



بازیابی اورانیم از جاذب NaF با استفاده از رزین‌های تبادل یون

نصرت محمدنژاد*، حمید رشیدی‌نسب، رسول سیاری، محمدرضا رضوانیان‌زاده
شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۹۵۷-۸۱۴۶۵، اصفهان-ایران

چکیده: از قرص‌های NaF برای جذب UF_6 در غلظت‌های پایین استفاده می‌شود. در این مقاله یک روش شیمیایی تر برای بازیابی اورانیم از قرص‌های NaF پیشنهاد شده است. در این روش اورانیم موجود در قرص محلول سدیم کربنات حل و به صورت $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ بر روی رزین آمبرلیت-۱۱۰ جذب می‌شود. سپس با استفاده از محلول نیترات سدیم، ترکیب $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ از رزین جدا شسته شده و اورانیم موجود در محلول حاصل از آن می‌تواند مجدداً در فرایند تولید UF_6 مورد استفاده قرار گیرد. این روش از راندمان و سهولت قابل توجهی برخوردار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بازیابی اورانیم، هگزا فلورید اورانیم (UF_6)، سدیم فلورید (NaF)، رزین آمبرلیت-۱۱۰، رزین‌های تبادل یونی

Recovery of Uranium from NaF Sorbent using Ion Exchange Resins

N. Mohammad Nezhad*, H. Rashidi Nasab, R. Saiary, M.R. Rezvani Zadeh
Nuclear Reactors Fuel Co, AEOL, P.O. Box: 81465-1957, Esfahan-Iran

Abstract: NaF disks are used for the adsorption of UF_6 in low concentration. In this paper a wet chemical method is presented for recovery of uranium from NaF disks. In this method the adsorbed uranium on the disks is dissolved in sodium carbonate solution and converted to $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ and this complex is adsorbed on the ionic exchange resin amberlit-110. By using sodium nitrate solution, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ is desorbed from resin. The uranium on the resulting solution can be used in production process of UF_6 . The proposed method introduced in this paper shown to have high efficiency and convenient operational procedure.

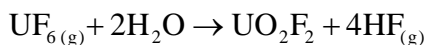
Keywords: Uranium Recovery, Uranium Hexa Fluoride (UF_6), Sodium Fluoride (NaF), Amberlit-110 Resin, Ion Exchange Resins

*email: nosratm@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۲/۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۹/۱۰/۲۳

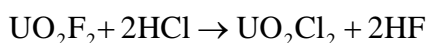


روش دیگر برای جلوگیری از بخار شدن UF_6 که در این مقاله نیز به کار گرفته شده است واکنش دادن UF_6 با آب و تبدیل آن به UO_2F_2 بر طبق واکنش زیر می‌باشد. هیدروژن فلورید تولید شده در اضافی آب حل می‌شود.



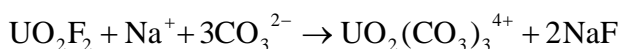
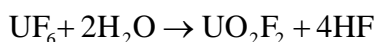
برای بازیابی اورانیم از قرص‌های NaF چند روش پیشنهاد شده است. در یکی از این روش‌ها [۶ و ۷] بعد از تبدیل $UF_6(g)$ به $UF_4(s)$ قرص حرارت داده می‌شود تا ذوب گردد، آن‌گاه مخلوط نمک مذاب حاصل، الکترولیز شده و اورانیم به صورت اورانیم فلزی بر روی کاتد گرافیتی نشاند می‌شود. از آن‌جا که این فرایند نیاز به حرارت و جریان الکتریکی زیاد دارد و فرایند الکترولیز باید دور از اکسیژن انجام شود، انجام آن در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه نیست.

در روشی دیگر اورانیم موجود در قرص بعد از تبدیل آن به UO_2F_2 از طریق واکنش با کلریدریک اسید به UO_2Cl_2 می‌شود [۲]



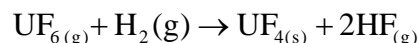
انجام این واکنش چون نیاز به اسید غلیظ دارد و در آن مقدار زیادی HF تولید می‌شود، با مشکلات زیست محیطی همراه است.

در روش مورد بحث این مقاله، اورانیم بعد از تبدیل شدن به UO_2F_2 در حضور آب بر طبق واکنش زیر، با محلول کربنات سدیم (Na_2CO_3) واکنش داده و کمپلکس محلول $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ تولید می‌کند. این کمپلکس به خوبی بر روی رزین آمبرلیت-۱۱۰ جذب شده و به صورت محلول از جاذب جدا می‌شود.



از جاذب‌های مختلفی چون سدیم فلورید و منیزیم فلورید و یا آلومینای فعال شده به عنوان بستر تبادل گر جامد برای جذب گازهای پرتوزا مانند هگزافلورید اورانیم (UF_6) و گاز سمی فلئورین (F_2) و یا غیره استفاده می‌شود. این روش در تأسیسات فرآوری اورانیم و کارخانه‌های مشابه می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۱]. گازهای هگزافلورید اورانیم از طریق جذب شیمیایی با جاذب NaF به عنوان بستر تبادل گر زدوده و پاک می‌شوند. هنگامی که قرص‌های NaF در معرض گاز هگزافلورید اورانیم قرار می‌گیرند، بازده جذب NaF به مرور زمان کاهش می‌یابد. لذا اورانیم جذب شده بر روی NaF باید جداسازی شده و NaF دوباره در فرایند فرآوری اورانیم مورد استفاده قرار گیرد. قرص‌های NaF می‌توانند مجدداً در فرایندهایی مانند فرایند عملیات تر، فرایند جذب فلوریدهای فرار و غیره مورد استفاده قرار گیرند. روش‌های کاربردی امکان‌پذیر برای این فرایندهای جداسازی در بیش‌تر مقالات مطرح شده‌اند [۲ و ۳]. تکنیک ذوب نمک NaF و جداسازی آن با الکترولیز در یکی از روش‌های جداسازی اورانیم بحث شده است [۴ و ۵].

UF_6 ماده فرار اصلی قرص NaF می‌باشد که برای محیط زیست خطر آفرین است. بنابراین باید از آزاد شدن ترکیبات گازی اورانیم در محیط زیست جلوگیری شود. این عمل به طرق مختلف امکان‌پذیر است. یکی از راه‌های جلوگیری از بخار شدن ترکیبات اورانیم، تبدیل آن به ترکیب غیر فرار مانند UF_4 می‌باشد. این عمل در فشار بخار $650 Pa$ و نقطه‌ی ذوب $NaF (1309 K)$ امکان‌پذیر می‌باشد. در این روش از مخلوط گاز هیدروژن (H_2) همراه با گاز آرگون (Ar) به عنوان گاز حامل بی‌اثر (Ar/H_2) در دمای $773 K$ به عنوان پیشینه دمای کاهش برای کاهیده شدن UF_6 به UF_4 بر طبق واکنش زیر استفاده می‌شود



در این واکنش، UF_4 با قرص NaF، شکل‌های غیر فرار سدیم اورانیم فلورید مانند $NaF \cdot UF_4 (NaUF_5)$ ، $2NaF \cdot UF_4 (Na_2UF_6)$ ، $3NaF \cdot UF_4 (Na_3UF_7)$ و غیره تولید می‌کند.



میلی‌لیتری پس از افزودن ۵۰ میلی‌لیتر محلول کربنات سدیم ۵ درصد به آن و به مدت ۳۰ دقیقه به خوبی هم‌زده شد. محلول حاصل صاف شده و به بشر دیگری که حاوی ۱ گرم رزین آمبرلیت-۱۱۰ بود افزوده شد و به محلول اجازه داده شد به مدت ۹ ساعت به آرامی هم بخورد. بعد از جذب اورانیم بر روی رزین، رزین از محلول جدا شده و با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شده و به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل گردید. آن‌گاه به آن ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱۷۰ گرم برلیتر نیترات سدیم افزوده شد و پس از ۹ ساعت هم‌زدن، غلظت اورانیم به روش وانادومتری اندازه‌گیری شد [۹].

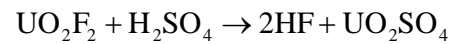
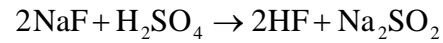
۳- بحث و بررسی نتایج

شناخت خصوصیات ترکیبات اورانیم جذب شده توسط NaF، قبل از آزمایش جداسازی اورانیم از قرص NaF، به منظور بازیابی هر چه بهتر اورانیم ضروری و مهم است. بنابراین ترکیبات NaF مصرفی باید از طریق پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شوند. از پراکندگی پرتو ایکس وجود ترکیبات شامل Na_2UF_6 ، NaUF_6 ، NaF و Na_2UF_8 تأیید شده است. اما ترکیب اورانیل فلورید (UO_2F_2) زمانی تشکیل می‌شود که UF_6 با رطوبت واکنش دهد. ترکیب غیرفرار (Na_2UF_8) $\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$ زمانی تشکیل می‌شود که گاز UF_6 به وسیله NaF جذب شود [۳، ۴ و ۵].

۳-۱ بررسی اثر حجم محلول سدیم کربنات بر انحلال اورانیم هگزا فلورید

شکل ۱ میزان انحلال اورانیم موجود در ۵ گرم قرص در مقادیر مختلف محلول سدیم کربنات ۵ درصد را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱ مقدار ۵۰ سی‌سی از محلول به عنوان مقدار بهینه از نظر میزان انحلال و غلظت بالای اورانیم حل شده انتخاب شد. از آن‌جا که انحلال‌پذیری سدیم فلورید (NaF) در آب، ۲۱ گرم برلیتر می‌باشد لذا مقداری از سدیم فلورید نامحلول باقی می‌ماند که باید از طریق صاف کردن از محلول جدا شود. طبق بررسی‌های انجام شده مشخص شد که میزان انحلال اورانیم در محلول ۱۰۰ درصد نمی‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد سدیم فلورید نامحلول مقداری از اورانیم موجود را جذب کرده و مانع انحلال کامل اورانیم می‌شود.

مزیت این روش نسبت به انحلال در محلول‌های اسیدی قوی مانند سولفوریک اسید (و رسوب دادن اورانیم به شکل ADU بعد از افزودن آمونیاک) این است که در روش مورد بحث گاز هیدروژن فلورید تولید نمی‌شود، در صورتی که در انحلال اسیدی این گاز تولید می‌شود



لازم به ذکر است که از روش جداسازی اورانیم به شکل کربنات با استفاده از رزین آمبرلیت در حال حاضر در شرکت تأسیسات فرآوری اورانیم استفاده می‌شود و نیاز به هزینه‌گذاری مجدد ندارد.

در مرحله‌ی بعدی رزین حاوی اورانیم در محلول نیترات سدیم غلیظ قرار می‌گیرد و اورانیم با تعویض آنیون نیترات (NO_3^-) با آنیون $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ از رزین جدا می‌شود. چون در این روش تبدیل UF_6 به UO_2F_2 با محلول قلیایی کربنات سدیم انجام می‌شود گاز $\text{HF}(\text{g})$ تولید نمی‌شود. هم‌چنین بازیابی اورانیم با راندمان بالاتری نسبت به روش‌های دیگر امکان‌پذیر می‌باشد. در روش مورد بحث این مقاله تمام آزمایش‌های جذب و واجذب اورانیم به صورت توده‌ای انجام شده است. محلول‌های مورد استفاده برای جذب و واجذب اورانیم مطابق دستورالعمل ارائه شده توسط شرکت سازنده‌ی رزین تهیه و به کار برده شده‌اند.

۲- روش کار

برای انجام تحقیق از قرص‌های NaF به کار رفته برای جذب گاز هگزا فلورید اورانیم به منظور جلوگیری از پخش آن در فضای کارخانه، استفاده شد. به منظور تثبیت گاز هگزا فلورید اورانیم موجود در قرص‌های NaF، مقدار ۲۰ سی‌سی از محلول ۵ درصد سدیم کربنات به ۱۰۰ گرم قرص NaF اضافه گردید به نحوی که قرص‌ها کاملاً خیس شدند. سپس در یک بوته چینی خرد و ساییده شد به طوری که خمیر کاملاً یکنواختی به دست آمد. خمیر به دست آمده به مدت ۱ ساعت در آون در دمای 110°C خشک، و درصد اورانیم موجود در آن ثابت شد. میزان اورانیم موجود در قرص‌ها از طریق تیتراسیون وانادومتری، برابر ۰٫۸۵٪ به دست آمد [۸]. مقدار ۵ گرم از این خمیر در یک بشر ۱۰۰

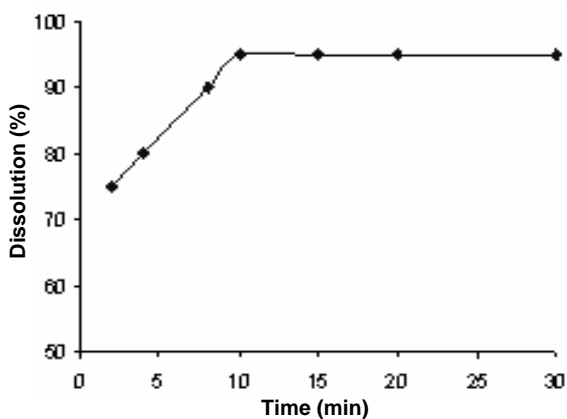


تبادل برقرار می‌شود. لذا زمان ۹ ساعت به عنوان زمان بهینه برای جذب اورانیم انتخاب شد.

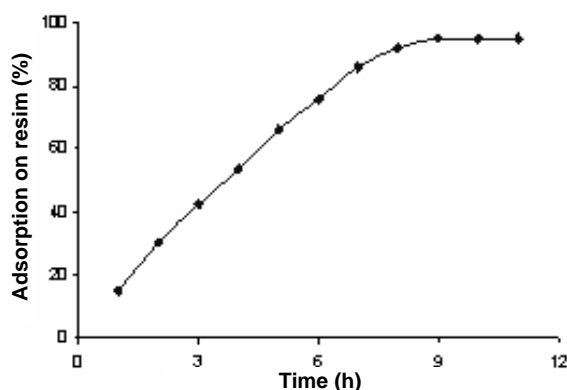
۳-۴ بررسی اثر زمان بر میزان واجذب اورانیم از رزین

برای واجذب اورانیم از رزین باردار از محلول ۱۷۰ گرم بر لیتر نیترات سدیم استفاده شد. با افزودن مقدار ۲۰ میلی لیتر محلول سدیم نیترات به ۱ گرم از رزین باردار با اورانیم میزان واجذب اورانیم در طی زمان‌های مختلف اندازه گیری شد. نتایج حاصل از واجذب اورانیم در شکل ۴ نشان داده شده است.

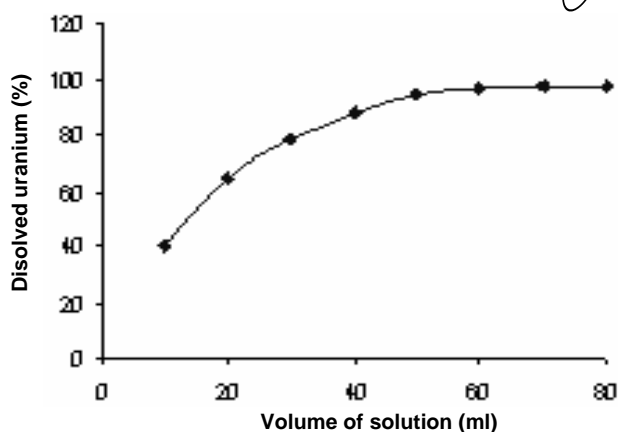
همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود بعد از گذشت حدود ۱۵ ساعت اورانیم تقریباً به طور کامل از رزین جدا شسته شده و به محلول انتقال می‌یابد. لذا زمان ۱۵ ساعت به عنوان زمان بهینه برای واجذب اورانیم انتخاب شد.



شکل ۲- اثر پارامتر زمان بر میزان انحلال اورانیم در محلول سدیم کربنات.



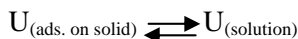
شکل ۳- اثر زمان بر میزان جذب اورانیم حل شده در محلول سدیم کربنات بر روی رزین آمبرلیت-۱۱۰ نیترا ته شده.



شکل ۱- میزان انحلال اورانیم موجود در ۵ گرم قرص در مقادیر مختلف محلول سدیم کربنات (۵٪).

۳-۲ بررسی اثر زمان بر میزان انحلال اورانیم هنگام فلورید در محلول سدیم کربنات

شکل ۲ اثر پارامتر زمان بر میزان انحلال اورانیم موجود در ۵ گرم قرص را در ۵۰ سی سی محلول سدیم کربنات مورد بررسی قرار می‌دهد. همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود بعد از گذشت ۱۰ دقیقه میزان انحلال اورانیم به بیشینه مقدار خود رسیده و بین فاز جامد NaF و محلول تعادل برقرار می‌شود



از نتایج به دست آمده و از شکل ۲ مشخص شد که زمان ۱۰ دقیقه زمان بهینه برای انحلال اورانیم در محلول سدیم کربنات می‌باشد. لذا در آزمایش‌های بعدی، زمان انحلال ۱۰ دقیقه انتخاب گردید.

۳-۳ بررسی اثر زمان بر میزان جذب اورانیم در رزین

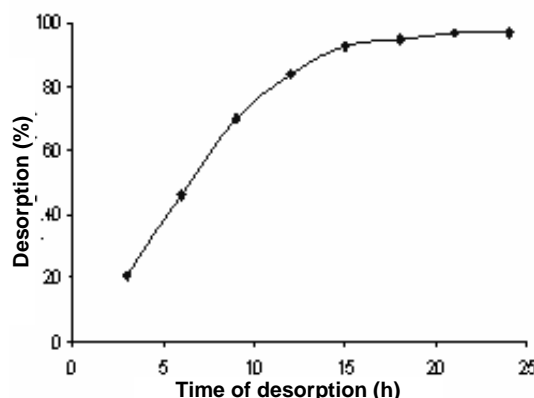
پس از انحلال ۵ گرم از قرص‌های NaF در ۵۰ میلی لیتر از محلول سدیم کربنات ۵٪ به محلول حاوی اورانیم ۱ گرم رزین آمبرلیت افزوده شده و میزان جذب اورانیم در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۳ نموده شده‌اند.

همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود بعد از حدود ۸ تا ۹ ساعت میزان اورانیم جذب شده بر روی رزین تقریباً ثابت شده و بین اورانیم موجود در محلول و اورانیم جذب شده بر روی رزین



References:

1. I. Amamoto, T. Terai, "Behavior of impurities in recycled uranium at uranium conversion process," J. Nucl. Sci. Techno, Suppl. 3 (2002).
2. Y. Yaita, I. Amamoto, "Wet process using hydrochloric acid for treatment of uranium waste," Proceedings of 2003 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, Shizuoka, Japan, Sep 24-26 (2003).
3. M. Takai, I. Amamoto, "Study on fluorination processing method for spent uranium absorbent," Proceedings of 2001 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, Sapporo, Japan, Sep 9-21 (2001).
4. R. Fujita, I. Amamoto, "Study on U recovery process for chemical trap materials by preprocess, Proceedings of 2000 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan," Aomori, Japan, Sep 15-17, 593 [in Japanese] (2001).
5. R. Fujita, I. Amamoto, "Study on U recovery process for chemical trap materials by preprocess, Proceedings of 2000 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan," Aomori, Japan, Sep 9-21, 774 [in Japanese] (2001).
6. J.J. Katz, E. Rabin Witch, "The chemistry of uranium," Dover, New York, 377-379 (1951).
7. M.H. Rand, O. Kubaschewski, "The thermo chemical Properties of uranium compounds, oliver & boyd," London, 13-15 (1963).
8. C.J. Rodden, "Current procedures for analysis of UO_2 , U_3O_8 , UF_4 and UF_6 TID-7003," (1956).
9. Radiochemistry Society, Lanthanides & Actinides: Uranium Chemistry (2003).



شکل ۴- میزان واجذب اورانیم از رزین، بر حسب زمان.

۴- نتیجه گیری

در بررسی انجام شده، از رزین تبادل یونی آمبرلیت-۱۱۰ برای جداسازی اورانیم موجود در قرص‌های NaF استفاده شد. روش بررسی شده در این مقاله دارای مزایایی نسبت به روش‌های دیگر است و با توجه به مزایای زیر این روش می‌تواند برای بازیابی اورانیم موجود در قرص‌های NaF در تأسیسات فرآوری اورانیم مورد استفاده قرار گیرد.

- در مرحله‌ی بازیابی UF_6 از قرص‌های NaF گاز HF تولید نمی‌شود. از این رو آلودگی زیست محیطی وجود ندارد.
- اورانیم با راندمان بالا (۹۵٪) بازیابی می‌شود. اورانیم بازیابی شده شرایط لازم برای استفاده‌ی مجدد در فرایند تولید UF_6 را دارد. طبق آزمایش‌های انجام شده این روش نسبت به سایر روش‌های رسوبی از کارآیی بالایی برخوردار است.
- از لحاظ اقتصادی و به لحاظ عدم استفاده از مواد شیمیایی، تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت، این روش نسبت به دیگر روش‌ها مقرون به صرفه است زیرا از روش جداسازی اورانیم به وسیله‌ی رزین آمبرلیت-۱۱۰ در حال حاضر در شرکت تأسیسات فرآوری اورانیم استفاده می‌شود و نیاز به هزینه‌گذاری مجدد ندارد.