



جداسازی اورانیوم از محلول فروشویی آنومالی ۶ منطقه خشومی

کامران نظری^{*}، رقیه محمودی

معاونت تولید سوخت هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۳۵-۶۵۴، تهران - ایران

چکیده: یکی از مهمترین معادن اورانیوم کشور که تخمین زده می‌شود مقادیر قابل توجهی اورانیوم داشته باشد، در منطقه خشومی (۱۸۰ کیلومتری شمال شرقی یزد) واقع است. در این کار پژوهشی پس از عملیات فروشویی اسیدی بر روی سنگ معدن آنومالی ۶ معدن خشومی، غلظت محلول حاصل 1200 ± 20 mg/l تعیین شد. سپس با استفاده از روش استخراج مایع-مایع، رسوب‌گیری و کلسینه کردن، محصول نهایی U_3O_8 بدست آمد. درصد اورانیوم در این محصول ۷۰٪ و میزان بازیابی آن ۸۵٪ برآورد شد. در مرحله استخراج از حلال آلومین-۳۳۶ در یک رقیق‌کننده نفتی به عنوان "حلال آلی استخراج‌کننده" استفاده شد. از بکار بردن نمودار مک‌کیب-تایلی نتیجه گرفته شد که با ۲ مرحله استخراج متقابل مقدار اورانیوم در محلول باقیمانده در حد قابل قبول (کمتر از ۱۰ میلی گرم در لیتر) است. بازده جداسازی، درصد خلوص محصول و سهل‌الحصول بودن فرایند شیمیایی، نشان می‌دهند که اورانیوم موجود در معدن خشومی دارای ویژگیهایی است که می‌توان آن را به عنوان منبع مناسبی از اورانیوم، در نظر گرفت.

واژه‌های کلیدی: اورانیوم، آلومین-۳۳۶، استخراج با حلال، فروشویی، کلسینه کردن

Separation of Uranium from Anomaly No. 6, Khoshoomi Region, Leaching Solution

K. Nazari^{*}, R. Mahmoudi

Fuel Department, AEOL, P.O. Box: 14335-654, Tehran - Iran

Abstract: The exploration research in the Khoshoomi region, located at the north east (~180 km) of Yazd has shown that the area is benfitted from a good uranium reservation. After leaching the samples, the concentration of uranium was evaluated to be 1200 ± 20 mg/l. By solvent extraction, stripping, precipitation and calcination processes, the uranium oxide (U_3O_8) was produced. The purity and recovery percentages of U_3O_8 were 70% and 85%, respectively, which are acceptable according to the international documents. It is concluded that the organic phase, containing 3 % (vol) Alamine 336+2% (vol) normal dodecanol in aliphatic kerosene, has a good capability for separation of uranium from anomaly no. 6, of Khoshoomi region sulfuric acid leaching solutions. Applying Mc Cabe- Thiele method, with 2 counter current extraction stages, and 2 stripping stages (15% w/v sodium bicarbonate solution), separation of uranium is feasible. The percentage of recovery, purity of product and feasibility of the chemical processes show that Khoshoomi mine is capable for producing uranium oxide (U_3O_8). For stablishing a new uranium mine at this region, however a more technical and engineering information is needed.

Keywords: Uranium, Alamine-336, Solvent Extraction, Leaching, Calcination.

*email: nazari@aeoi.org.ir

۱- مقدمه

در این کار پژوهشی مهمترین پارامترهای هیدرومتالورژی، از جمله استخراج، عاری سازی، رسوب گیری و کلسینه کردن معدن خشومی «آنومالی شماره ۶»، بررسی شده اند و تفسیر نتایج به دست آمده و تخمین های زمین شناسی و اکتشافی، نشان خواهند داد که آیا معدن مورد بررسی ارزش سرمایه گذاری بیشتر را دارد یا نه؟ با توجه به اهداف کلی سازمان انرژی اتمی ایران درباره کشف و شناسایی معادن جدید و غنی اورانیوم در داخل کشور، انجام چنین بررسی هایی ضروری است.

۲- روش های تجربی

۲-۱- تجهیزات

برای اندازه گیری غلظت اورانیوم و عناصر دیگر موجود در محلول های آبی، از دستگاه جذب اتمی^(۱) مدل (5000) از کمپانی Perkin-Elmer و دستگاه ICP مدل (OPTIMA 2000 DV) ساخت همان کمپانی، موجود در آزمایشگاه آنالیز مرکز کانه آرایي استفاده شده است. برای تجزیه و تحلیل اورانیوم در نمونه های جامد از دستگاه XRF مدل (PW 1480) ساخت کمپانی Philips موجود در واحد اکتشاف استفاده شده است. برای بررسی استخراج در دماهای مختلف، حمام های ویژه ترموکوپل دار بکار رفته است.

۲-۲- مواد شیمیایی

حلال آلومین-۳۳۶ که مخلوطی از نرمال تری اکتیل آمین و نرمال تری دسیل آمین است از کمپانی Henkel Ind و حلال های TBP و D2EHPA و TOPO از کمپانی Fluka Ind خریداری شده اند. این حلال ها نیازی به خالص سازی اضافی نداشتند. از برش نفتی آلیفاتیک (از پالایشگاه تهران) به عنوان رقیق کننده استفاده شد. در برخی از موارد، الکل ایزودکانول و یا نرمال دودکانول (از کمپانی مرک) برای جلوگیری از تشکیل فاز سوم بکار رفت. بقیه مواد مورد استفاده در آزمایشها، خالص (AR) و از کمپانی مرک می باشند.

نتایج تجزیه و تحلیل کامل نمونه خاک معدن آنومالی ۶ منطقه خشومی، در جدول ۱ مندرج است. این نمونه توسط گروه اکتشاف معاونت تولید مواد اولیه و سوخت هسته ای، استخراج به مرکز کانه آرایي ارسال شده بود. بطوریکه در جدول ۱ مندرج است، مقدار اورانیوم در خاک فقط ۲۰۶۹/۵ ppm است که

برای استفاده از اورانیوم در صنعت هسته ای، باید فرایندهای تغلیظ و خالص سازی انجام گیرند. اورانیوم خالص غنی شده منبع تولید انرژی در نیروگاه های تولید برق هسته ای است [۱]. پس از استخراج سنگ معدن و تغلیظ اولیه، اورانیوم به صورت آمونیوم دی اورانات (ADU) و یا آمونیوم اورانیل تری کربنات (AUTC) رسوب گیری می شود. این محصول همان کیک زرد است و رنگ آن زرد قناری است؛ در دمای 800°C به U_3O_8 تبدیل می شود که سیاه رنگ است و به اصطلاح آنرا کیک زرد می گویند. باید توجه داشت که در همه خرید و فروش های بین المللی، اورانیوم به صورت ترکیب پایدار سیاه رنگ U_3O_8 است و درصد خلوص آن از ۷۵٪ وزنی بیشتر نیست (گاهی ممکن است خلوص اورانیوم به ۹۰٪ هم رسانده شود که ضروری نیست) [۲ تا ۷].

با توجه به اینکه تعداد معادن اورانیوم در ایران محدودند و از طرفی عیار اورانیوم هم در آنها پایین است، استفاده از روش های هیدرومتالورژی برای تغلیظ اورانیوم به میزان گفته شده در استانداردهای مربوط کاملاً ضروری است. با توجه به غلظت اولیه اورانیوم در سنگ معدن استخراج شده، نوع کانی محتوی اورانیوم، سطح تکنولوژی کشور و بسیاری از پارامترهای فنی و اقتصادی دیگر، فرایندهای هیدرومتالورژی بهینه انتخاب می شوند. در این روشها پس از استخراج اورانیوم از معدن، عملیات خرد کردن و فروشویی صورت می گیرد. سپس، اورانیوم وارد شده به فاز اسید از ناخالصیهای موجود جداسازی می شود. یکی از روشهای متداول در این مرحله، استخراج با حلال است. در این مرحله به وسیله تماس و اختلاط فاز اسید محتوی اورانیوم و ناخالصیهای همراه آن با فاز آلی مناسب (مثلاً با مخلوط حلال آلی آلومین-۳۳۶ یا تری بوتیل فسفات «TBP» در یک رقیق کننده که معمولاً یک برش نفتی است)، اورانیوم بطور انتخابی وارد فاز آلی می شود و ناخالصیها در فاز اسیدی باقی می ماند. پس از این مرحله، اورانیوم بوسیله فرایند عاری سازی^(۱) از فاز آلی وارد فاز آبی شده و در ادامه با اضافه کردن یک محلول مناسب و گاهی هم حرارت دادن ملایم، رسوب داده می شود. در این مرحله اورانیوم نسبتاً خالص بدست می آید. انتخاب پارامترهای مهم فرایندهای «آب- فلزکاری» «هیدرومتالورژی» به همراه مسائل اقتصادی از مهمترین عوامل موفقیت در معدن شناسی می باشد.



- نوع اسید و غلظت آن H_2SO_4 , ۶۰ g/l =
 - دمای عملیات $60^\circ C$
 - ماده اکسیدکننده و غلظت آن $(MnO_2: 20 \text{ g/l})$
 - اندازه ذرات خاک = ۴۲ mesh + (همه ذرات خاک از الک ۴۲ + مش عبور می کنند)
 - مدت عملیات = ۴ ساعت
 - نسبت جرمی مایع به جامد $3/2 (L/S)$
- نتیجه آنالیز کامل محلول حاصل از فروشویی در جدول ۲ مندرج است.

بطوریکه در جدول ۲ مشاهده می شود، غلظت اورانیوم 1200 mg/l است که برای رسوب گیری مناسب نمی باشد، همچنین غلظت اغلب فلزات دیگر هم خیلی بالاست. از این محلول در قسمت استخراج با مایع به عنوان خوراک اولیه استفاده شده و در نهایت، اورانیوم به صورت خالص جداسازی می شود.

۳-۲-۲ استخراج مایع-مایع

روش های مختلفی برای جداسازی اورانیوم از محلول فروشویی اسیدی مانند جذب یونی، استخراج مایع-مایع، رزین در دوغاب... وجود دارند، ولی در حال حاضر استفاده از استخراج مایع-مایع به لحاظ اقتصادی و فنی مناسبترین روش است. از حلال های مختلفی برای جداسازی اورانیوم از محلول های اسید سولفوریکی می توان استفاده کرد، ولی در سال های اخیر، استفاده از یک حلال آلی آمینی (آمین نوع سوم) بنام آلآمین-۳۳۶ که در یک برش نفتی (کروزین معمولی)، رقیق شده باشد متداول تر است. مزیت عمده آلآمین-۳۳۶ این است که نسبت به اورانیوم بسیار انتخاب گر است و در جاهایی که غلظت آهن و فلزات مزاحم دیگر زیادند، به طور مناسبی فقط سبب استخراج اورانیوم می شود. ایراد عمده کاربرد آلآمین-۳۳۶ تشکیل فاز سوم در هنگام فرایند شیمیایی است که این ایراد با اضافه کردن یک الکل سنگین آلی، مانند نرمال دودکانول به عنوان اصلاح کننده به آسانی برطرف می شود.

جدول ۲- آنالیز محلول فروشویی آنومالی ۶ معدن خشومی (mg/l).

Al	Ca	Cr	Cu	Fe	La	Si	U	Y
۷۵۰	۳۶۴	۵/۷	۳۷۵	۸۴۳	۴/۵	۳۰۷/۶	۱۲۰۰	۲/۷۲

جدول ۱- تجزیه و تحلیل خاک منطقه خشومی قبل از مرحله فروشویی (روش XRF).

U (ppm)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Zr (ppm)	Th (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)
۲۰۶۹/۵	۸۸۷/۵	۳/۵	۶۷۸	۱۱۲/۵	۱۷/۵	۱۳۲	۳۷۳/۵
Zn (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	SiO ₂ (%w)	TiO ₂ (%w)	Al ₂ O ₃ (%w)	Na ₂ O (%w)	MgO (%w)
۲۱۷/۵	۲۰/۵	۶	۶۰/۷۲	۰/۴۲۳	۱۲/۲۸	۲/۲	۱/۴۴
K ₂ O (%W)	F ₂ O ₃ (%w)	P ₂ O ₅ (%w)	MnO (%w)	CaO (%w)			
۳/۵۲	۶/۹	۰/۱۲۶	۰/۱۲۵	۶/۱			

حاوی ناخالصی های زیادی است. در ادامه کار، اورانیوم از سنگ معدن فروشویی شده و به صورت رسوب نسبتاً خالص U_3O_8 جداسازی می شود.

۳-۲-۳ روش استخراج اورانیوم

با استفاده از اختلاط حجم های مختلف فاز آلی (آلامین بعلاوه نفت و دودکانول) و فاز اسید محتوی اورانیوم درون دکانتور، یا درون ارلن ها با حجم مشخص، فرایند استخراج انجام شد. در این مرحله، نسبت حجم فاز آلی به حجم فاز آبی (O/A: Organic/Aqueous) پارامتر مهمی است. پس از عمل اختلاط مدتی صبر می کنیم تا دو فاز از هم جدا شوند؛ سپس بوسیله قیف جداکننده فاز آلی از فاز آبی جدا می شود. در این مرحله اورانیوم از فاز اسید (محلول فروشویی) به فاز آلی وارد می گردد. فاز آبی باقیمانده که رفینت (Raffinate) نامیده می شود به دستگاه آنالیز ارسال می شود. با استفاده از موازنه جرم میزان اورانیوم در فاز آلی تعیین می گردد. در این حالت بر اساس مقدار اورانیوم موجود در اسید اولیه و میزان وارد شده به فاز آلی درصد استخراج تعیین شد. ضریب استخراج اورانیوم (D_U) به صورت نسبت غلظت های اورانیوم در فاز آلی و فاز آبی پس از برقراری تعادل حساب شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ فروشویی اسیدی

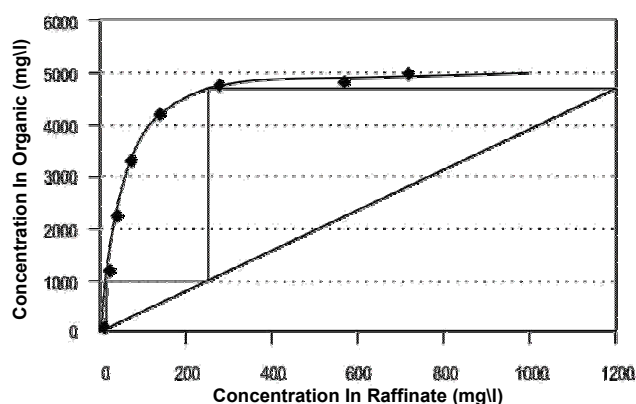
با توجه به نوع کانی و شرایط موجود، پارامترهای فروشویی تعیین شدند. عملیات فروشویی در گروه مربوط انجام گرفت و محلول حاصل به گروه استخراج تحویل داده شد. پارامترهای فروشویی به این شرح می باشد:



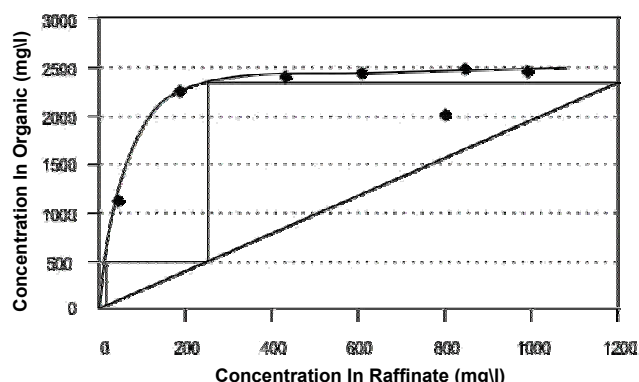
جدول ۴- درصد استخراج اورانیوم برحسب درصدهای مختلف حلال آلومین در نفت سفید: زمان اختلاط ۳ دقیقه، دمای محیط، نسبت فازهای مختلف (O/A).

نسبت فازها O/A = درصد آلومین (حجمی)	۱/۱	۱/۲	۱/۳	۱/۴	۱/۵	۱/۷	۱/۱۵
%۱۰	۹۳	۸۹	۸۷	-	۸۵	۸۳	۷۶
%۵	۹۹	۹۸	۹۵	۸۷	۷۴	۵۵	۴۱
%۳	۹۸	۸۷	۵۸	۴۰	۲۰	۱۵	۴

برای فازهای آلی ۱/۳، ۵٪ و ۱۰٪ حجمی آلومین در نفت سفید و دودکانول، نمودارهای هم دما (ایزوترم) مک-کیب-تایلی ترسیم شدند. نمونه‌هایی از نمودار مک-کیب-تایلی برای حلال ۳٪ و ۵٪ حجمی آلومین به علاوه ۲٪ و ۳٪ دودکانول در نفت سفید در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. نمودارهای مک-کیب-تایلی برای حلال‌های ۱۰٪، ۵٪ و ۳٪ حجمی آلومین ترسیم شدند و نتایج به دست آمده در جدول ۵ مندرج است. ذکر این نکته ضروریست که برای حلال ۱۰٪ آلومین به علت اشباع نشدن فاز آلی، ترسیم نمودار مک-کیب-تایلی در نسبت فاز $O/A=1/10$ تکمیل نگردید، لذا پارامترهای دقیقی از آن به دست نیامد.

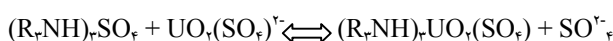


شکل ۱- نمودار مک-کیب-تایلی برای آلومین ۵٪ و ۳٪ دودکانول در کروزین.



شکل ۲- نمودار مک-کیب-تایلی برای آلومین ۳٪ و ۲٪ دودکانول در کروزین.

فرمول شیمیایی آلومین به صورت (R_2N) با وزن مولکولی ۳۹۲ است، پس از تماس با اسید سولفوریک تبدیل به نمک آلومین $(R_2NH)_3SO_4$ می‌شود که این نمک با ساز و کار تبادل آنیونی، اورانیوم را از محلول اسید سولفوریک جدا می‌کند. معادله موازنه مربوط، به صورت زیر است:



اورانیوم در این حالت به طور انتخابی جذب حلال می‌شود و فلزات دیگر اغلب در محلول اسیدی باقی می‌مانند. با عاری‌سازی اورانیوم از فاز آلی (حلال آلومین-۳۳۶) و رسوب‌گیری در مرحله بعدی، اورانیوم خالص تولید می‌شود.

انتخاب حلال آلی، رقیق‌کننده و اصلاح‌کننده در این مرحله بررسی شده است. بر اساس تجربه‌ها و گزارشهای موجود، از حلال آلومین-۳۳۶ به عنوان استخراج‌کننده، از نفت سفید آلیفاتیک به عنوان رقیق‌کننده و از دودکانول به عنوان اصلاح‌کننده در حلال فاز آلی (فاز استخراج‌کننده) استفاده شد. ترکیب درصد این مواد در جریان عملیات استخراج تعیین شد. تغییرات غلظت اورانیوم در محلول آبی باقیمانده از استخراج برحسب غلظت اصلاح‌کننده دودکانول در جدول ۳ نشان داده شده است.

برای تعیین زمان به تعادل رسیدن دو فاز آبی و آلی، یک رشته آزمایش انجام گرفت و مشخص شد که این زمان نسبتاً کم و در حدود ۲ دقیقه است، بنابراین زمان اختلاط ۳ دقیقه مناسب می‌باشد. در ادامه کار، زمان اختلاط فازها ۳ دقیقه در نظر گرفته شد. پارامتر مهم دیگر در فرایند استخراج، تعیین درصد حجمی آلومین-۳۳۶ است. محلول‌هایی از حل آلومین-۳۳۶ در نفت سفید با درصدهای حجمی مختلف ۱/۳، ۵٪ و ۱۰٪ تهیه شد. درصد استخراج اورانیوم بر حسب غلظت آلومین-۳۳۶ در جدول ۴ مندرج است.

جدول ۳- اثر مقدار درصد دودکانول در میزان استخراج اورانیوم از فاز آلی و زمان جدا شدن فازها در درجه حرارت محیط و حلال ۳٪ حجمی آلومین در نفت سفید.

درصد دودکانول (حجمی)	۰	۱	۲	۳
غلظت اورانیوم در فاز آبی باقیمانده (mg/l)	۱۲۲	۸۶	۷۲	۳۶
زمان جداسازی فازها (دقیقه)	۱:۰۶	۱:۰۰	۱:۰۴	تشکیل سه فاز



جدول ۵- پارامترهای مهم مک کب- تایی در استخراج اورانیوم از محلول اسید سولفوریک در دمای محیط.

حلال آلی تعداد مراحل لازم	ظرفیت بارگیری (mg/l) (Loading Capacity)	شیب خط عملکرد (O/A)	غلظت اورانیوم در فاز آبی باقیمانده (mg/l)	بازده جداسازی
آلامین ۳۳۶، ۳٪ حجمی	۲	۱/۹۱	۲۰	۹۰٪
آلامین ۳۳۶، ۵٪ حجمی	۲	۳/۸	۲۰	۹۰٪

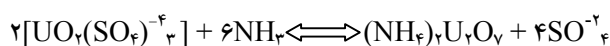
غلظت اورانیوم اولیه ۱۲۰۰ mg/L، زمان اختلاط ۳ دقیقه.

استفاده شود، محلول منجر به تولید آمونیوم دی‌اورانات (ADU) می‌گردد؛ چنانچه از محلول آمونیوم بی‌کربنات استفاده شود، محصول آمونیوم اورانیل تری کربنات (AUTC) است که منجر به تولید آمونیوم اورانیل کربنات (AUC) می‌شود.

در این کار تحقیقاتی، از محلول کربنات سدیم به عنوان عامل عاری سازی استفاده شده است. البته از آمونیوم سولفات، سدیم کلراید، هیدراکسید سدیم و بسیاری از محلول‌های قلیایی دیگر هم برای عاری سازی فاز آلی می‌توان استفاده کرد، ولی تجارب موجود و اطلاعات پیشین نشان می‌دهد که کربنات سدیم مناسب‌تر است. عاری سازی در دو مرحله صورت گرفت؛ زمان اختلاط ۴ دقیقه، نسبت فازهای آلی و آبی $O/A = 1/1$ ، دماهای محیط و محلول عاری سازی معادل ۱۵٪ وزنی کربنات سدیم بود. به عنوان مثال، برای حلال آلی (۵٪ حجمی آلامین + ۳٪ حجمی دودکانول + نفت سفید) مقدار اورانیوم در محلول عاری سازی ۶۳۰۰ mg/l بدست می‌آید و برای حلال آلی (۳٪ حجمی آلامین + ۲٪ حجمی دودکانول + نفت سفید)، ۳۱۰۰ mg/l حاصل می‌شود. مشاهدات نشان داد که اورانیوم باقیمانده در این مرحله در فاز آلی، ناچیز است (کمتر از ۱۰ میلی گرم در لیتر). فاز آلی مجدداً جهت استخراج دوباره اورانیوم به فرایند استخراج برگردانده می‌شود.

۴-۳ رسوب گیری

پس از جداسازی اورانیوم از ناخالصی‌های اولیه محلول فروشویی و وارد شدن آن به محلول عاری سازی، اورانیوم رسوب داده می‌شود. در این مرحله pH محلول عاری سازی، با اضافه کردن اسید سولفوریک به حدود ۲ رسانیده می‌شود؛ در این حالت اورانیوم به صورت $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ در محلول اسید وجود خواهد داشت. سپس با اضافه کردن محلول آمونیوم (NH_4OH) ، اورانیوم به صورت بلورهای زرد رنگ نسبتاً خالص ADU (آمونیم دی‌اورانات) رسوب می‌کند. pH محلول در این مرحله بین ۸ الی ۹ می‌باشد. معادله واکنش (موازنه نشده) به صورت زیر عرضه می‌شود:



از مجموعه فعالیت‌های آزمایشی نتیجه گرفته می‌شود که حلال آلی ۳٪ آلامین با ۲٪ دودکانول در نفت سفید به عنوان رقیق کننده، حالت بهینه را دارد و ظرفیت بارگیری آن ۲۵۰۰ mg/l اورانیوم است. لذا در ادامه کار از این حلال با ترکیب درصد فوق استفاده شده است.

برای بررسی اثر حلال‌های آلی دیگر مانند TBP (تری بوتیل فسفات) بر سیستم آلامین- نفت سفید- دودکانول آزمایشهایی انجام گرفت و مشاهده شد که در اثر اضافه کردن TBP به حلال استخراج کننده، میزان استخراج کاهش می‌یابد؛ همچنین در مرحله عاری سازی موجب تجمع ذرات جامد کلوئیدی در سطح مشترک دو فاز می‌شود که نامطلوب است. در این مرحله، برای مشاهده پدیده همکرداری^(۳) یا پادهمکرداری به آزمایشها و فعالیت‌های بیشتری نیاز است. از کارهای پیشین و تکرار آنها در این کار تحقیقاتی، مشخص شد که دمای فرایند استخراج تأثیر چندانی بر درصد استخراج ندارد؛ بنابراین در ادامه کار، فرایند استخراج، در همان دمای محیط صورت گرفت (دمای آزمایشگاه که در حدود ۲۰ °C الی ۲۵ °C بود).

۳-۳ عاری سازی

پس از فرایند استخراج، اورانیوم از فاز اسید سولفوریک محتوی ناخالصی‌های مزاحم به طور انتخابی وارد فاز آلی استخراج کننده (۳٪ حجمی آلامین-۳۳۶ + ۲٪ حجمی دودکانول + نفت سفید) می‌شود. در مرحله بعدی این اورانیوم به فاز آبی مناسبی برگردانده می‌شود که آن را فرایند عاری سازی نامیده‌اند. بسته به نوع محلول عاری ساز، محصول این فرایند متفاوت خواهد بود. برای مثال، اگر از کربنات سدیم به عنوان عامل عاری ساز



800°C – 600°C شکسته شده و به U_2O_8 ، آب و اکسیژن تبدیل می‌شوند.

در یکی از آزمایشها، $4/5470$ گرم ADU تولید شده به همراه کاغذ صافی (بدون خاکستر) تحت عمل کلسینه کردن قرار گرفت. جدول ۷ تغییرات وزن نمونه برحسب دما را نشان می‌دهد، مدت ماندگاری در هر دما، در حدود ۲ ساعت است.

تغییر ناگهانی بین 200°C و 300°C در اثر از بین رفتن کاغذ صافی به وزن تقریبی $1/8415$ گرم است. رسوب تیره رنگ (قهوه‌ای- مشکی تیره) به دست آمده، محصول نهایی است و فرض می‌شود که فرمول نهایی آن U_2O_8 است. یک گرم از این محصول را دوباره در اسید نیتریک حل کرده و به گروه آنالیز می‌فرستیم. از آنالیز اورانیوم موجود مشخص می‌شود که درصد خلوص محصول 70% وزنی U_2O_8 است، همچنین با محاسبه مقدار اورانیوم اولیه و میزان اورانیوم بازیابی شده (بیان جرم صورت می‌گیرد)، درصد بازیابی حداقل 85% گزارش می‌گردد.

۳-۶ بحث

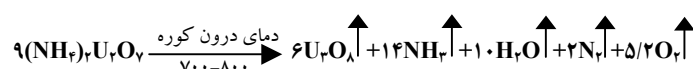
میزان و نوع اورانیوم موجود در آنومالی ۶ معدن منطقه خشومی یزد به صورتی است که امکان جداسازی و خلص سازی آن به طور عملی وجود دارد. برای ارزیابی کامل شرایط بدست آوردن اورانیوم از این معدن فعالیت‌های مختلفی در زمینه استخراج و خلص سازی آن مورد نیاز است.

با توجه به پایین بودن میزان مولیبدنوم (Mo) در سنگ معدن، استفاده از آلومین-۳۳۶ یکی از بهترین گزینه‌ها است. زیرا مولیبدنوم رقیب اصلی اورانیوم در سیستم استخراج با آلومین-۳۳۶ است. نتایج آزمایشها نشان دادند که استفاده از آلومین-۳۳۶ به میزان 3% یا 5% حجمی بعلاوه 2% الی 3% دودکانول در

دمای فرایند برای رسوب گیری مناسب‌تر در حدود « 50 ± 50 » درجه سانتی‌گراد کنترل شد. پس از گذراندن از صافی و جداسازی رسوب زرد رنگ از محلول محتوی آن، رسوب ADU دوباره در اسید نیتریک 5% حل و به گروه آنالیز فرستاده شد. نتیجه آنالیز محصول در جدول ۶ مندرج است. در این جدول مشاهده می‌شود که درصد خلوص محصول در مقایسه با سایر فلزات مزاحم، بسیار بزرگتر است.

۳-۵ کلسینه کردن

پس از گذراندن ADU زرد رنگ (آمونومدی اورانات) به فرمول شیمیایی $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ از صافی، رسوب ابتدا در دمای محیط خشک می‌شود، سپس در دمای 800°C – 700°C در مدت ۱۰ تا ۱۵ ساعت به اکسید اورانیوم تیره رنگ تبدیل می‌گردد. این محصول مخلوطی از اکسیدهای مختلف اورانیوم (UO_2 , UO_3 , U_2O_8 , ...) است که نسبت استکیومتری آن بطور کامل شناخته نشده است و به عنوان محصول خلص سازی اولیه اورانیوم (U_2O_8) حمل و نقل می‌شود و به فروش می‌رسد (در برخی از موارد، با اشتباه مصطلح، به آن کیک زرد می‌گویند). معادله شیمیایی فرایند کلسینه شدن به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:



هنگامیکه دما به 260°C می‌رسد آب از محیط عمل خارج می‌شود، سپس آمونیاک در دمای 370°C – 320°C متصاعد و با افزایش دما تا 450°C نیتروژن نیز به تمامی خارج می‌شود. در دماهای بالاتر (500°C به بالا)، برخی از هیدراتهای اورانیومی UO_3 مانند $\text{UO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ به وجود می‌آید که در دماهای

جدول ۶- آنالیز محلول حاصل از انحلال رسوب ADU (mg/l).

U	Al	As	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mo	Na	Si	V
۱۰۸۵	۱/۴	۰/۴	۱/۴	۰/۰۲	۱۳	۰/۱	۰/۵	۰/۸	۱/۴	۴/۶	۰/۰۲

جدول ۷- تغییرات وزنی رسوب ADU تا مرحله تولید U_2O_8 برحسب دما.

تغییر درجه حرارت ($^{\circ}\text{C}$)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
تغییر وزن (g) ADU	۴/۵۴۷۰	۴/۳۴۱۲	۲/۷۶۵۳	۲/۶۳۳۸	۲/۶۳۳۳	۲/۶۳۳۲	۲/۶۳۰۹	۲/۵۸۵۱



نفت سفید نتایج مناسبی به دست می‌دهد. با توجه به گران قیمت بودن آلومین، حلال رقیق‌تر ارجح است، بنابراین حلال آلی ۳٪ حجمی آلومین-۳۳۶ بعلاوه ۲٪ حجمی دود کانول به همراه نفت سفید آلیفاتیک (غیر معطر) برای سیستم استخراج پیشنهاد می‌شود.

نمودار مک کیب- تاییلی رسم شده برای فاز آلی ۳٪ آلومین، نشان می‌دهد که در طی ۲ مرحله استخراج با حلال به طور جریان متقابل، بیش از ۹۰٪ اورانیوم از محلول فروشویی جداسازی می‌شود. در این حالت نسبت فازها $O/A \cong 1/2$ است. هنگام عملیات پیوسته در (کارخانه اصلی)، این پارامترها بسیار مهم می‌باشند. ظرفیت بارگیری 2500 mg/l گزارش می‌شود.

با افزودن مقدار درصد اصلاح کننده (دود کانول)، پس از رسیدن به درصد مشخص، فاز سوم مجدداً مشاهده می‌شود. همچنین با به هم زدن شدید دکانتور (به طور دستی) فاز سوم بیشتر ایجاد می‌شود.

درجه حرارت تأثیر چندانی بر فرایند استخراج ندارد و با توجه به محیط اسیدی، تغییرات درصد استخراج با pH محلول بررسی نشده است.

عاری سازی اورانیوم از فاز آلی به آسانی با محلول ۱۵٪ وزنی کربنات سدیم صورت گرفت. در طی یک مرحله بیش از ۹۰٪ اورانیوم عاری سازی گردید و در طی ۲ مرحله، بیشتر از ۹۵٪ اورانیوم عاری سازی شد.

رسوب ADU به دست آمده، از نظر فنی مورد قبول بوده و درجه خلوص مناسبی دارد و محصول U_2O_8 نهایی از نظر استانداردهای بین‌المللی مورد قبول می‌باشد. در این حالت محصول نهایی U_2O_8 دارای ۷۰٪ خلوص (نسبت به U_2O_8) بوده و بازده جداسازی اورانیوم از محلول فروشویی اولیه، بیش از ۸۵٪ گزارش می‌گردد.

با توجه به شرایط فرایند، افزایش بازده جداسازی از ۸۵٪ به حداکثر (بیش از ۹۵٪) نیازمند فعالیت‌ها و کارهای آزمایشگاهی بیشتری می‌باشد.

در مورد مطالعه خواص هم‌کردار (Synergistic effect) سیستم حلال آلومین-۳۳۶ و اسید سولفوریک فعالیت‌های زیادی صورت نگرفته است. نتایج آزمایشها نشان دادند که افزودن حلال تری بوتیل فسفات (TBP) به عنوان عامل شوینده تأثیر منفی دارد.

در این مورد، ادامه آزمایشها عمل مناسبی به نظر می‌رسد.

در این کار تحقیقاتی، میزان انحلال آلومین-۳۳۶ در فاز آبی (اسید سولفوریک و یا فاز عاری کننده) تعیین نگردید. برای احداث کارخانه احتمالی، بررسی این پارامتر، به دلیل قیمت نسبتاً بالای آلومین-۳۳۶، یکی از مهمترین فعالیت‌هاست.

۴- نتیجه گیری

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که امکان جداسازی اورانیوم از معدن خشومی (آنومالی ۶) وجود دارد. درجه خلوص U_2O_8 ، ۷۰٪ گزارش می‌شود. بازده جداسازی اورانیوم بیش از ۸۵٪ است. اورانیوم در سنگ معدن به صورتی است که امکان فروشویی معمولی آن وجود دارد. با ۲ مرحله استخراج متقابل با حلال آلی «۳٪ حجمی آلومین + ۲٪ حجمی نرمال دود کانول + نفت سفید»، ۲ مرحله عاری سازی با محلول ۱۵٪ وزنی بی کربنات سدیم امکان جداسازی مناسب اورانیوم وجود دارد. در مراحل بعدی، فرایند شستشو و پالایش^(۴) فاز آلی باید بررسی شوند. نتایج کلی نشان می‌دهند که به منظور تعیین پارامترهای مؤثر در بهینه سازی فرایند خالص سازی اورانیوم از معدن خشومی، آنومالی ۶، آزمایشهای بیشتری لازم است.

تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانیم از مساعدتهای ریاست محترم مرکز کانه آرای و طرح YCP در مورد فراهم آوردن امکان انجام این پروژه تحقیقاتی تشکر نماییم. همچنین انجام این کار تحقیقاتی بدون یاری گروه فروشویی و آنالیز مرکز کانه آرای ممکن نبود، لذا جا دارد که از همکاری صمیمانه آن سروران نیز تشکر و قدردانی نماییم.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Stripping
- ۲- Atomic Absorption
- ۳- Synergistic
- ۴- Scrubbing



References:

1. M. Benedict, T.H. Pigford, H.W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering," McGraw-Hill, 2 nd Edition, USA (1981).
2. F. Habashi, "A Text Book of Hydrometallurgy," Metallurgy Extraction Quebec Publication, Canada (1993).
3. K. Nazari, M.G. Maragheh, A.S. Rad, "Studies of extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extraction," Hydrometallurgy, 371-377 -71(2004).
4. T.K. Mukherice and H.Singh, "Recovery of uranium and thorium from secondary resources," Elsevier, India (2005).
5. D.J. Crouse and K.B. Brown, "Recovery of thorium, uranium and rare earth from monazite sulfate liquors, by the amine extraction," (Amex) process, ORNL-2720, (1959).
6. C.F. Coleman, K.B. Brown, J.G. Moore, D.J. Crouse, "Solvent extraction with alkyl amines," Ind. Eng. Chem., **50**, 1759 (1958).
7. Uranium Information Center, Melbourne, Australia, <http://www.UIC.com.au>, (2004).