



استخراج اورانیم و تولید کیک زرد از اسید فسفریک با استفاده از حلال‌های D2EHPA و TRPO

داود قدوسی‌نژاد^{۱b}، حسن زارع‌توکلی^{۱b*}، رضا روشنی^{۱b}، امیرحسین کیارشی^{۱b}

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

*Email: hzare@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۲۶ تاریخ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۰۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۱۰

چکیده

در پژوهش حاضر برای اولین بار استخراج اورانیم از محلول اسید فسفریک تولیدی از کانسنگ جدید فسفات معدن سوریه با استفاده از حلال‌های دی اتیل هگزایل فسفریک اسید (D2EHPA) و تری آلکیل فسفین اکساید (TRPO) در کروژین پرداخته شده است. هدف از انجام تحقیق فوق تولید کیک زرد از محلول اسید فسفریک است. مراحل فرایندی شامل استخراج حلالی اولیه، تهی‌سازی حلال اولیه، استخراج حلالی ثانویه، شستشوی حلال و در نهایت تهی‌سازی حلال ثانویه توأم با رسوب‌گیری می‌باشد. براساس نتایج به‌دست آمده مقادیر بهینه فاکتورهای استخراج حلالی اولیه عبارتند از: $O/A=1/3$ ، $T=40^{\circ}C$ ، $\text{زمان تماس}=7\text{ min}$ و $DEHPA=15\% (v/v)$ و $TRPO=6\% (v/v)$ و مقادیر بهینه فاکتورهای تهی‌سازی حلال اولیه شامل: $O/A=34/1$ (دو مرحله با $O/A=17/1$ و $T=40^{\circ}C$ ، $\text{زمان تماس}=40\text{ min}$ و $T=40^{\circ}C$ ، $O/A=1/4$ شامل $T=40^{\circ}C$ و $O/A=1/4$ دو فرایند فوق به ترتیب 86.40% و 95.60% بود. در ادامه از شرایط بهینه فرایند استخراج حلالی ثانویه شامل $T=40^{\circ}C$ و $O/A=1/4$ و زمان تماس 7 min و جهت شستشوی حلال باردار توسط اسید سولفوریک $2.5\% (w/v)$ از مقادیر بهینه $O/A=10/1$ ، $T=40^{\circ}C$ و $\text{زمان تماس}=7\text{ min}$ دقیقاً استفاده شد. در نهایت جهت تهی‌سازی حلال ثانویه و رسوب‌گیری کیک زرد، از محلول $2M$ کربنات آمونیم در $T=40^{\circ}C$ و $\text{زمان تماس}=15\text{ min}$ دقیقاً استفاده شد.

کلیدواژه‌ها: اسید فسفریک، استخراج حلالی اورانیم، تهی‌سازی، کیک زرد

Uranium extraction and production of yellow cake from phosphoric acid using solvents D2EHPA and TRPO

D. Ghoddoey Nejad, H. Zare Tavakoli*, R. Roshani, A.H. Kiarashi

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

Research Article

Received: 16.03.2024,

Revised: 22.06.2024,

Accepted: 30.06.2024

Abstract

In this research, uranium extraction from a phosphoric acid solution produced from a new phosphate ore from a Syrian mine was carried out for the first time using D2EHPA-TRPO solvents in kerosene. The goal of the research was to produce yellowcake from the phosphoric acid solution. The process involved primary solvent extraction, primary stripping, secondary solvent extraction, scrubbing, and finally secondary stripping with precipitation. Based on the results obtained, the optimal values for primary solvent extraction factors were: O/A ratio of 1/3, temperature of $40^{\circ}C$, mixing time of 7 minutes, and TRPO concentration of 6% (v/v). The optimal values for primary stripping factors were: O/A ratio of 34/1 (two steps with O/A ratio of 17/1), temperature of $40^{\circ}C$, and mixing time of 40 minutes. The efficiency of these two processes was 86.40% and 95.60%, respectively. The optimal conditions for the secondary solvent extraction process included an O/A ratio of 1/4, temperature of $40^{\circ}C$, and mixing time of 7 minutes. For scrubbing the charged solvent with sulfuric acid (w/v), 2.5% of the optimal values of O/A ratio of 10/1, temperature of $40^{\circ}C$, and mixing time of 7 minutes were used. Finally, for secondary stripping and precipitation of yellowcake, a 2M solution of ammonium carbonate was used at a temperature of $40^{\circ}C$, and the stirring time was 15 minutes.

Keywords: Phosphoric acid, Uranium extraction, Stripping, Yellow cake



۱. مقدمه

اورانیم یک ماده کلیدی در تولید انرژی هسته‌ای است. با این حال، منابع اولیه محدود آن به سرعت در حال اتمام است. در میان منابع ثانویه اورانیم، سنگ‌های فسفات به عنوان منبع مهم پایدار اورانیم شناخته می‌شوند زیرا در اسید فسفریک تولید شده از سنگ‌های فسفات حدوداً ۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم موجود است [۱-۲]. ذخایر فسفات رسوبی دنیا تقریباً ۲۵۰ گیگاتن کانسنگ فسفات یا به عبارتی ۵۸ گیگاتن P_2O_5 برآورد شده است و این ذخایر دارای بیش از ۱۹ میلیون تن اورانیم هستند که منبع قابل توجهی برای حال حاضر و آینده جهان محسوب می‌شود [۳].

تولید سالانه سنگ فسفات در سراسر جهان حدود ۲۰۰ میلیون تن است [۴]. از طرفی اسید فسفریک به عنوان محصول تولید شده از سنگ فسفات در مقادیر زیادی در صنایع کودهای شیمیایی استفاده می‌شود این یک محصول حیاتی برای برآورده کردن نیازهای موجود جهت افزایش تولید مواد غذایی است که برای تغذیه جمعیت در حال رشد یک امر ضروری تلقی می‌شود به‌طور کلی کانسنگ‌های فسفات به‌ویژه آن‌هایی که منشأ رسوبی دارند حاوی اورانیم می‌باشند.

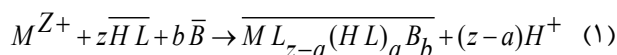
امروزه اورانیم این کانسنگ‌ها که برای تولید اسید فسفریک به کار می‌روند، به روش‌های مختلف استحصال می‌گردند، تا هم بدین‌وسیله از ورود اورانیم به کودهای فسفاته‌ای که با استفاده از این اسید فسفریک تهیه می‌گردد، جلوگیری شده (که باعث آلودگی محیط‌زیست می‌شود) و هم این‌که از این راه مقداری اورانیم که می‌تواند به عنوان سوخت در رآکتورهای هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد، به‌دست آورند [۵-۶].

بدون بازیابی، حدود ۹۰٪ اورانیم از طریق کود وارد خاک شده و در آنجا انباشته می‌شوند، که به دلیل خطرات رادیواکتیو ممکن است تهدیدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان باشد [۷]. بنابراین ضروری است که اورانیم از فسفات جدا شود. بازیابی اورانیم از این منبع ثانویه در مقایسه با منبع معمولی مانند سنگ معدن نسبتاً آسان و سازگار با محیط زیست است. بازیابی و فراوری اورانیم از این منبع ثانویه از آنجا که تقریباً معادل یک سنگ معدن اصلی است مقرون به صرفه می‌باشد که ابتدا عملیات استخراج و خردایش را پشت سر می‌گذارد و سپس آماده عملیات پیش‌تغلیظ و تصفیه می‌شود. همچنین هزینه‌های تولید آن پایین است و در درازمدت فقط هزینه‌های عملیاتی را شامل می‌شود. گزارش شده است که استخراج حلالی یک فرایند موفق برای بازیابی اورانیم شش ظرفیتی از محیط اسید

فسفریک است. استخراج مایع-مایع کاربردهای وسیعی در صناعی مانند پالایشگاه‌ها، پتروشیمی‌ها، داروسازی، محصولات شیمیایی، هیدرومتالورژی، علم و فناوری هسته‌ای، بازیابی اشیای قیمتی از فاضلاب و ... دارد. همچنین کاربردهای تحلیلی زیادی دارد. در صنعت، تعداد زیادی از این تجهیزات استخراج در حال کار است. این تجهیزات یا از نوع همزن (میکسر-ستلر، ستون کوهنی، استخراج گریز از مرکز حلقوی و ...) و یا از نوع ستون بدون همزن (به عنوان مثال، ستون پاششی^۱، ستون پر شده^۲، ستون سینی‌دار^۳ و ...) می‌باشند. بازیابی اورانیم از اسید فسفریک نیز با استفاده از روش استخراج حلالی مایع-مایع صورت می‌گیرد [۸-۱۲].

حلال‌های آلی مختلفی برای استخراج اورانیم مورد آزمایش قرار گرفتند که از میان آن‌ها مخلوط^۴ دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) به علاوه تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO) یا تری الکیل فسفین اکساید (TRPO) دارای بهترین نتایج می‌باشد [۱۳]. این مخلوط دارای خواصی است که می‌توان به‌خوبی از آن به عنوان حلال استخراج‌کننده استفاده نمود.

در عملیات فروشویی کانسنگ فسفات با اسید سولفوریک، قسمت اعظم اورانیم (حدود ۹۰٪-۸۰٪) به محلول حاصل از فروشویی که اسید فسفریک می‌باشد، منتقل می‌شود. برای بازیابی اورانیم از محلول اسید فسفریک، از تعدادی حلال استخراج‌کننده استفاده شده است که رایج‌ترین آن‌ها مخلوط D2EHPA و TOPO در کروزین و همچنین مخلوط دیگری از D2EHPA و TBP در کروزین می‌باشد. استفاده از مخلوط حلال‌ها ممکن است با افزایش آب‌گریزی کمپلکس‌های فلزی استخراج شده و حذف مولکول‌های آب متعلق به پوسته قابل حل یون فلز، قابلیت استخراج و انتخاب‌پذیری فلزات را افزایش دهد (واکنش (۱) [۱۴].



در واکنش (۱)، M^{Z+} یون فلزی، HL مبدل کاتیونی و B حلال می‌باشد و خط روی نمادها به معنای حضور در فاز آلی و عدم خط به معنای حضور در فاز آبی است. از طرفی ممکن است اورانیم از محلول اسیدفسفریک حاوی اورانیم به شکل‌های $UO_2L_2(H_2PO_4)_2(TOPO)_n$ و $UO_2L_2(HL)_2(H_2PO_4)_2(TOPO)_n$

1. Spray Column
2. Packed Column
3. Plate Column
4. Synergistic



جهت انجام فرایند استخراج حلالی و تهی‌سازی حلال، از اسید فسفریک (تهیه شده از کارخانه آریا فسفریک جنوب-ماهشهر)، استفاده شده که آنالیز مربوطه در جدول ۱ ارائه گردیده است. جهت انجام فرایند تهی‌سازی اورانیم از حلال باردار، از محلول اسیدفسفریک به دلیل تشکیل راحت کمپلکس پایدار اورانیم در اسید فسفریک استفاده گردید [۱۳]. در ادامه جهت شستشوی حلال، از اسید سولفوریک رقیق و جهت رسوب‌گیری، از کربنات آمونیم ۲ مولار استفاده شد.

۲.۲ روش پژوهش

جهت استخراج اورانیم از اسید فسفریک در ابتدا اورانیم از اسید فسفریک (فاز آبی) توسط فرایند استخراج حلالی اولیه به حلال (فاز آلی) منتقل شده و سپس توسط فرایند تهی‌سازی اولیه حلال باردار به فاز آبی (محلول تهی‌کننده) منتقل شده و تغلیظ می‌شود. فرایند اختلاط در داخل بشر و با تماس انجام شده و فرایند جداسازی دو فاز در داخل دکانتور انجام می‌شود (شکل ۲). در ادامه اورانیم از محلول تغلیظ شده (بعد از رقیق‌سازی) توسط استخراج حلالی ثانویه به فاز آلی منتقل و با تغییر نسبت فازی بیشتر تغلیظ می‌گردد. حلال باردار توسط اسید سولفوریک رقیق شسته شده و ناخالصی‌های آن که شامل فسفات، آهن و ... می‌باشد گرفته می‌شود. در نهایت حلال باردار عاری از ناخالصی‌ها توسط محلول کربنات آمونیم ۲ مولار رسوب داده می‌شود.

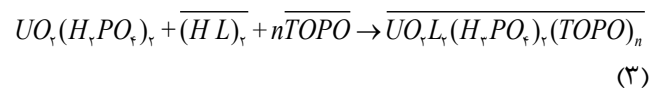
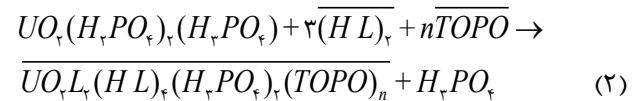
جدول ۱. آنالیز اسید فسفریک کارخانه آریا فسفریک جنوب

ردیف	P ₂ O ₅ (%)	U (ppm)	Fe (ppm)
۱	۳۰	۵۹	۲۸۰۰



شکل ۲. فرایند اختلاط و جداسازی دو فاز.

استخراج شود زمانی که غلظت H_3PO_4 به ترتیب در بازه $1/5-2/4 \text{ mol.L}^{-1}$ (واکنش ۲) و بالای $2/4 \text{ mol.L}^{-1}$ (واکنش ۳) باشد [۱۵]:



همچنین واکنش حلال باردار با اسید فسفریک در فرایند تهی‌سازی^۱ اورانیم به شکل واکنش (۴) خواهد بود [۴]:

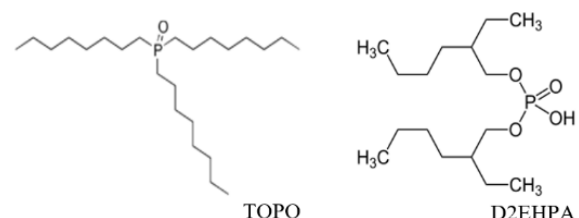


در پژوهش حاضر برای نخستین بار استخراج اورانیم از اسید فسفریک تولیدی از کارخانه آریا فسفریک جنوب (کانسنگ فسفات معدن سوریه) مورد بررسی قرار گرفته است. فرایندهای استخراج اورانیم از اسید فسفریک شامل استخراج حلالی اولیه، تهی‌سازی اولیه، استخراج حلالی ثانویه، شستشوی حلالی^۲ و تهی‌سازی ثانویه (رسوب‌گیری) می‌باشد. پارامترهای مختلف مؤثر بر راندمان فرایند همچون غلظت حلال و ماده تهی‌ساز، زمان تماس، عدد اکسایش و احیا، درجه حرارت، نسبت فازی و ... در هر یک از فرایندها مورد بررسی قرار گرفته و مقادیر بهینه آن‌ها ارائه شده است.

۲. مواد و روش پژوهش

۱.۲ مواد

حلال‌های استفاده شده شامل دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) با خلوص ۹۵٪، تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO) یا تری الکیل فسفین اکساید (TRPO) با خلوص ۹۸٪ و کروزمین می‌باشد که فرمول ساختاری آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. فرمول ساختاری D2EHPA و TOPO.

1. Stripping
2. Scrubbing





شکل ۳. تنظیم پتانسیل محلول استریپ با آهن اسفنجی.

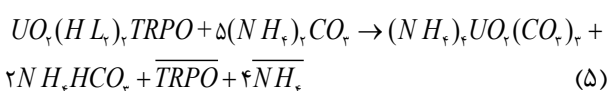
پس از بهینه‌سازی فرایند، حلال آلی که اورانیم خود را از دست داده است در طی ۴ مرحله در مجاورت با اسید سولفوریک رقیق (۱۰٪) با نسبت $O/A=5/1$ قرار گرفت تا هیدروژن حاصل از یونیزاسیون اسید سولفوریک جایگزین هیدروژن از دست رفته حلال گردد و مجدداً قدرت استخراج خود را به دست آورد و به سیستم بازگردد.

۳.۲.۲ استخراج ثانویه

هدف از استخراج حلالی ثانویه انتقال مجدد اورانیم از محلول باردار به حلال بدون بار است که هدف تغلیظ بیشتر اورانیم می‌باشد. ابتدا می‌بایست غلظت محلول آبی حاصل از فرایند تهی‌سازی حلال باردار، با استفاده از آب به میزان ۳۰٪ رقیق گردد تا بیشترین راندمان استخراج اورانیم که در غلظت پایین اسید فسفریک می‌باشد اتفاق بیفتد [۷]. از طرفی همچون گذشته ابتدا می‌بایست عملیات لازم جهت افزایش عدد اکسایش اورانیم را پشت سر بگذارد. برای این منظور محلول در مجاورت Na_2ClO_3 قرار گرفت و در ادامه فیلتر گردید. پس از فیلتراسیون، محلول آبی در مجاورت حلال D_2EHPA و $TRPO$ در دمای محیط و طی مراحل و مدت زمان بهینه به دست آمده از استخراج اولیه، قرار می‌گیرد تا انتقال اورانیم به فاز آلی با حداکثر راندمان انجام گیرد.

۴.۲.۲ شستشوی حلالی و تهی‌سازی ثانویه حلال (رسوب‌گیری)

همان‌طور که گفته شد حلال باردار که از استخراج ثانویه به دست آمده است اکنون دارای عیار نسبتاً بالایی از اورانیم می‌باشد اما ابتدا جهت حذف سایر ناخالصی‌هایی همچون (آهن، فسفات و ...) با اسید سولفوریک ۲٪ شستشو داده شد. پس از اتمام فرایند شستشو، حلال باردار در تماس با کربنات آمونیم ۲ مولار طبق رابطه ۵ قرار می‌گیرد تا نهایتاً رسوب تشکیل گردد و پس از کلسینه کردن، U_3O_8 تولید شود [۵]:



۱.۲.۲ استخراج حلالی اولیه

هدف از بخش استخراج حلالی اولیه انتقال اورانیم از فاز آبی به فاز آلی و تغلیظ اولیه اورانیم می‌باشد. در تحقیق و مطالعه حاضر حلال سینترزیستیک $D_2EHPA+TRPO$ (به همراه رقیق‌کننده کروژین) به عنوان حلال‌های استخراج‌کننده اورانیم از محلول اسید فسفریک تولیدی از کارخانه آریا فسفریک جنوب با غلظت P_2O_5 به میزان ۳۰٪، غلظت آهن در خوراک ۲۸۰۰ و غلظت اورانیم ۵۹ میلی‌گرم در لیتر، در نظر گرفته شدند.

به منظور انجام آزمایش‌های استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک، لازم است تا کل اورانیم‌های چهار ظرفیتی به شش ظرفیتی تبدیل شوند؛ که با اضافه کردن پراکسید هیدروژن به میزان $0.25 \text{ ml } H_2O_2/\text{lit } P_2O_5$ پتانسیل محلول به بالای 600 mV می‌رسد و کل اورانیم به صورت شش ظرفیتی در می‌آید.

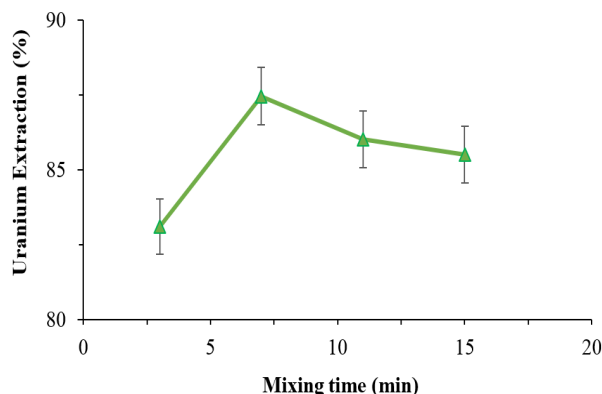
به منظور بررسی فرایند استخراج حلالی اثر ۴ فاکتور شامل: نسبت فاز آلی به آبی، دما، زمان تماس و میزان استخراج‌کننده $TRPO$ بر روی میزان استخراج اورانیم از اسید فسفریک مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این‌که با افزایش غلظت اسید فسفریک میزان استخراج حلالی اورانیم کاهش می‌یابد، به منظور بررسی استخراج اورانیم از اسید فسفریک با غلظت P_2O_5 به میزان ۳۰٪ استفاده شد.

۲.۲.۲ تهی‌سازی اولیه حلال باردار

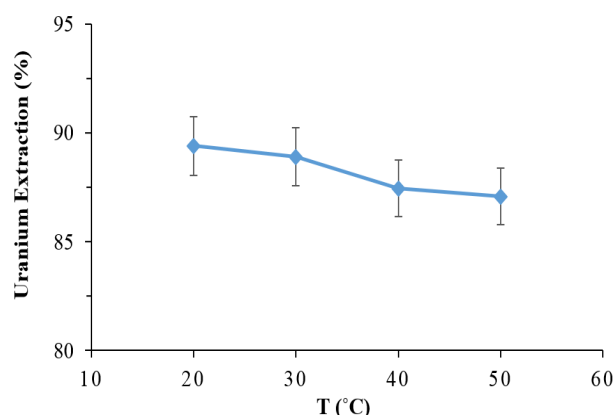
هدف از تهی‌سازی اولیه حلال باردار، انتقال اورانیم از حلال باردار به محلول حاصل از تهی‌سازی (فاز آبی) و تغلیظ بیشتر اورانیم می‌باشد. در فاز آبی برای استریپ فاز آلی نیاز به محیط احيائي است که در این‌صورت پتانسیل محلول استریپ بایستی زیر 200 mV باشد. برای احيای محلول از آهن اسفنجی استفاده شد (شکل ۳). با توجه به این‌که مهم‌ترین یون در تنظیم پتانسیل محلول طبق رابطه نرنست نسبت یون فرو به فریک می‌باشد از پایدارکننده نیز برای ثابت نگه داشتن پتانسیل در زمانی‌که محلول به صورت مکرر با فاز آلی در تماس است، استفاده شد. از اسید فسفریک به عنوان محلول تهی‌ساز فاز آلی استفاده می‌شود که براساس غلظت استفاده از اسید میزان آهن متفاوت خواهد بود.

به منظور بررسی فرایند تهی‌سازی اولیه حلال باردار اثر ۳ فاکتور شامل: نسبت فاز آلی به آبی، درجه حرارت، زمان تماس بر روی میزان استخراج اورانیم از حلال باردار مورد مطالعه قرار گرفت.





شکل ۴. اثر زمان تماس در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک
($T=40^{\circ}\text{C}$ و $\text{TRPO}=0.45$ (v/v), $\text{D2EHPA}=0.15$ (v/v), $\text{O/A}=1/2$)



شکل ۵. اثر دما در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک.
($\text{TRPO}=0.45$ (v/v), $\text{D2EHPA}=0.15$ (v/v), $\text{O/A}=1/2$ و $\text{زمان تماس}=7$ min)

۳.۳ بررسی اثر غلظت TRPO در استخراج اورانیم

اثر غلظت استخراج‌کننده TRPO در چهار سطح 0.3 ، 0.45 ، 0.6 و 0.75 (v/v) در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک بررسی شد. شرایط ثابت آزمایش‌ها عبارتند از: $\text{O/A}=1/2$ ، $\text{D2EHPA}=0.15$ (v/v)، $\text{زمان تماس}=7$ min و $T=40^{\circ}\text{C}$. شکل ۶ اثر غلظت استخراج‌کننده TRPO در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک را نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش غلظت تا 0.6 ، میزان استخراج اورانیم از 83.6% تا 92.5% افزایش یافته ولی با افزایش غلظت TRPO از 6 تا 7.5 (v/v) استخراج تا حدودی کاهش می‌یابد. یکی از دلایل کاهشی شدن میزان استخراج مربوط به غلظت بالای حلال TRPO و تأثیر منفی بر خاصیت سینرژستیکی دو حلال می‌باشد. چون نسبت ترکیبی دو حلال جهت استخراج حداکثری اورانیم از اسید فسفریک بایستی عدد مناسبی باشد. بنابراین برای ادامه آزمایش‌ها غلظت TRPO 0.6 (v/v) انتخاب شد.

همچنین همچون مراحل قبل، حلال آلی که اورانیم خود را از دست داده است در پایان فرایند رسوب‌گیری مجدداً با اسید سولفوریک 10% در طی ۴ مرحله با نسبت $\text{O/A}=5/1$ قرار می‌گیرد تا حلال استفاده شده مجدداً قدرت استخراج خود را به دست آورد و به سیستم بازگردد.

۳. بحث و نتایج

۱.۳ بررسی اثر زمان تماس در استخراج اولیه اورانیم

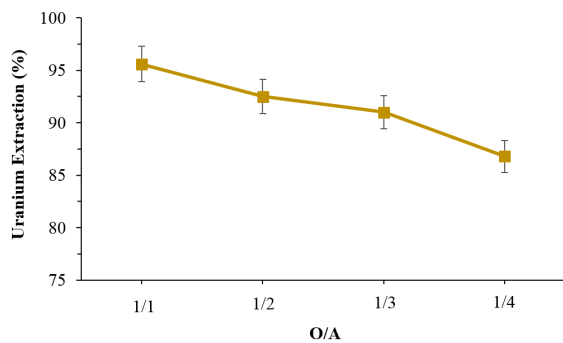
به منظور بررسی اثر زمان تماس در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک، چهار سطح 3 ، 7 ، 11 و 15 دقیقه انتخاب شد. شرایط ثابت آزمایش‌ها عبارتند از: $\text{O/A}=1/2$ ، $\text{D2EHPA}=0.15$ (v/v)، $\text{TRPO}=0.45$ (v/v) و $T=40^{\circ}\text{C}$. فاز آلی ترکیبی D2EHPA ، TRPO و کرویزین با نسبت‌های ذکر شده است. شکل ۴ اثر زمان تماس در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک را نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش زمان تماس از 3 تا 7 دقیقه، میزان استخراج اورانیم تا 87.45% افزایش یافته و سپس با افزایش زمان تا 15 دقیقه میزان استخراج اورانیم کمی کاهش می‌یابد و همچنین با افزایش زمان تماس احتمال تشکیل کرات به خاطر وجود ناخالصی‌ها در خوراک و تماس زیاد بین حلال و خوراک زیاد می‌شود. بنابراین، زمان تماس 7 دقیقه برای انجام ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

۲.۳ بررسی اثر دما در استخراج اورانیم

شکل ۵ اثر دما در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک را نشان می‌دهد. چهار سطح دما 20 ، 30 ، 40 و 50 درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. شرایط ثابت آزمایش‌ها عبارتند از: $\text{O/A}=1/2$ ، $\text{D2EHPA}=0.15$ (v/v)، $\text{TRPO}=0.45$ (v/v) و $\text{زمان تماس}=7$ min.

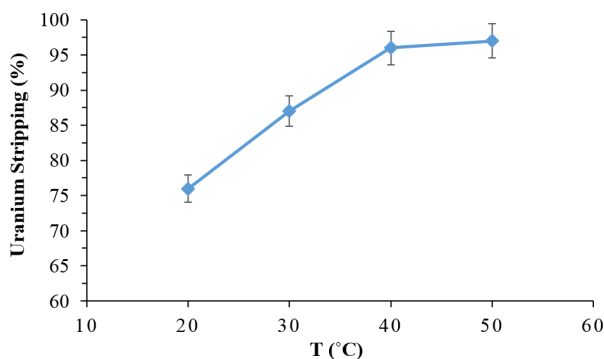
با توجه به شکل ۵ با افزایش دما میزان استخراج اورانیم کاهش می‌یابد. یکی از دلایل کاهش استخراج با افزایش دما این است که پایداری اورانیم در خوراک بیشتر شده و به سختی به حلال منتقل می‌گردد. با توجه به این که میزان استخراج اورانیم در دماهای 20°C و 40°C به ترتیب 89.4% و 87.45% می‌باشد و تغییرات زیاد نیست و از طرفی با افزایش دما میزان اکسیدکننده لازم برای تنظیم پتانسیل کاهش می‌یابد، و همچنین دمای فروشویی در حدود 60 درجه سلسیوس بوده و کاهش دما از 60 تا 40 نسبت به کاهش دما از 60 تا 20 انرژی کمتری نیاز دارد، لذا از دمای 40°C برای ادامه آزمایش‌ها استفاده شد.



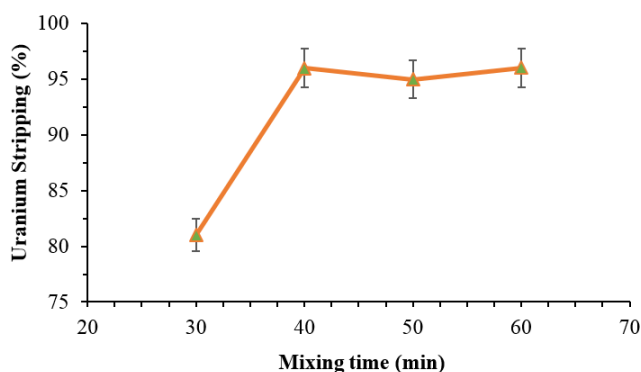


شکل ۷. اثر نسبت فاز آلی به فاز آبی در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک.

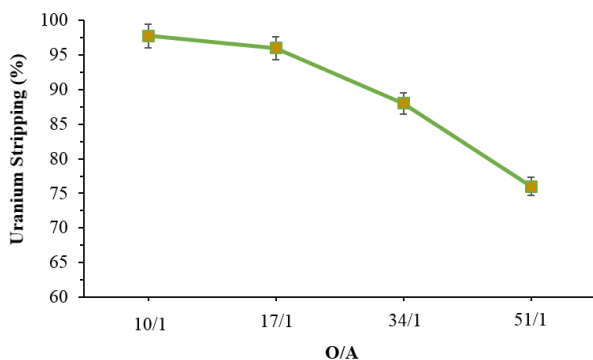
($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{D2EHPA}=1.15\text{ (v/v)}$, $\text{TRPO}=0.6\text{ (v/v)}$, $\text{O/A}=1/1$, $\text{زمان تماس}=7\text{ min}$)



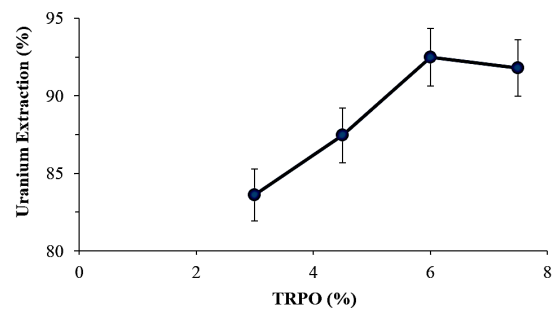
شکل ۸. اثر دما در تهیه سازی اورانیم از فاز آلی.
O/A = 1/1 و $\text{زمان تماس}=40\text{ min}$



شکل ۹. اثر زمان تماس در تهیه سازی اورانیم با اسید فسفریک.



شکل ۱۰. اثر نسبت فاز آلی به فاز آبی در استریپ اورانیم از فاز آلی.
 $T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{زمان تماس}=40\text{ min}$



شکل ۶. اثر غلظت TRPO در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک.
($T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{D2EHPA}=1.15\text{ (v/v)}$, $\text{O/A}=1/1$, $\text{زمان تماس}=7\text{ min}$)

۴.۳ بررسی اثر نسبت فاز آلی به فاز آبی در استخراج اورانیم
شکل ۷ اثر نسبت فازهای آلی به آبی شامل: ۱/۱، ۱/۲، ۱/۳ و ۱/۴ در استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک را نشان می‌دهد. شرایط ثابت آزمایش‌ها عبارتند از: $\text{D2EHPA}=1.15\text{ (v/v)}$, $\text{TRPO}=0.6\text{ (v/v)}$, $\text{O/A}=1/1$, $\text{زمان تماس}=7\text{ min}$ و $T=40^{\circ}\text{C}$. با توجه به شکل ۷ با افزایش میزان فاز آبی، درصد استخراج اورانیم کاهش می‌یابد. با توجه به این که افزایش فاز آبی نسبت به فاز آلی اقتصادی می‌باشد و میزان درصد استخراج اورانیم برای نسبت‌های ۱/۱، ۱/۲ و ۱/۳ به ترتیب ۹۵/۶۰، ۹۲/۵۰ و ۹۱ می‌باشد، انتخاب نسبت ۱/۲ منطقی بوده و حتی برای افزایش غلظت فاز آلی می‌توان از نسبت ۱/۳ استفاده کرد.

۵.۳ بررسی اثر دما در تهیه سازی اورانیم از فاز آلی
اثر دما در تهیه سازی اورانیم از فاز آلی در شرایط ثابت آزمایش: $\text{O/A}=1/1$ و $\text{زمان تماس}=40\text{ min}$ مورد بررسی قرار گرفت. معمولاً در فرایند تهیه سازی (برعکس استخراج حلالی) با افزایش درجه حرارت راندمان فرایند افزایش می‌یابد. لذا براساس نتایج به دست آمده در شکل ۸، با افزایش دما از ۲۰ تا 50°C درصد استریپ اورانیم افزایشی است و با توجه به این که اختلاف دماهای 40°C و 50°C قابل توجه نیست از دمای 40°C برای ادامه آزمایش‌ها استفاده شد.

۶.۳ اثر زمان تماس در تهیه سازی اورانیم از فاز آلی
شکل ۹ اثر زمان تماس در تهیه سازی اورانیم با اسید فسفریک را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است با افزایش زمان تماس از ۴۰ تا ۶۰ دقیقه تغییرات میزان استریپ اورانیم قابل توجه نیست و زمان تماس ۴۰ دقیقه برای ادامه آزمایش‌ها به کار برده شد.

۷.۳ بررسی اثر نسبت فاز آلی به فاز آبی در تهیه سازی اورانیم از فاز آلی
اثر نسبت‌های مختلف فاز آلی به فاز آبی در شرایط ثابت: $\text{O/A}=1/1$ و $\text{زمان تماس}=40\text{ min}$ در میزان تهیه سازی اورانیم از فاز آلی بررسی و نتایج آن در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است با افزایش میزان فاز آلی درصد تهیه سازی حلال کاهش می‌یابد.



۲.۴ استخراج مرحله دوم اورانیم از فاز آبی در مقیاس کارگاهی برای آماده‌سازی محلول تا پتانسیل $Eh > 600 \text{ mV}$ ، از NaClO_3 به مقدار 5 g/l استفاده شد. استخراج با شرایط $O/A=1/4$ ، $T=40^\circ \text{C}$ و زمان تماس ۷ دقیقه با ترکیب حلال (۶٪ TRPO ، ۱۵٪ D2EHPA و ۷۹٪ کروزین) انجام شد. میزان استخراج ۸۵٪/۹۰ بود.

۳.۴ شستشوی فاز آلی

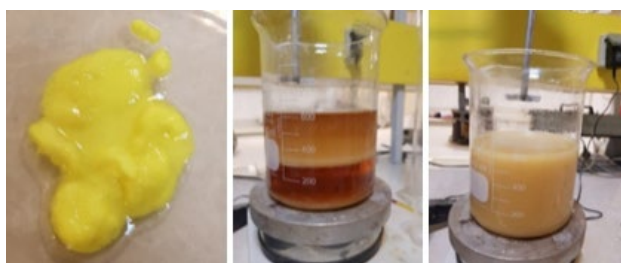
شستشوی فاز آلی به منظور کاهش میزان آهن موجود در فاز آلی انجام می‌شود. از اسید سولفوریک (۲/۵٪ (w/v) با شرایط $O/A=1/1$ ، $T=40^\circ \text{C}$ و زمان تماس ۷ دقیقه استفاده شد (شکل ۱۳).

۴.۴ فرایند تهی‌سازی و رسوب‌گیری کیک زرد از فاز آلی

برای تهی‌سازی و رسوب‌گیری، از محلول 2 M کربنات آمونیم در $T=40^\circ \text{C}$ و زمان تماس ۱۵ دقیقه استفاده شد. برای تشکیل رسوب محلول با آمونیاک با $\text{pH}=9.5$ تنظیم شد. شکل ۱۴ مراحل تشکیل رسوب کیک زرد (آمونیم اورانیل کربنات) از فاز آلی را نشان می‌دهد. مقدار کیک زرد تولید شده حاوی ۴۱/۷۷٪ وزنی اورانیم می‌باشد. شکل ۱۵ پروسس فلوشیت تولید کیک زرد را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳. شستشوی فاز آلی.



شکل ۱۴. مراحل تشکیل رسوب کیک زرد از فاز آلی.

در آزمایش دیگری برای حل مشکل پایداری محیط در $Eh < 200 \text{ mV}$ در محیط ناپیوسته، حلال به نسبت $O/A=17/1$ با اسید فسفریک، سه بار تماس داده شد.

۴. استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک در مقیاس پایلوت

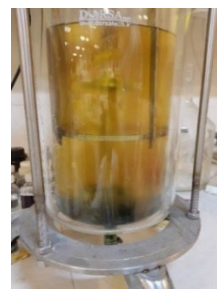
براساس نتایج به‌دست آمده از فاز آزمایشگاهی بالا، فرایند استخراج حلالی اورانیم در پایلوت و با استفاده از رآکتورهای ۳۰۰ لیتری انجام شد (شکل ۱۱). از ۱۵۰ لیتر محلول اسید فسفریک حاوی P_2O_5 ۳۰٪ و مقدار 0.25 ml/lit پراکسید هیدروژن به منظور تنظیم پتانسیل به بالای 600 mV جهت افزایش راندمان استخراج استفاده شد. شرایط عملیاتی عبارت است از: $O/A=1/3$ ، $T=40^\circ \text{C}$ و زمان تماس ۷ دقیقه. براساس نتایج به‌دست آمده میزان استخراج اورانیم، ۸۶/۴۰٪ بود.

۱.۴ تهی‌سازی اورانیم از فاز آلی در مقیاس کارگاهی

حدود ۴۲ لیتر حلال باردار شده از مرحله استخراج، به منظور استریپ اورانیم از فاز آلی در رآکتورهای ۱۰ لیتری (شکل ۱۲) انجام شد. محلول استریپ اسید فسفریک با استفاده از آهن اسفنجی به مقدار ۵-۷ گرم به ازای ۱۰۰ میلی‌لیتر از خوراک در $Eh=155 \text{ mV}$ آماده‌سازی شد. عملیات استریپ در $T=40^\circ \text{C}$ و زمان تماس ۷ دقیقه انجام شد. نسبت فاز آلی به فاز آبی، ۳۴ به ۱ انتخاب شد، به‌طوری‌که محلول استریپ ثابت دوبار با نسبت ۱۷ به ۱ با حلال تماس داده شد. میزان استریپ، ۹۵/۶۰٪ بود.

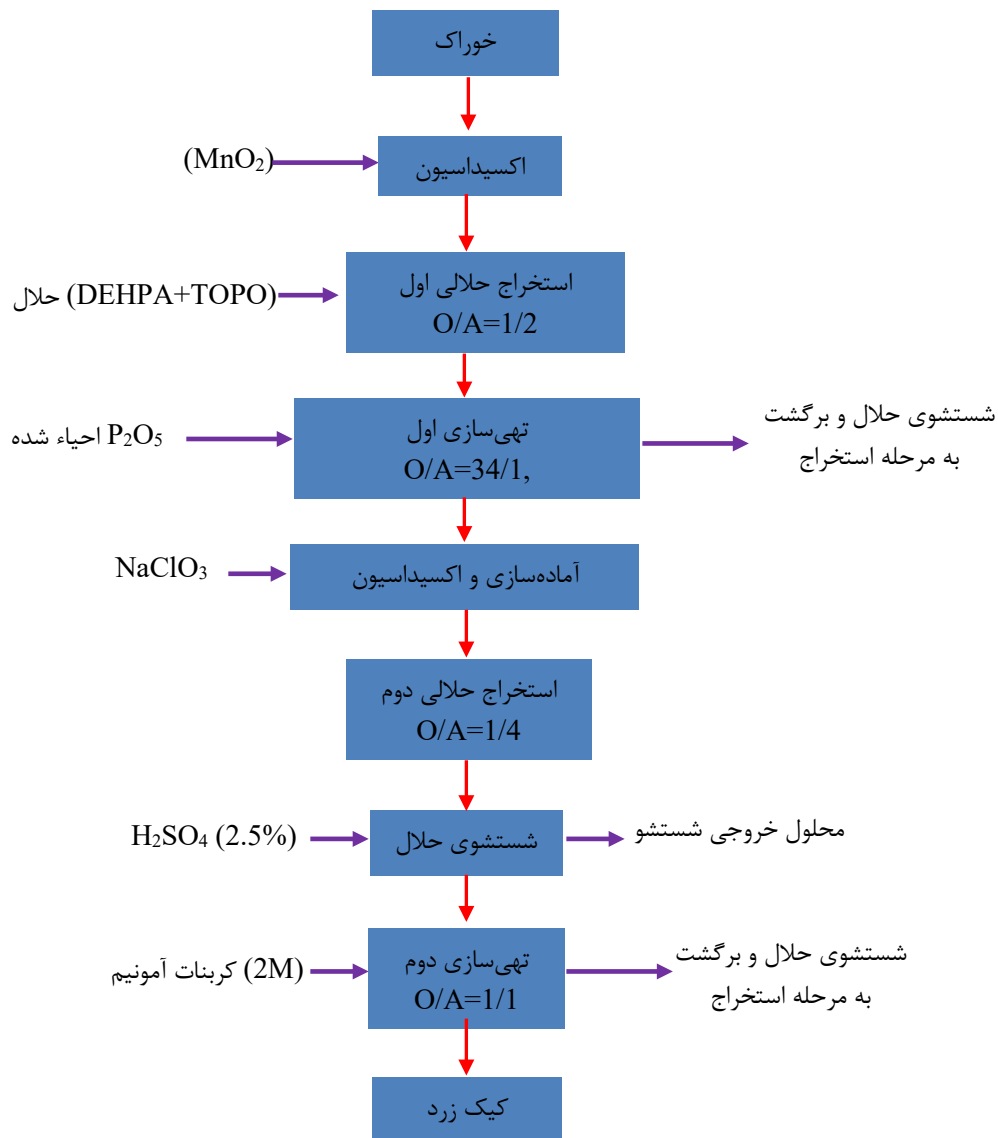


شکل ۱۱. انجام فرایند استخراج حلالی اورانیم از اسید فسفریک در مقیاس پایلوت.



شکل ۱۲. انجام فرایند تهی‌سازی اورانیم از فاز آلی در مقیاس کارگاهی.





شکل ۱۵. پروسس فلوشیت تولید کیک زرد.

۵. نتیجه گیری

از اسید سولفوریک (w/v) ۲/۵٪ با شرایط $O/A=10/1$ ، $T=40^{\circ}\text{C}$ و زمان تماس ۷ دقیقه استفاده شد. براساس نتایج به دست آمده، مقدار ۹۸۰ ppm آهن و ۲۶ ppm اورانیم توسط اسید سولفوریک شسته شد. برای تهی سازی حلال باردار و رسوب گیری هم زمان از ۲۸۸ میلی لیتر حلال باردار، محلول ۲ M کربنات آمونیم در $T=40^{\circ}\text{C}$ و زمان تماس ۱۵ دقیقه استفاده شد. به منظور تشکیل رسوب از محلول آمونیاک برای تنظیم $\text{pH}=9.5$ استفاده شد. بعد از رسوب گیری، ۸۱۰ ppm اورانیم در محلول باقی مانده بود. مقدار کیک زرد تولیدی، حاوی ۴۱/۷۷٪ وزنی اورانیم بود.

هدف از انجام پژوهش فوق تولید کیک زرد از محلول اسید فسفریک (حاصل از کانسنگ فسفات معدن سوریه) بوده، که برای اولین بار در کشور انجام گرفته است. اسید فسفریک استفاده شده حاوی P_2O_5 ۳۰٪ و ۵۹ ppm اورانیم است. مراحل فرایندی شامل استخراج حلالی اولیه، تهی سازی اولیه حلال، استخراج حلالی ثانویه، شستشوی حلال و در نهایت تهی سازی ثانویه حلال توأم با رسوب گیری می باشد. براساس نتایج به دست آمده میزان استخراج اورانیم، ۸۶/۴۰٪ بود. محلول حاصل از تهی سازی اسید فسفریک، با استفاده از آهن اسفنجی به میزان $\text{Eh}=155\text{ mV}$ آماده سازی شد. محلول حاصل از تهی سازی به دست آمده، با راندمان ۹۵/۶۰٪ بود. در ادامه میزان استخراج ثانویه ۹۰/۸۵٪ بود. به منظور شستشوی حلال باردار،

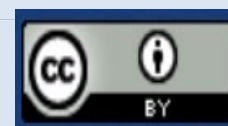


مراجع

1. Singh H, Mishra S.L, Vijayalakshmi R. Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate. *Hydrometallurgy*. 2004;73(1-2):63-70.
2. Singh S.K, Dhama P, Tripathi S, Dakshinamoorthy A. Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium using synergistic mixture of (2-ethyl hexyl) phosphonic acid, mono (2-ethyl hexyl) ester (PC88A) and tri-n-butyl phosphate (TBP). *Hydrometallurgy*. 2009;95(1):170-174.
3. USGS (U.S. Geological Survey). Mineral commodity summaries 2017. *U.S. Geological Survey*, 2017;202. <https://doi.org/10.3133/7018019>.
4. Ragheb M. Uranium resources in phosphate rocks. *Nuclear, Plasma and Radiation Science, Inventing the Future*. 2010.
5. Heffer P, Prud'homme M. Fertilizer outlook 2016-2020. *84th IFA Annual Conference Moscow (Russia)*. 2016 June;7.
6. IFA (International Fertilizer Industry Association), 2015. *Fertilizer facts, phosphate supply*.
7. Krea M, Khalaf H. Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture. *Hydrometallurgy*. 2000;58(3):215-225.
8. Beltrami D, Cote G, Mokhtari H, Courtaud B, Moyer B.A, Chagnes A. Recovery of uranium from wet phosphoric acid by solvent extraction processes. *Chem Rev*. 2014;114:12002-12023.
9. Yan-Zhao Y, Si-Xiu S, Sheng-Yu F. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with 2-ethylhexyltolylsulfoxide (EHTSO). *J Radioanal Nucl Chem*. 2002;251:503-506.
10. Khanramaki F, Torkaman R, Shirani A.S, Safdari S.J. Evaluation of mass transfer performance of uranium extraction from sulfate medium of Bandar Abbas with Alamine 336 in horizontal pulsed column by using axial dispersion model. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2021;94(4):128-137 [In Persian].
11. Ghoddocy Nejad D, Outokesh M, Abdshahi A, Khoshnoodi Kh, Ghadiri A, Akbari M. Feasibility study of uranium leaching from phosphate ore. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2023;44(4):140-149 [In Persian].
12. Badakhshan H, Gharib A, Panahinia F, Ghannadi-Maragheh M, Safdari S.J, Mallah M.H. Investigation of hydrodynamic parameters and separation efficiency for extraction of uranium by Tri-n octylamine in a horizontal pulse sieve plate column. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2021;94(4):162-171 [In Persian].
13. Ali H.F, Ali M.M, Taha M.H, Abdel-Magied A.F. Uranium extraction mechanism from analytical grade phosphoric acid using D2EHPA and synergistic D2EHPA- TOPO mixture. *Int. J. Nucl. Energ. Sci. Eng*. 2012;2(2):57-61.
14. Dartiguelongue A, Chagnes A, Provost E, Fürst W, Cote G. Modelling of uranium(VI) extraction by D2EHPA/TOPO from phosphoric acid within a wide range of concentrations. *Hydrometallurgy*. 2015.
15. Abdel-Magied A.F, Amin M.I. Uranium (VI) extraction from concentrated Egyptian wet-process phosphoric acid using a synergistic organophosphorous solvent mixture. *Int J Ind Chem*. 2016;7:21-28.

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

قدوسی نژاد، داود، زارع توکلی، حسن، روشنی، رضا، کیارشی، امیرحسین. (۱۴۰۴)، استخراج اورانیم و تولید کیک زرد از اسید فسفریک با استفاده از حلال های D2EHPA و TRPO. مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته ای، ۱۱۲ (۲)، ۸۹-۹۷. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1548.2010>. Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1661.html

