

روش استخراج مایع - مایع اورانیوم از محلولهای اسیدفسفریک با استخراج کننده PN-1200

علی هاشمی و هوشنگ موثقی
معاونت مواد اولیه و سوخت
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

سنگهای فسفات دار منبع عمده تولید کودهای فسفاته هستند. از طرف دیگر فسفاتهای رسوبی به علت دارا بودن اورانیوم، توریم، رادیوم، سرب و پولونیوم، رادیوآکتیو هستند و غلظت اورانیوم در آنها حدود ۰/۰۱۵-۰/۰۰۵ درصد وزنی است که اثرهای زیان بخش زیست محیطی آن قابل توجه است. ذخایر عظیم فسفات و استخراج گسترده آنها به منظور تولید کود سبب شده است که آن را به عنوان منبع بازیابی اورانیوم به حساب آورند. جداسازی اورانیوم از فسفات موجب جلوگیری از پخش اورانیوم در محیط زیست (رفع آلودگی رادیوآکتیو) و تولید کود سالم می گردد. در این مقاله طریقه استخراج مایع - مایع اورانیوم از اسیدفسفریک توسط ماده استخراج کننده جدید و مؤثری از نوع پلی الکیل فسفازنها^۱ با نام تجارتی PN-1200 ارائه می شود.

مقدمه

تبدیل فسفاتها به کودهای معدنی و استفاده از آنها سبب پخش دوباره رادیوآکتیویته طبیعی در محیط زیست می گردد زیرا، فسفاتهایی که منشاء رسوبی دارند بطور متوسط دارای ۰/۰۱۵-۰/۰۰۵ درصد اورانیوم و ۴۰-۵ قسمت در میلیون توریم ۲۳۲ می باشند. بطور کلی میزان پرتوزایی ویژه آلفا در فسفات به سبب وجود عناصر رادیوآکتیوی مانند اورانیوم، توریم، رادیوم، سرب و پولونیوم در آنها، در ردیف ۷۰۰۰-۱۰۰۰۰ بکرل بر کیلوگرم (Bq/Kg) است [۱]. بدین سبب تولیدکنندگان مصرف کنندگان کودهای فسفات دار خواهان

جداسازی اورانیوم و دیگر عناصر رادیوآکتیو از این نوع کود می باشند.

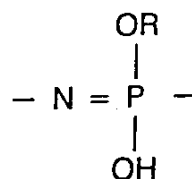
برای تولید کود فسفات نخست سنگهای فسفات دار پس از دانه بندی با اسیدسولفوریک سنگ شویی (Leaching) می شوند که در نتیجه اسیدفسفریک و سولفات کلسیم تولید می گردد. در جریان این فرایند بخش اعظم اورانیوم موجود در این سنگها حل و وارد فاز مایع می شود، ولی تقریباً تمام رادیوم و پولونیوم ۲۱۰ موجود در فسفات در پسمان جامد باقی می ماند بطوریکه پرتوزایی رادیوم در سولفات کلسیم به

^۱ - Polyalkyl Phosphazene

۸۰۰-۱۵۰۰ بکرل برکیلوگرم (Bq/Kg) می رسد، بنابراین استفاده از سولفات کلسیوم بجای مانده از این فرایند بخاطر همراه داشتن مواد رادیوآکتیو مشکل است [۱].

استخراج اورانیوم از اسیدفسفریک در درجه اول به وضعیت اقتصادی فرایند بستگی دارد. عوامل تعیین کننده این وضعیت عبارتند از میزان تولید اورانیوم، سرمایه گذاری برای ایجاد امکانات و همچنین هزینه های جاری فرایند. معمولاً "هزینه عمده استخراج اورانیوم از اسیدفسفریک به سرمایه گذاری ثابت مربوط می شود [۲].

در دهه های گذشته تکنولوژی استخراج اورانیوم از اسید فسفریک در چندین کشور مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته و برای این منظور روش استخراج مایع - مایع با بکارگیری حلالهای خاص تدوین شده است [۳]. در کشورهای غربی بکارگیری دو نوع استخراج کننده مایع به نامهای Triocetyl Phosphin Oxide (با علامت اختصاری TOPO) و Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid (با علامت اختصاری D2EHPA) برای استخراج اورانیوم مرسوم شده است. در چندین مرکز تولید اورانیوم در روسیه از استخراج کننده جدیدی بنام تجارتي «PN-1200» با ساختار شیمیایی:



استفاده می شود. این حلال جدید قادر به استخراج توام اورانیوم شش ظرفیتی و چهار ظرفیتی بوده و نیازی به مصرف مواد اکسیدکننده یا احیاکننده ندارد. این ماده می تواند اورانیوم را بطور کمی حتی در غلظت ۶۰ درصد اسیدفسفریک و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد استخراج نماید و با امتیازات فوق نسبت به استخراج کننده های پیش گفته برتری دارد. استخراج کننده PN-1200 برای استخراج اورانیوم از اسیدفسفریک حاصل از سنگهای فسفات دار سنگال بکار گرفته شده است. مشخصات اسیدفسفریک در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی اسیدفسفریک حاصل از سنگهای فسفات دار سنگال

غلظت (گرم در لیتر)	عناصر
۳۲۰	P ₂ O ₅
۰/۰۸۳	U
۶/۶۵	Fe
۱/۰	Al
۱/۵	Ca
۳۲/۰	SO _۴
۰/۵	Si
۰/۰۲	V

خوراک اسیدفسفریک با کربن فعال ساده تر باشد. اگر چه هنوز از سنگهای وارداتی برای تهیه کود فسفاته استفاده می شود ولی امکان جایگزینی آن با سنگهای فسفات دار داخلی، بدلیل ذخایر بالقوه فسفات در ایران، وجود دارد. امروزه معدن اسفوردی برای تولید آپاتیت تغلیظ شده در حال آماده شدن است. جدول ۲ نام برخی از معادن، موقعیت جغرافیایی و میزان ذخیره احتمالی آنها را نشان می دهد.

استخراج کننده PN-1200 با کروژین سبک (از نوع سوخت جت) رقیق می گردد تا خواص فیزیکی مطلوب را هنگام کاربرد پیدا نماید. آماده سازی خوراک اسیدفسفریک و زدودن مواد آلی از آن با آمیزه ای از الکل های چرب ($C_{12}-C_{17}$) با غلظت ۲۵ درصد حجمی در کروژین انجام می گیرد و چون این آماده سازی بطور پیوسته بوده و حلال بکاررفته با آب و محلول کربنات سدیم بازسازی می شود بنظر می رسد که این روش نسبت به روش آماده سازی

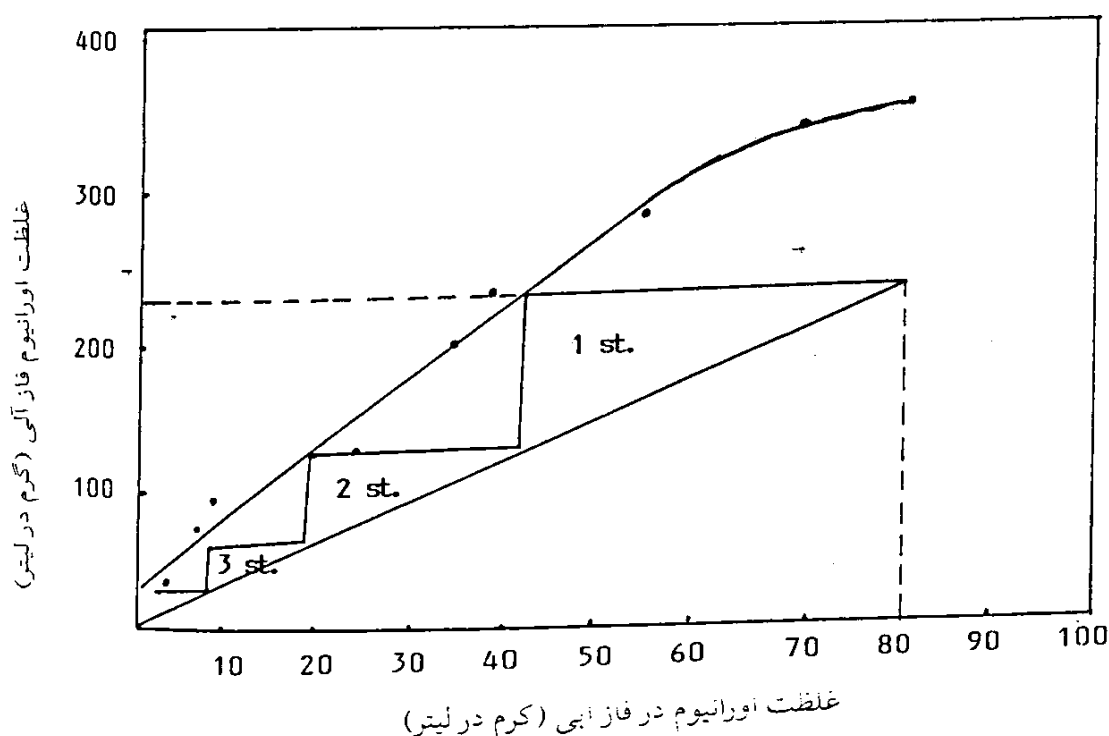
جدول ۲- ذخایر شناخته شده فسفات در ایران

ردیف	نام معدن	موقعیت جغرافیایی	ذخیره احتمالی به میلیون تن	عیار P_2O_5 %
۱	اسفوردی	۱۳۶ کیلومتری بافق	۷	۱۲
۲	کوه ریش	۴۰ کیلومتری بهبهان	۱۰/۶	۱۱/۲
۳	کوه لار - کوه سیاه	۲۵ کیلومتری دهدشت	۲۰۰	۸/۷۷
۴	کوه سفید	۱۰۰ کیلومتری رامهرمز	۲۳	۱۲/۲۶
۵	شمشک	۶۵ کیلومتری شمال تهران	۶۰ و ۲۱	۱۳/۳ و ۲۴/۴
۶	شاهرود	۲۵ کیلومتری شاهرود	۹	۹/۹
۷	فیروزکوه	۱۵ کیلومتری تهران	۵۶/۸	۱۲
۸	دلیر	۵۰ کیلومتری چالوس	۲۳	۱۱/۵۷
۹	ولی آباد	۵۵ کیلومتری چالوس	۳	۹
۱۰	زنجان	۳۰ کیلومتری زنجان	۱۲	۱۰/۷
۱۱	فیروزآباد	۵۰ کیلومتری چالوس	۳۵	۸
کل ذخیره: ۴۷۷				

آزمایشها و نتایج

کلیه آزمایشهای استخراج مایع - مایع در دمای ثابت و کنترل شده توسط حمام ترموستات دار انجام گرفت. نخست زمان تعادل برای توزیع اورانیوم بین فازها معین شد (جدول ۳). بارگیری فاز آلی در زمان تماس معین و در نسبت های فازي مختلف از $A/O=25/1$ تا $A/O=1/3$ تعیین گردید. بالاترین میزان بارگیری اورانیوم در فاز آلی متشکل از ده درصد PN-1200 به ۳۴۰ میلی گرم در لیتر می رسد که در واقع ۸۰ درصد ظرفیت بارگیری حلال آلی می باشد. در همین حلال غلظت آهن استخراج شده ۳۰۰ میلی گرم در لیتر است. ایزوترم

استخراج مایع - مایع و تعداد مراحل تعیین شده، در نمودار شکل ۱ نمایش داده شده است. در نسبت فازي $A/O=3/1$ غلظت اورانیوم در فاز آبی باقیمانده پس از دو بار استخراج به ترتیب ۱۲ و ۳۲ میلی گرم در لیتر بوده است. همچنین اثر غلظت PN-1200 بر میزان استخراج اورانیوم در جدول شماره ۴ نمایش داده شده است. نتیجه آزمایشها نشان می دهند که ضریب توزیع اورانیوم هنگام بکارگیری PN-1200 با غلظت مولی ۰/۷۵، با ضریب توزیع آن، هنگام بکارگیری مخلوطی از ۰/۲ مول D2EHPA و ۰/۰۵ مول TOPO برابر است.



شکل ۱- ایزوترم استخراج مایع - مایع اورانیوم از اسیدفسفریک توسط محلول PN-1200 10%

افزودن ۰/۱ مول از حلالهای کمکی مانند TBP و یا الکل چرب توانایی استخراج حلال PN-1200 را کاهش می دهد. به عنوان مثال، افزایش ۰/۰۵ مول آلومین ۳۳۶ به ۰/۱ مول PN-1200 ضریب استخراج اورانیوم را کاهش داده و آن را معادل ضریب استخراج ۰/۰۲۵ مول PN-1200 می گرداند. لیکن این عمل اثر مثبت در استخراج انتخابی اورانیوم دارد. استخراج آهن با فاز آلی که قبلاً ۲۷۰ میلی گرم در لیتر بود در حالت فوق به ۸۳ میلی گرم در لیتر می رسد.

جدول ۳- سینتیک استخراج اورانیوم با «PN-1200» ده درصد در کروژین

$$A/O = 1/1$$

$$T = 60^{\circ}\text{C}$$

زمان اختلاط (بهینه) (دقیقه)	غلظت اورانیوم در فاز آلی بجامانده (میلی گرم در لیتر)
۳۰	۳۱
۶۰	۷
۱۳۰	۶
۱۸۰	۶
۳۰۰	۷

جدول ۴- اثر ترکیب فاز آلی در استخراج اورانیوم

$$A/O = 1/1 \quad T = 40^{\circ}\text{C} \quad U = 83 \text{ میلی گرم در لیتر}$$

ضریب توزیع DU	اورانیوم در فاز آبی بجامانده (میلی گرم در لیتر)	ترکیب فاز آلی
۸/۲	۹	۰/۱ مول PN-1200
۵/۴	۱۳	۰/۰۷۵ مول PN-1200
۴/۵	۱۵	۰/۰۵ مول PN-1200
۲/۲	۲۶	۰/۰۲۵ مول PN-1200
۶/۵	۱۱	۰/۱ مول PN-1200 + ۰/۱ مول TBP
۴/۵	۱۵	۰/۱ مول PN-1200 + ۰/۱ مول $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$
۲/۳	۲۵	۰/۱ مول PN-1200 + ۰/۰۵ مول آلومین ۳۳۶
۵/۴	۱۳	۰/۲ مول D2EHPA + ۰/۰۵ مول TOPO

است مورد مطالعه قرار گرفت. اگر چه افزایش درجه حرارت باعث کاهش میزان استخراج اورانیوم می شود، لیکن در ۶۰ درجه سانتیگراد میزان استخراج اورانیوم باز هم قابل توجه است.

در صنعت، درجه حرارت اسیدفسفریک که برای استحصال اورانیوم به بخش استخراج مایع - مایع روانه می شود ۴۰-۶۰ درجه سانتیگراد است. بدین سبب اثر درجه حرارت در استخراج اورانیوم که نتایج آن در جدول ۵ نمایش داده شده

جدول ۵- اثر حرارت در استخراج اورانیوم با محلول ده درصد PN-1200

درصد بازیابی اورانیوم		درجه حرارت (سانتیگراد)
A/O=۱/۱	A/O=۵/۱	
۹۱/۶	۶۹/۹	۲۰
۸۹/۱	۴۹/۴	۴۰
۷۹/۵	۴۵/۵	۵۰
۷۱/۰	۳۲/۵	۶۰

رعایت این نسبت در تجربیات چرخه ای استخراج و شستشو و بازیابی، پایداری فاز آلی را در فرایند مداوم ثابت می کند (جدول ۶).

برای دستیابی به نسبت فازی مناسب ضمن در نظر گرفتن بازده استخراج اورانیوم و اهمیت دادن به چگونگی و زمان جدا شدن فازها سرانجام نسبت فازی $A/O=۳/۱$ به عنوان نقطه بهینه تعیین گردید.

جدول ۶- اثر نسبت فازی در استخراج اورانیوم توسط محلول ده درصد PN-1200 در کروزین

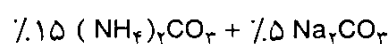
$$T=۲۰^{\circ}\text{C}$$

$$N=۱ \text{ تعداد مراحل استخراج}$$

نسبت فازی A/O	درصد بازیابی اورانیوم
۱/۱	۹۱/۶
۳/۳	۸۳/۱
۲/۱	۷۳/۵
۳/۱	۶۶/۲
۵/۱	۴۷

زمان تماس فازها برای بازیابی اورانیوم و آهن از فاز آلی بارگیری شده و همچنین اثر غلظت کربناتها در بازیابی اورانیوم و جداسازی آن از آهن در جدولهای ۷ و ۸ نشان داده شده اند. همانگونه که مشاهده می شود بالاترین بازده بازیابی اورانیوم (۹۵٪) با بکارگیری کربنات ۲۰ درصد در مرحله اول میسر است، لیکن با کربنات ۱۵ درصد بهترین جداسازی اورانیوم از آهن صورت می گیرد. در این مورد محلول بازیابنده می تواند حدود ۸۳ درصد اورانیوم و ۱/۳ درصد آهن را از فاز آلی بازیابی کند. غلظت اورانیوم در محلول بازیابی شده یک گرم در لیتر و غلظت آهن ۰/۷۵ گرم در لیتر است.

جدول ۷- اثر زمان تماس فازها در بازیابی اورانیوم و آهن از فاز آلی توسط ماده بازیابنده شامل محلول



$$T = 40^\circ\text{C} \quad A/O = 1/5 \quad (\text{PN-1200}) \text{ } 10\%$$

درصد بازیابی		زمان اختلاط (دقیقه)
اورانیوم	آهن	
۸۱/۵	۵۱	۵
۸۷/۵	۸۰	۱۵
۹۱/۵	۹۰/۳	۳۰
۹۷/۵	۹۸/۲	۴۵

جدول ۸- اثر ترکیب محلول بازیابنده در بازیابی و جداسازی اورانیوم و آهن

$$T = 40^\circ\text{C} \quad A/O = 1/7 \quad \text{PN-1200 } 10\% \quad \text{زمان تماس} = 15 \text{ دقیقه}$$

درصد بازیابی		غلظت مواد در فاز آلی (g/l)		شماره آزمایش، تعداد مراحل ترکیب محلول بازیابنده
اورانیوم	آهن	اورانیوم	آهن	
۸۲/۲	۱/۳	۱/۸۱	۰/۰۴	۱-۱ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 15\%$
۱۷/۸	۸۰/۵	۰/۴۱	۲/۵۲	۲-۱ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 5\% + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 15\%$
۹۴/۸	۴۹/۸	۲/۱۸	۱/۵۶	۱-۲ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 20\%$
۳/۸	۵۰/۲	۰/۰۹	۱/۵۷	۲-۲ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 5\% + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 15\%$
۰/۴	۰/۱۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۴	۱-۳ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 10\%$
۸۵/۲	۶۶/۷	۱/۹۶	۲/۰۹	۲-۳ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 10\%$
۸/۶	۲۵/۶	۰/۲	۰/۸۰	۳-۳ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 5\% + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 15\%$

است منبع قابل توجهی برای استخراج اورانیوم باشند.

۲- روش استخراج اورانیوم از اسیدفسفریک حاصل از سنگهای معدنی سنگال توسط PN-1200 بسط داده شده است. دراین روش ۹۰ درصد اورانیوم موجود در اسیدفسفریک قابل بازیابی و تبدیل به محصول نهایی است. روش تدوین شده روشی کلی بوده و قابل استفاده برای هر معدن فسفات است.

۳- جداسازی اورانیوم از آهن در مرحله بازیابی و استخراج مایع - مایع با آلومین ۳۳۶ میسر است.

۴- برای آماده سازی خوراک اسیدفسفریک و برطرف کردن روغنهای و مواد آلی موجود در آن استفاده از الکلهای چرب پیشنهاد می شود.

محلول بازیابی شده از PN-1200 توسط اسید سولفوریک تا $\text{pH}=1/5$ اسیدی و آنگاه اورانیوم موجود در آن بطور انتخابی با فاز آلی محتوی ۱۰ درصد آلومین ۳۳۶ در کروژین در نسبت فازی $A/O=5/1$ استخراج می شود. فاز آلی بار شده از اورانیوم نخست با آب شسته شده سپس با کربنات آمونیوم ۲۰ درصد در نسبت فازی $A/O=1/4$ در ۴۰ درجه سانتیگراد بازیافت می گردد و در نتیجه بلورهای خالص تری کربنات آمونیوم اورانیل بدست می آید. این ترکیب در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد برشته شده و محصول اکسید اورانیوم (U_3O_8) را بوجود می آورد.

نتیجه گیری

۱- فسفاتهایی که منشاء رسوبی دارند ممکن

References

1. Ionizing Radiation; Sources and Biological effects, the UND scientific committee on Nuclear Radiation Impact. The 1982 Report to the UNO General Assembly, V. 1 pp, 257-260, 293-295, 413-414. (1982).
2. Th. D. Mollere, Uranium Recovery from Phosphoric Acid via extraction. Review of experience, Proceeding V. II, p. 49. ISEC (1986).
3. J. I. SKOROVAROV, Hydrometallurgical processing of Uranium Minerals, Atomizdat, Moscow, p.143, (1979).

DEVELOPMENT OF URANIUM EXTRACTION TECHNOLOGY FROM PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS WITH EXTRACTANT PN-1200

A. Hashemi, H. Movaseghi

Fuel and Beneficiation Department

Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

Phosphorites are the major mineral source for phosphate fertilizers production. However the phosphorites of sedimentary origin are radioactive due to small concentrations of uranium, thorium, radium, lead and polonium. Large world reserves of phosphorites and the quantities involved in fertilizers production make them a potential source of uranium. Recovery of uranium as by-product also produces environmentally safe fertilizers. The present report describes the results obtained in extraction of uranium from phosphoric acid with a novel efficient extractant of polyalkyl phosphazenes (PN-1200).

