



بررسی کاهش مولیبدن موجود در محلول فروشویی اورانیم با استفاده از زغال فعال در کارخانه بندرعباس

احمد غدیری^{*}، ناصر نوذری، شیوا مقتدری

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

چکیده: برای بررسی امکان کاهش مقادیر مولیبدن موجود در محلول فروشویی اورانیم تا حد استاندارد، آزمایش‌های جذب با استفاده از چند نوع زغال فعال انجام شد. با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر جذب مولیبدن توسط زغال فعال، ۸۳/۵۹ درصد مولیبدن موجود در محلول فروشویی با زغال فعال نوع Norit PK 0.25-1 جذب شد. از آن جایی که شرایط مطلوب در آزمایش جذب مولیبدن، کم‌ترین میزان جذب اورانیم می‌باشد، با انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی مقدماتی، میزان جذب اورانیم توسط زغال فعال به ۲/۷۴٪ کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: زغال فعال، مولیبدن، محلول فروشویی، اورانیم

Investigation of Molybdenum Content Reduction in Uranium Leach Liquor by Using Activated Charcoal in Bandar Abbas Plant

A. Ghadiri*, N. Nozari, Sh. Moghtaderi

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

Abstract: In this work, the possibilities of molybdenum content reduction in uranium leach liquor was investigated by adsorption techniques. Several activated charcoals were used as adsorbents. Under the optimized condition, 83.59% of molybdenum was adsorbed with “Norit PK 0.25-1” activated charcoal. Since the low uranium adsorption is the aim of this work, by performing the optimization conditions, the uranium adsorption with activated charcoal was determined to be 2.74%.

Keywords: Activated Charcoal, Molybdenum, Leach Liquor, Uranium

*email: amghadiri@aeoi.org.ir



۱- مقدمه

از زغال فعال ابتدا برای بازیابی طلا از طریق فرایند کلردار کردن استفاده شد. هم‌زمان با جای‌گزینی فرایند کلردار کردن با سیانیدزنی، زغال فعال برای فرایند جدید مورد استفاده قرار گرفت. معمولاً زغال فعال برای جذب آنیون‌ها مطلوب است و برای کاتیون‌ها مناسب نمی‌باشد [۱]. برای افزایش ظرفیت جذب، گاهی این ماده با محلول‌های اسیدی آماده‌سازی می‌شود تا خاصیت تبادل یونی آن بهبود یابد. زغال‌های سولفوناته شده و یا زغال‌های اکسیده شده با نیتریک اسید، به صورت محصول تجاری و به عنوان مبادله کننده کاتیونی در دسترس می‌باشند [۱]. امروزه زغال فعال جای‌گاه مهمی در صنعت هیدرومتالورژی دارد؛ جداسازی و بازیابی طلا (Au)، نقره (Ag)، مولیبدن (Mo)، مس (Cu)، رنیم (Rh)، اورانیم (U) و برخی کمپلکس‌های آنیونی فلزی، از جمله موارد کاربرد زغال فعال در صنعت هیدرومتالورژی می‌باشد.

در صنعت تولید سوخت هسته‌ای، تهیه اکسید اورانیم (U_2O_8) با شرایط استاندارد، امری مهم تلقی می‌گردد. وجود ترکیبات و ناخالصی‌های بالاتر از حد مجاز در محصول کیک زرد، عملاً ادامه‌ی فرایند تولید سوخت هسته‌ای را با مشکلاتی روبه‌رو می‌سازد. در برخی موارد، وجود برخی ناخالصی‌ها، به غیرقابل استفاده شدن این محصول در فرایند تولید سوخت هسته‌ای منجر می‌گردد. بی‌تردید کاهش این ترکیبات در محصول کیک زرد امری لازم و ضروری است. یکی از این ناخالصی‌ها، عنصر مزاحم مولیبدن می‌باشد. یکی از مشکلات اصلی این ماده در فرایند تولید سوخت هسته‌ای، نامتعادل ساختن سانتریفیوژها در حین تزریق گاز UF_6 به آن‌ها می‌باشد. براساس استاندارد ASTM C 967-02a حد مجاز این عنصر، ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی اورانیم کیک زرد می‌باشد.

براساس بررسی‌های صورت گرفته، یکی از معضلات موجود در برخی کارخانه‌های تولید اکسید اورانیم جهان، وجود عنصر مولیبدن در محصول کیک زرد تولید شده می‌باشد. بدین منظور روش‌های متعددی برای حذف مولیبدن از فرایند تولید کیک زرد ارایه شده است که در گزارش‌ها و مقالات متعددی به چاپ رسیده‌اند. روش استخراج با حلال [۲، ۳ و ۴]، تبادل یونی [۵ و ۶]، روش‌های شیمیایی نظیر تغییر pH، رسوب‌گیری و یا به کارگیری روش‌های خاص تهی‌سازی^(۱) فاز آلی باردار [۷ تا ۱۱]، برخی از روش‌های به کار گرفته شده می‌باشند. یکی از این

روش‌های مهم و اساسی برای حذف مولیبدن از فرایند تولید کیک زرد، استفاده از زغال فعال است [۱۲ تا ۱۶]. هولیس و دیکسون [۱۲] با استفاده از زغال فعال، مولیبدن را از محلول فروشویی^(۲) اورانیم جداسازی نمودند. آن‌ها آزمایش‌های جذب را به صورت ناپیوسته^(۳) و ستونی انجام دادند. نتایج آن‌ها حاکی از امکان جداسازی مولیبدن از محلول‌های فروشویی با استفاده از زغال فعال بود. هم‌چنین این روش نشان داد که امکان استفاده‌ی مجدد از زغال فعال، پس از شستشوی^(۴) آن وجود دارد که نشان‌دهنده اقتصادی بودن این روش می‌باشد. آزمایش‌های ستونی در ستون‌هایی به قطر ۱/۲۷ سانتی‌متر و با ۲۵ میلی‌لیتر زغال فعال انجام شدند. آزمایش‌ها بر روی محلول فروشویی با عیار اورانیم و مولیبدن، به ترتیب، برابر با ۶۲۰۰ و $10^{-1} \text{ mg I}^{-1}$ انجام شدند. از آن جایی که بیشینه‌ی عیار مولیبدن در محلول خروجی^(۵) از ستون، $10^{-1} \text{ mg I}^{-1}$ در نظر گرفته شد، توانستند با ۱۳۵ برابر حجم بستر^(۶) زغال فعال، ۹۳/۳٪ از مولیبدن موجود در محلول فروشویی را جداسازی نمایند. در ادامه با استفاده از محلول ۶٪ سدیم هیدروکسید و یک بار شستشوی اسیدی، حدود ۹۵٪ مولیبدن با ۵ برابر حجم بستر از زغال فعال بازیابی گردید. در نهایت با افزودن ۲ برابر نسبت استوکیومتری کلسیم کلرید ($CaCl_2$)، مولیبدن به صورت ترکیب کلسیم مولیبدات رسوب گذاری شد.

لافتی و همکارانش [۱۳]، روشی را برای شستشو و بازیابی انتخابی مولیبدن از زغال فعال ارایه نمودند. آن‌ها استفاده از یک محلول بازی غیر کربناتی در pH بالاتر از ۶ را پیشنهاد نمودند، که منجر به تهیه‌ی محلول بارداری با عیار کمینه‌ی 15 g I^{-1} مولیبدن و U_2O_8 کم‌تر از ۵۰۰ ppm گردید. محلول بازی مورد استفاده می‌تواند یک محلول آمونیاکی یا محلولی از هیدروکسید یک فلز قلیایی مثل سدیم باشد. آن‌ها در روش دیگری، مولیبدن را به طور انتخابی از زغال فعال بازیابی نمودند. آن‌ها ابتدا اورانیم را توسط یک محلول اسیدی نظیر H_2SO_4 در pH کم‌تر از ۵/۵ (ترجیحاً ۳/۵-۳) از زغال فعال خارج نمودند سپس مشابه روش بالا، مولیبدن را از زغال فعال بازیابی کردند. در نهایت محلول بارداری با عیار کمینه‌ی 15 g I^{-1} مولیبدن و U_2O_8 کم‌تر از ۵۰۰ ppm به دست آمد.

مریت [۱۴] نیز برای شستشوی زغال فعال باردار شده با مولیبدن، محلول ۴٪ سود (NaOH) را پیشنهاد نمود. در مرحله‌ی اول، ۵ مرتبه محلول NaOH به مدار شستشو برگردانده شد. با



۳- نتایج و بحث ۳-۱ تعیین نوع زغال فعال

برای تعیین زغال فعال مناسب برای جذب مولیبدن، ۵ نوع زغال فعال مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۲ مشخصات زغال‌های فعال استفاده شده را نشان می‌دهد.

با انجام آزمایش‌ها تحت شرایط جدول ۳، مناسب‌ترین زغال فعال براساس میزان جذب مولیبدن و اورانیم تعیین گردید. شکل ۱ نتایج این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که بیش‌ترین درصد جذب مولیبدن، مربوط به زغال فعال Norit PK 0.25-1 می‌باشد. البته در انتخاب نوع زغال فعال باید به مقادیر اورانیم جذب شده توسط زغال فعال نیز توجه ویژه داشت، زیرا کمینه بودن میزان هدرروی اورانیم، یکی از عوامل مهم در انتخاب زغال فعال خواهد بود. بر همین اساس ملاحظه می‌گردد که درصد جذب اورانیم توسط Norit PK 0.25-1، کم‌ترین مقدار خود را دارد. بر این اساس Norit PK 0.25-1 به عنوان مناسب‌ترین زغال فعال انتخاب گردید.

جدول ۲- مشخصات زغال‌های فعال استفاده شده.

کشور سازنده	دانه بندی	زغال فعال
هلند	ریز	Norit PK 0.25-1
هلند	متوسط	Norit GAC 830 W
هلند	درشت	Norit PK 1-3
هلند	سوزنی شکل	Norit ROW 0.85
چین	ریز	Chinese Active carbon

جدول ۳- شرایط اولیه‌ی آزمایش‌های تعیین زغال فعال مناسب.

حجم محلول	۱۰۰ ml
pH	۷٫۱
دما	۴۰ °C
زمان	۳ h
غلظت زغال فعال	۱۰ g l ⁻¹

این روش ۹۹/۹٪ مولیبدن با غلظت پیشینه‌ی 18 g l^{-1} بازیابی شد. در ادامه مولیبدن به صورت ترکیب مولیبدات کلسیم از محلول سود رسوب گذاری شد. برای این کار pH محلول توسط HCl به ۶ تا ۱۰ رسانده شد. سپس با اضافه کردن ۱۰۰ تا ۱۴۰٪ نسبت استوکیومتری CaCl_2 ، مولیبدن رسوب داده شد. برای استفاده‌ی مجدد از زغال فعال، این آخری در نهایت با محلول آمونیم هیدروکسید رقیق شستشو داده شد.

یکی از مشکلات فرایند جذب مولیبدن توسط زغال فعال در فرایند تولید اکسید اورانیم، جذب مورد اخیر در برخی شرایط خاص می‌باشد. با بررسی مقالات و گزارش‌های موجود مشخص گردید که در پاره‌ای از موارد برای جداسازی و جذب انتخابی اورانیم از زغال فعال استفاده می‌شود [۱۵ و ۱۶]. در این مقالات بیش‌ترین جذب اورانیم در محدوده‌ی pH ۴ تا ۵ گزارش شده است و در خارج از این محدوده، درصد جذب اورانیم به شدت کاهش یافته است. لذا در فرایند جذب مولیبدن توسط زغال فعال، محدوده‌ی pH باید به طور دقیقی کنترل گردد تا جذب اورانیم توسط زغال فعال کمینه شود.

۲- روش کار

در این بررسی، تلاش شد مقدار مولیبدن موجود در محلول فروشویی، تا حد امکان کاهش یابد. برای این کار از زغال فعال استفاده شد. آزمایش‌ها با استفاده از چند نوع زغال فعال انجام شد که طی این آزمایش‌ها، نوع زغال فعال، مقدار مصرفی آن، زمان و درجه‌ی حرارت جذب بهینه‌سازی شد. برای این منظور ابتدا محلول فروشویی مورد آزمایش از کاغذ صافی عبور داده شد، سپس آزمایش‌های جذب با ۱۰۰ ml محلول صاف شده و مقادیر مختلف زغال فعال، تحت شرایط متغیر دما و زمان انجام گردید. لازم به ذکر است که آزمایش‌های جذب با زغال فعال به صورت هم‌زنی و در داخل حمام آب انجام گرفتند. برای تعیین مقدار مولیبدن در محلول آبی از دستگاه تجزیه‌ی جذب اتمی مدل پرکین المر-۵۵۰۰ و برای اندازه‌یابی اورانیم از دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) مدل پرکین المر-DV-۲۰۰۰ استفاده شد. جدول ۱، عیار متوسط مولیبدن و اورانیم در محلول فروشویی در قبل از جذب را نشان می‌دهد.

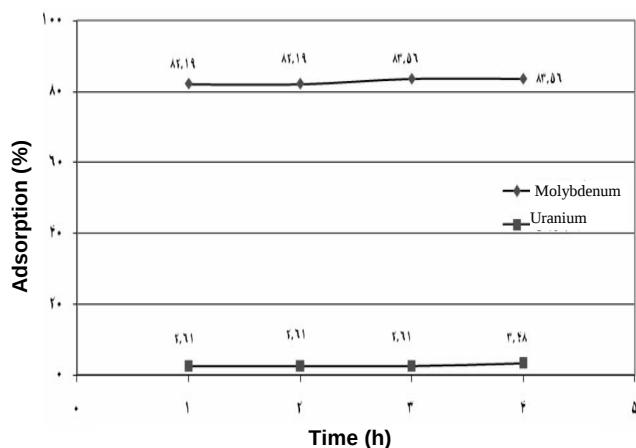
جدول ۱- تجزیه‌ی عنصری محلول فروشویی.

Mo (mg l ⁻¹)	U (mg l ⁻¹)
۶۶	۵۶۴



جدول ۴- شرایط آزمایش‌های بهینه‌سازی زمان جذب.

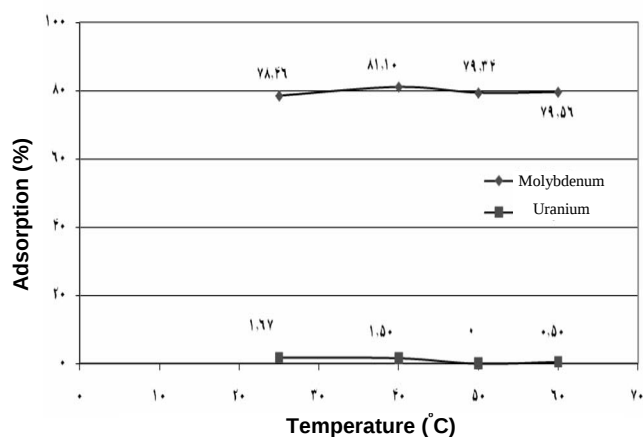
۱۰۰ ml	حجم محلول
10 g l^{-1}	غلظت زغال فعال
۷٫۱	pH
40°C	دما



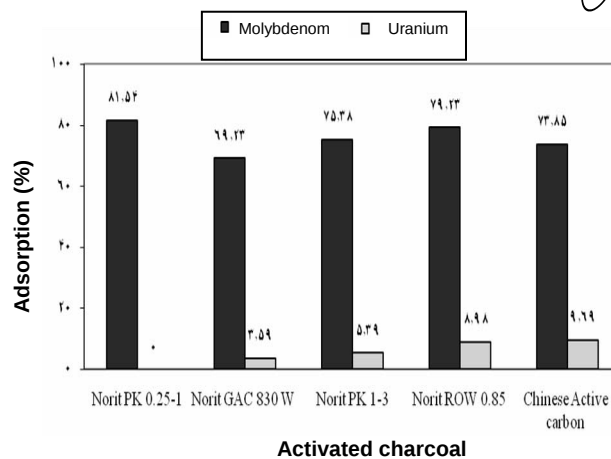
شکل ۲- درصد جذب مولیبدن و اورانیم در زمان‌های مختلف.

جدول ۵- شرایط آزمایش‌های بهینه‌سازی دمای جذب.

۱۰۰ ml	حجم محلول
10 g l^{-1}	غلظت زغال فعال
۷٫۱	pH
۱ h	زمان



شکل ۳- نمودار تغییرات درصد جذب مولیبدن و اورانیم با دما.



شکل ۱- درصد جذب مولیبدن و اورانیم توسط زغال‌های فعال مختلف.

۲-۳ بهینه‌سازی زمان جذب

آزمایش‌های بهینه‌سازی زمان جذب، بر روی زغال فعال Norit PK 0.25-1 و در گستره‌ی ۱ تا ۴ ساعت انجام شدند. شرایط آزمایش‌های جذب، برای تعیین زمان بهینه‌ی جذب در جدول ۴ ارایه شده است. شکل ۲، نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی زمان جذب را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج شکل ۲ مشاهده می‌شود که افزایش زمان تأثیر چندانی در درصد جذب مولیبدن ندارد. این، نشان‌دهنده‌ی سینتیک بالای جذب مولیبدن توسط Norit PK 0.25-1 می‌باشد. لذا زمان جذب مناسب برای زغال فعال Norit PK 0.25-1، ۱ ساعت تعیین گردید.

۳-۳ بهینه‌سازی دمای جذب

آزمایش‌های بهینه‌سازی در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شدند. شرایط این آزمایش‌ها در جدول ۵ و نتایج حاصل از آن‌ها در شکل ۳ داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزایش دما تأثیر چندانی بر فرایند جذب مولیبدن از محلول فروشویی ندارد. لذا، با توجه به مشکلات افزایش دما و هزینه‌ی بالای آن در صنعت، دمای مناسب برای انجام آزمایش‌های جذب همان دمای محیط انتخاب شد.

۴-۳ تعیین مقدار بهینه‌ی زغال فعال

آزمایش‌های بهینه‌سازی مقدار زغال فعال، در محدوده‌ی غلظت ۵ تا 30 g l^{-1} انجام شدند. شرایط آزمایش‌های جذب در جدول ۶ و نتایج حاصل از آن‌ها در شکل ۴ داده شده‌اند.



تشکر و قدردانی

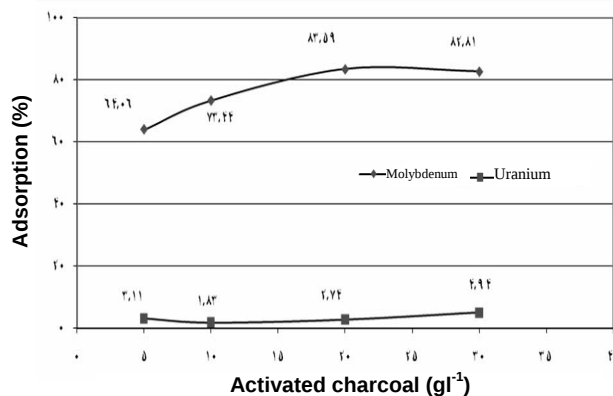
بدین وسیله از جناب آقای دکتر معمار، که با حسن نظر و راهنمایی‌های ارزنده‌شان ما را در تهیه این مقاله یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌گردد. از جناب آقای مهندس قدوسی‌نژاد، که با حمایت‌های خود مساعدت لازم در پیشبرد این پروژه را مبدول نمودند سپاس‌گزاری می‌شود. از جناب آقای مهندس تحویل‌داری و همکاران محترم گروه آنالیز به جهت تجزیه‌ی نمونه‌ها قدردانی می‌گردد.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Stripping
- ۲- Leach Liquor
- ۳- Batch Wise Test
- ۴- Elution
- ۵- Effluent
- ۶- Bed Volume

جدول ۶- شرایط آزمایش‌های بهینه‌سازی مقدار زغال فعال.

حجم محلول	۱۰۰ ml
pH	۱/۱
دما	۴۰ °C
زمان	۳ h



شکل ۴- نمودار تغییرات درصد جذب مولیبدن و اورانیم به صورت تابعی از مقدار زغال فعال.

با توجه به نتایج به دست آمده در این قسمت، مقدار مناسب برای زغال فعال 20 g l^{-1} تعیین گردید.

۴- نتیجه‌گیری

به منظور انتخاب زغال فعال مناسب برای جذب مولیبدن از محلول فروشویی اورانیم، ۵ نوع زغال فعال مختلف تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان مورد بررسی قرار گرفت که در نهایت زغال فعال Norit PK 0.25-1 به عنوان گزینه‌ی مناسب انتخاب گردید. با انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی، زمان و دمای مناسب برای جذب مولیبدن، به ترتیب ۱ ساعت و دمای محیط انتخاب شد. با وجود افزایش اندک در درصد جذب مولیبدن در دمای 40°C ، تصمیم گرفته شد با توجه به هزینه‌ی بالای به کارگیری دمای بالا در فرایند جذب، آزمایش‌های جذب در دمای محیط انجام شوند. با انجام آزمایش‌های جذب برای تعیین مقدار بهینه‌ی زغال فعال مقدار 20 g l^{-1} ، به عنوان مقدار بهینه‌ی زغال فعال Norit PK 0.25-1 انتخاب شد. درصد جذب مولیبدن و اورانیم تحت این شرایط به ترتیب 82.59% و 2.22% تعیین گردید.



References:

1. F. Habashi, "A textbook of hydrometallurgy, metallurgie extractive quebe publication, canada," ISBN: 2-980-3247-0-1, 355-374 (1993).
2. A. Floreancing, J.P. Cuer, "Separation of uranium and molybdenum using a solvent," United States Patent, Patent Number: 4363788 (1982).
3. E.K. Lam, M.G. Neven, R.A. Steane, K.F. Ko, "Removal of molybdenum from uranium-bearing solutions," United States Patent, Patent Number: 5229086 (1993).
4. C. Brassier-Lecarme, P. Baron, J.L. Chevalier, C. Madic, "Acidic organophosphorus solvent extraction process for the purification of molybdenum in tailings from uranium ore treatment," Hydrometallurgy, Vol. 47, 57-67 (1997).
5. R.J. Jan, A.H. Montgomery, "Process for the separation and recovery of molybdenum and uranium from leach solution using ion exchange," United States Patent, Patent Number: 4375452 (1983).
6. D. Hietkamp, K. Wagener, "Method for the recovery of uranium dissolved in sea water," United States Patent, Patent Number: 4277345 (1981).
7. G.H. Kuehl, S.H. Sherry, "Method of controlling the molybdenum content of uranium yellowcake," United States Patent, Patent Number: 4304757 (1981).
8. H.E. Gardner, "Removal of molybdenum from uranium solutions," United States Patent, Patent Number: 4366126 (1982).
9. T.J. Crossley, "Method of removing uranium from a slurry containing molybdenum," United States Patent, Patent Number: 4393028 (1983).
10. D.R. Weir, R.M. Berezowsky, "Removal of uranium from sulphate solutions containing molybdenum," United States Patent, Patent Number: 4405566 (1983).
11. T.Y. Yan, "Method of precipitating contaminants in a uranium leachate using ferri ions, complexing agent and pH control," United States Patent, Patent Number: 4464345 (1984).
12. E.T. Hollis, H.E. Dixon, "Removal of molybdenum from acid leach liquors by activated carbon," WIN-53, July 29 (1958).
13. Laferty, John M, L. Johnson, Burwell, "Recovery of molybdenum and uranium from activated charcoal containing molybdenum and residual uranium," United States Patent, Patent Number: 4199551 (1980).
14. Merritt, C. Robert, "The extractive metallurgy of uranium," Johnson Publishing Company, (1971).
15. A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, "The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations," Journal of Colloid and Interface Science, Vol 296, 434-441 (2006).
16. Ceren Kütahyalı, Meral Eral, "Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation," Separation and Purification Technology, Vol 40, 109-114 (2004).