Alamine 336 as a carrier. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018;316(1):247-255.
12. 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.
13. Sastre A.M, Kumar A, Shukla J.P, Singh R.K. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview. *Separation and Purification Methods*. 1998;27(2):213-298.
14. Sengupta A, Basu R, Sirkar K. Separation of solutes from aqueous solutions by contained liquid membranes. *AIChE Journal*. 1988;34(10):1698-1708.
15. Ramkumar J, Nayak S, Maiti B. Transport of uranyl ion across a bulk liquid membrane using calixarene and synergistic agents as carriers. *Journal of Membrane Science*. 2002;196(2):203-210.
16. Agrawal Y.K, Shrivastav P, Menon S.K. Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether. *Separation and Purification Technology*. 2000;20(2-3):177-183.
17. Tachibana Y, Kalak T, Tanaka M. Chromatographic Purification of Lithium, Vanadium, and Uranium from Seawater Using Organic Composite Adsorbents Composed of Benzo-18-Crown-6 and Benzo-15-Crown-5 Embedded in Highly Porous Silica Beads. *ACS Omega*. 2022;7(31):27410-27421.
18. Deshmukh S.K, Khopkar S.M. Crown Ethers, Cryptands and Calixarene in the Solvent Extraction Separation of Elements. *GP GLOBALIZE Research Journal of Chemistry*. 2021;93.
19. Reddy M, Meera R. Crown ether as size selective synergist in the solvent extraction of thorium (IV) and uranium (VI) with 3-phenyl-4-(4-fluorobenzoyl)-5-isoxazolone. *Radiochimica Acta*. 2001;89(7):453-460.
20. Takeda Y, Taguchi R, Katsuta S. Study on solute-solvent and solute-solute interactions for the dibenzo-24-crown-8-alkali metal picrate extraction system. *Journal of Molecular Liquids*. 2004;115(2-3): 139-147.
21. Ramkumar J, Maiti B, Mathur P.K, DHOLE K. Crown ethers as carriers for the transport of anionic thiocyanate complex of uranyl ion across a bulk liquid membrane. *Separation Science and Technology*. 2000;35(15):2535-2541.
22. Zhang W, Liu J, Ren Z, Wang S, Du C, Ma J. Kinetic study of chromium (VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150(1):83-89.
23. Zaharia I, Aboul-Enein H.Y, Diaconu I, Ruse E, Bunaciu A.A, Nechifor G. Facilitated transport of 5-aminosalicylic acid through bulk liquid membrane. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2013;10(6):1129-1136.
24. Nesterov S.V. Crown ethers in radiochemistry. Advances and Prospects. *Russian Chemical Reviews*. 2000;69(9):769-782.
25. Yoshio M, Noguchi H. Crown ethers for chemical analysis: A Review. *Analytical Letters*. 1982;15(15):1197-1276.
26. Shamsipur M, Davarkhah R, Khanchi A.R. Facilitated transport of uranium (VI) across a bulk liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone in the presence of crown ethers as synergistic agents. *Separation and Purification Technology*. 2010;71(1):63-69.
27. 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.
28. 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.

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، ابروانی، عفت. (۱۴۰۳). مطالعه خالص‌سازی و انتقال اورانیل از محیط کلرایدی با استفاده از غشای مایع توده‌ای حاوی کرون اتر DB۱۸C۶ به عنوان حامل. *مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای*. ۱۱۰(۴)، ۱۹-۱۱. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1579> Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1579.html

