Archive of SID
J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 36, pp. 19-26, 2006

مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ۳۶، صفحات ۲۶-۱۹، ۱۳۸۵

جداسازی اورانیوم از محلول فروشویی آنومالی ۶ منطقه خشومی

کامران نظری*، رقیه محمودی
معاونت تولید سوخت هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۴۳۳۵، تهران - ایران

چکیده: یکی از مهمترین معادن اورانیوم کشور که تخمین زده می‌شود مقادیر قابل توجّهی اورانیوم داشته باشد، در منطقه خشومی (۱۸۰ کیلومتری شمال‌شرقی یزد) واقع است. در این کار پژوهشی پس از عملیات فروشویی اسیدی بر روی سنگ معدن آنومالی ۶ معدن خشومی، غلظت محلول حاصل ۲۰ mg/l ±۱۲۰۰ تعیین شد. سپس با استفاده از روش استخراج مایع- مایع، رسوب‌گیری و کلسینه‌کردن، 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 آلامین-۳۳۶ در یک رقیق‌کنندهٔ 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 میلی‌گرم 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، آلامین-۳۳۶، استخراج با حلال، فروشویی، کلسینه کردن***

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

K. Nazari*, R. Mahmoudi
Fuel Department, AEOI, 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
تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۴/۳/۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۴/۱۰/۱۱

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

برای استفاده از اورانیوم در صنعت هسته‌ای، باید فرایندهای تغلیظ و خالص‌سازی انجام گیرند. اورانیوم خالص غنی‌شده منبع تولید انرژی در نیروگاههای تولید برق هسته‌ای است[۱]. پس از استخراج سنگ معدن و تغلیظ اولیه، اورانیوم به صورت آمونیوم‌دی‌اورانات (ADU) و یا آمونیوم‌اورانیل‌تری‌کربنات (AUTC) رسوب‌گیری می‌شود. این محصول همان کیک زرد است و رنگ آن زرد قناری است؛ در دمای $800^{\circ}C$ به U_3O_8 تبدیل می‌شود که سیاه‌رنگ است و به اصطلاح آنرا کیک زرد می‌گویند. باید توجّه داشت که در همهٔ خرید و فروش‌های بین‌المللی، اورانیوم به صورت ترکیب پایدار سیاه‌رنگ 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) [۲تا ۷].

با توجّه به اینکه تعداد معادن اورانیوم در ایران محدودند و از طرفی عیار اورانیوم هم در آنها پایین است، استفاده از روشهای هیدرومتالورژی برای تغلیظ اورانیوم به میزان گفته شده در استانداردهای مربوط کاملاً ضروری است. با توجّه 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 می‌شوند. در این روشها پس از استخراج اورانیوم از معدن، عملیات خُردکردن و فروشویی صورت می‌گیرد. سپس، اورانیوم وارد شده به فاز اسید از ناخالصیهای موجود جداسازی می‌شود. 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 آلامین-۳۳۶ یا تری‌بوتیل‌فسفات «TBP» در یک رقیق‌کننده که معمولاً یک برش نفتی است)، اورانیوم بطور انتخابی وارد فاز آلی می‌شود و ناخالصیها در فاز اسیدی باقی می‌مانند. پس از این مرحله، اورانیوم بوسیله فرایند عاری‌سازی[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 می‌شود. در این مرحله اورانیوم نسبتاً خالص بدست می‌آید. انتخاب پارامترهای مهم فرایندهای «آب- فلزکاری» «هیدرومتالورژی» به همراه مسائل اقتصادی از مهمترین عوامل موفقیت در معدن‌شناسی می‌باشد.

در این کار پژوهشی مهمترین پارامترهای هیدرومتالورژی، از جمله استخراج، عاری‌سازی، رسوب‌گیری و کلسینه‌کردن معدن خشومی «آنومالی شماره ۶»، بررسی شده‌اند و تفسیر نتایج به دست آمده و تخمین‌های زمین‌شناسی و اکتشافی، نشان خواهند داد که آیا معدن مورد بررسی ارزش سرمایه‌گذاری بیشتر را دارد یا نه؟ با توجّه به اهداف کلی سازمان انرژی اتمی ایران دربارهٔ کشف و شناسایی معادن جدید و غنی اورانیوم در داخل کشور، انجام چنین بررسی‌هایی ضروری است.

۲- روش‌های تجربی

۲-۱ تجهیزات

برای اندازه‌گیری غلظت اورانیوم و عناصر دیگر موجود در محلولهای آبی، از دستگاه جذب اتمی[۲] مدل (5000) از کمپانی Perkin-Elmer و دستگاه ICP مدل (OPTIMA 2000 DV) ساخت همان کمپانی، موجود در آزمایشگاه آنالیز مرکز کانه‌آرایی استفاده شده است. برای تجزیه و تحلیل اورانیوم در نمونه‌های جامد از دستگاه XRF مدل (PW 1480) ساخت کمپانی Philips موجود در واحد اکتشاف استفاده شده است. برای بررسی استخراج در دماهای مختلف، حمام‌های ویژه ترموکوپل‌دار بکار رفته است.

۲-۲ مواد شیمیایی

حلال آلامین-۳۳۶ که مخلوطی از نرمال تری‌اُکتیل‌آمین و نرمال‌تری‌دسیل‌آمین است از کمپانی Henkel Ind و حلالهای TBP و D2EHPA و TOPO از کمپانی Fluka Ind خریداری شده‌اند. این حلالها نیازی به خالص‌سازی اضافی نداشتند. از برش نفتی آلیفاتیک (از پالایشگاه تهران) به عنوان رقیق‌کننده استفاده شد. در برخی از موارد، الکل ایزودِکانول و یا نرمال دودِکانول (از کمپانی مِرک) برای جلوگیری از تشکیل فاز سوم بکار رفت. بقیه مواد مورد استفاده در آزمایشها، خالص (AR) و از کمپانی مِرک می‌باشند.

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

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- تجزیه و تحلیل خاک منطقه خشومی قبل از مرحلهٔ 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_2O_3 (%w)	Na_2O (%w)	MgO (%w)
۲۱۷/۵	۲۰/۵	۶	۶۰/۷۲	۰/۴۲۳	۱۲/۲۸	۲/۲	۱/۴۴
K_2O (%W)	F_2O_3 (%w)	P_2O_5 (%w)	MnO (%w)	CaO (%w)			
۳/۵۲	۶/۹	۰/۱۲۶	۰/۱۲۵	۶/۱			

حاوی ناخالصی‌های زیادی است. در ادامه کار، اورانیوم از سنگ معدن فروشویی شده و به صورت رسوب نسبتاً خالص U_3O_8 جداسازی می‌شود.

۲-۳ روش استخراج اورانیوم

با استفاده از اختلاط حجم‌های مختلف فاز آلی (آلامین بعلاوه نفت و دودِکانول) و فاز اسید محتوی اورانیوم درون دکانتور، یا درون اِرلن‌ها با حجم مشخص، فرایند استخراج انجام شد.

در این مرحله، نسبت حجم فاز آلی به حجم فاز آبی (O/A: Organic/Aqueous) پارامتر مهّمی است. پس از عمل اختلاط مدّتی صبر می‌کنیم تا دو فاز از هم جدا شوند؛ سپس بوسیلهٔ قیف جداکننده فاز آلی از فاز آبی جدا می‌شود. در این مرحله اورانیوم از فاز اسید (محلول فروشویی) به فاز آلی وارد می‌گردد. فاز آبی باقیمانده که رفینت (Raffinate) نامیده می‌شود به دستگاه آنالیز ارسال می‌شود. با استفاده از موازنه جرم میزان اورانیوم در فاز آلی تعیین می‌گردد. 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 غلظت‌های اورانیوم در فاز آلی و فاز آبی پس از برقراری تعادل حساب شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ فروشویی اسیدی

با توجّه 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 می‌باشد:

- نوع اسید و غلظت آن = H_2SO_4، ۶۰g/l
- دمای عملیات = 60^oC
- مادّه اکسیدکننده و غلظت آن = (MnO_2: ۲۰g/l)
- اندازه ذرّات خاک = ۴۲ mesh + (همه ذرات خاک از الک ۴۲ + مش عبور می‌کنند)
- مدّت عملیات = ۴ ساعت
- نسبت جرمی مایع به جامد = ۳/۲ (L/S)

نتیجهٔ آنالیز کامل محلول حاصل از فروشویی در جدول ۲ مندرج است.

بطوریکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود، غلظت اورانیوم ۱۲۰۰mg/l است که برای رسوب‌گیری مناسب نمی‌باشد، 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 می‌شود.

۳-۲ استخراج مایع- مایع

روش‌های 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 حلال‌های مختلفی برای جداسازی اورانیوم از محلول‌های اسید سولفوریکی می‌توان استفاده کرد، ولی در سال‌های اخیر، استفاده از یک حلال آلی آمینی (آمین نوع سوم) بنام آلامین-۳۳۶ که در یک برش نفتی (کروزین معمولی)، رقیق شده باشد متداول‌تر است. مزیّت عمده آلامین-۳۳۶ این است که نسبت به اورانیوم بسیار انتخاب‌گر است و در جاهایی که غلظت آهن و فلزات مزاحم دیگر زیادند، به طور مناسبی فقط سبب استخراج اورانیوم می‌شود. ایراد عمده کاربرد آلامین-۳۳۶ تشکیل فاز سوم در هنگام فرایند شیمیایی است که این ایراد با اضافه کردن یک الکل سنگین آلی، مانند نرمال دودِکانول به عنوان اصلاح‌کننده به آسانی برطرف می‌شود.

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

www.SID.ir

Archive of SID

فرمول شیمیایی آلامین به صورت (R_3N) با وزن مولکولی **۳۹۲** است، پس از تماس با اسید سولفوریک تبدیل به نمک آلامین $(R_3NH)_3SO_4$ می‌شود که این نمک با ساز و کار تبادل آنیونی، اورانیوم را از محلول اسید سولفوریک جدا می‌کند. معادله موازنهٔ مربوط، به صورت زیر است:

$$(R_3NH)_3SO_4 + UO_2(SO_4)^{2-} \Longleftrightarrow (R_3NH)_3UO_2(SO_4) + SO^{2-}_4$$

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 آلامین-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 آلامین-۳۳۶ به عنوان استخراج‌کننده، از نفت سفید آلیفاتیک به عنوان رقیق‌کننده و از دودِکانول 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 دودِکانول 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 مهّم دیگر در فرایند استخراج، تعیین درصد حجمی آلامین-۳۳۶ است. محلول‌هایی از حلّ آلامین-۳۳۶ در نفت سفید با درصدهای حجمی مختلف ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ تهیه شد. درصد استخراج اورانیوم بر حسب غلظت آلامین-۳۳۶ در جدول ۴ مندرج است.

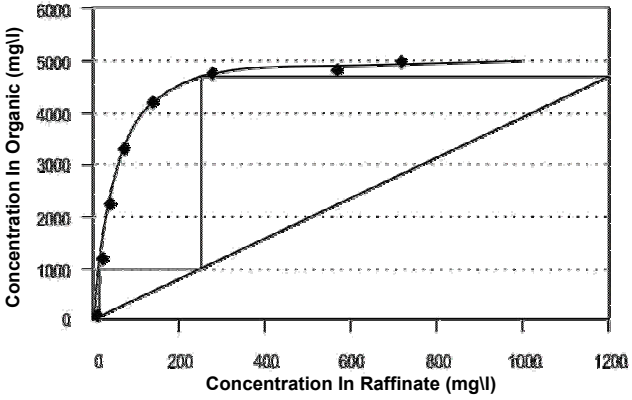
جدول ۳- اثر مقدار درصد دودِکانول در میزان استخراج اورانیوم از فاز آلی و زمان جدا شدن فازها در درجه حرارت محیط و حلال ۳٪ حجمی آلامین در نفت سفید.

درصد دودِکانول (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

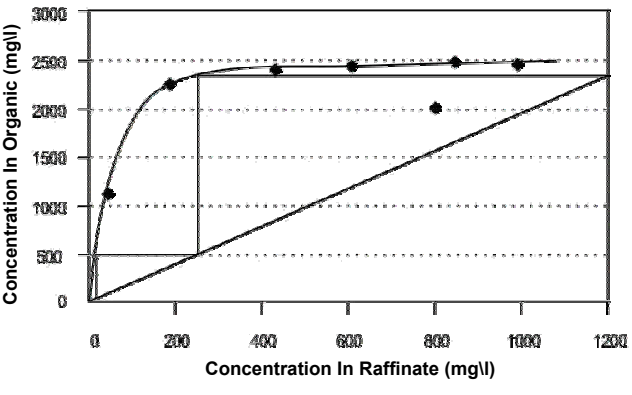
جدول ۴- درصد استخراج اورانیوم برحسب درصدهای مختلف حلال آلامین در نفت سفید: زمان اختلاط ۳ دقیقه، دمای محیط، نسبت فازهای مختلف (O/A).

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



شکل ۱- نمودار مک‌کیب- تایلی برای آلامین ۵٪ و ۳٪ دودِکانول در کروزین.



شکل ۲- نمودار مک‌کیب- تایلی برای آلامین ۳٪ و دودِکانول ۲٪ در کروزین.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۵- پارامترهای مهم مک‌کیب- تایلی در استخراج اورانیوم از محلول اسید سولفوریک در دمای محیط.

حلاّل 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	۲۵۰۰	۱/۹۱	۲۰	٪۹۰
آلامین ۳۳۶، ۵٪ حجمی	۲	۵۰۰۰	۳/۸	۲۰	٪۹۰

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

از مجموعه فعالیت‌های آزمایشی نتیجه گرفته می‌شود که حلال آلی ۳٪ آلامین با ۲٪ دودِکانول در نفت سفید به عنوان رقیق‌کننده، حالت بهینه را دارد و ظرفیت بارگیری آن ۲۵۰۰mg/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 (تری‌بوتیل‌فسفات) بر سیستم آلامین- نفت سفید- دودِکانول آزمایشهایی انجام گرفت و مشاهده شد که در اثر اضافه کردن TBP به حلال استخراج‌کننده، میزان استخراج کاهش می‌یابد؛ همچنین در مرحله عاری‌سازی موجب تجمّع ذرّات جامد کلوئیدی در سطح مشترک دو فاز می‌شود که نامطلوب است. در این مرحله، برای مشاهدهٔ 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 ^{o}C ۲۰ الی ^{o}C ۲۵ بود).

۳-۳ عاری‌سازی

پس از فرایند استخراج، اورانیوم از فاز اسید سولفوریک محتوی ناخالصی‌های مزاحم به طور انتخابی وارد فاز آلی استخراج‌کننده (۳٪ حجمی آلامین-۳۳۶ + ۲٪ حجمی دودِکانول + نفت سفید) می‌شود. در مرحله بعدی این اورانیوم به فاز آبی مناسبی برگردانده می‌شود که آن را فرایند عاری‌سازی نامیده‌اند. بسته به نوع محلول عاری‌ساز، محصول این فرایند متفاوت خواهد بود. برای مثال، اگر از کربنات سدیوم به عنوان عامل عاری‌ساز استفاده شود، محلول منجر به تولید آمونیوم‌دی‌اورانات (ADU) می‌گردد؛ چنانچه از محلول آمونیوم‌بی‌کربنات استفاده شود، محصول آمونیوم‌اورانیل‌تری‌کربنات (AUTC) است که منجر به تولید آمونیوم‌اورانیل‌کربنات (AUC) می‌شود.

در این کار تحقیقاتی، از محلول کربنات سدیوم به عنوان عامل عاری‌سازی استفاده شده است. البته از آمونیوم سولفات، سدیوم کلراید، هیدراکسید سدیوم و بسیاری از محلول‌های قلیایی دیگر هم برای عاری‌سازی فاز آلی می‌توان استفاده کرد، ولی تجارب موجود و اطلاعات پیشین نشان می‌دهد که کربنات سدیوم مناسب‌تر است. عاری‌سازی در دو مرحله صورت گرفت؛ زمان اختلاط ۴ دقیقه، نسبت فازهای آلی و آبی O/A= ۱/۱، دماهای محیط و محلول عاری‌سازی معادل ۱۵٪ وزنی کربنات سدیوم بود. به عنوان مثال، برای حلال آلی (۵٪ حجمی آلامین + ۳٪ حجمی دودِکانول + نفت سفید) مقدار اورانیوم در محلول عاری‌سازی ۶۳۰۰mg/l بدست می‌آید و برای حلال آلی (۳٪ حجمی آلامین + ۲٪ حجمی دودِکانول + نفت سفید)، ۳۱۰۰mg/l حاصل می‌شود. مشاهدات نشان داد که اورانیوم باقیمانده در این مرحله در فاز آلی، ناچیز است (کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر). فاز آلی مجدداً جهت استخراج دوباره اورانیوم به فرایند استخراج برگردانده می‌شود.

۳-۴ رسوب‌گیری

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

$$2[UO_2(SO_4)^{-4}_3] + 6NH_3 \Longleftrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4SO^{-2}_4$$

www.SID.ir

Archive of SID

دمای فرایند برای رسوب‌گیری مناسب‌تر در حدود «۵۰±۵» درجه سانتی‌گراد کنترل شد. پس از گذراندن از صافی و جداسازی رسوب زرد رنگ از محلول محتوی آن، رسوب ADU دوباره در اسید نیتریک ۵٪ حل و به گروه آنالیز فرستاده شد. نتیجهٔ 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 زردرنگ (آمونیوم‌دی‌اورانات) به فرمول شیمیایی $(NH_4)_2U_2O_7$ از صافی، رسوب ابتدا در دمای محیط خشک می‌شود، سپس در دمای $700-800^oC$ در مدّت ۱۰ تا ۱۵ ساعت به اکسید اورانیوم تیره رنگ تبدیل می‌گردد. این محصول مخلوطی از اکسیدهای مختلف اورانیوم $(UO_2, UO_3, U_3O_8,...)$ است که نسبت استکیومتری آن بطور کامل شناخته نشده است و به عنوان محصول خالص‌سازی اولیه اورانیوم (U_3O_8) حمل و نقل می‌شود و به فروش می‌رسد (در برخی از موارد، با اشتباه مصطلح، به آن کیک زرد می‌گویند). معادله شیمیایی فرایند کلسینه‌شدن به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:

$$9(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow[700-800]{\text{دمای درون کوره}} 6U_3O_8\uparrow + 14NH_3\uparrow + 10H_2O\uparrow + 2N_2\uparrow + 5/2O_2\uparrow$$

هنگامیکه دما به 260^oC می‌رسد آب از محیط عمل خارج می‌شود، سپس آمونیاک در دمای $320-370^oC$ متصاعد و با افزایش دما تا 450^oC نیتروژن نیز به تمامی خارج می‌شود. در دماهای بالاتر (500^oC به بالا)، برخی از هیدراتهای اورانیومی UO_3 مانند $UO_3+1/2H_2O$ به وجود می‌آید که در دماهای $600-800^oC$ شکسته شده و به U_3O_8، آب و اکسیژن تبدیل می‌شوند.

در یکی از آزمایشها، ۴/۵۴۷۰ گرم ADU تولید شده به همراه کاغذ صافی (بدون خاکستر) تحت عمل کلسینه‌کردن قرار گرفت. جدول ۷ تغییرات وزن نمونه برحسب دما را نشان می‌دهد، مدّت ماندگاری در هر دما، در حدود ۲ ساعت است.

تغییر ناگهانی بین 200^oC و 300^oC در اثر از بین رفتن کاغذ صافی به وزن تقریبی ۱/۸۴۱۵ گرم است. رسوب تیره رنگ (قهوه‌ای- مشکی تیره) به دست آمده، محصول نهایی است و فرض می‌شود که فرمول نهایی آن U_3O_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 ۷۰٪ وزنی U_3O_8 است، همچنین با محاسبه مقدار اورانیوم اولیه و میزان اورانیوم بازیابی شده (بیلان جرم صورت می‌گیرد)، درصد بازیابی حداقل ۸۵٪ گزارش می‌گردد.

۳-۶ بحث

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

با توجّه به پایین بودن میزان مولیبدنیوم (Mo) در سنگ معدن، استفاده از آلامین-۳۳۶ یکی از بهترین گزینه‌ها است. زیرا مولیبدنیوم رقیب اصلی اورانیوم در سیستم استخراج با آلامین-۳۳۶ است. نتایج آزمایشها نشان دادند که استفاده از آلامین-۳۳۶ به میزان ۳٪ یا ۵٪ حجمی بعلاوه ۲٪ الی۳٪ دودِکانول در

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_3O_8 برحسب دما.

تغییر درجه حرارت (^oC)	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰
تغییر وزن ADU(g)	۴/۵۴۷۰	۴/۳۴۱۲	۲/۷۶۵۳	۲/۶۳۳۸	۲/۶۳۳۳	۲/۶۳۳۲	۲/۶۳۰۹	۲/۵۸۵۱

www.SID.ir

Archive of SID

نفت سفید نتایج مناسبی به دست می‌دهد. با توجّه به گران‌قیمت بودن آلامین، حلال رقیق‌تر ارجح است، بنابراین حلال آلی ۳٪ حجمی آلامین-۳۳۶ بعلاوه ۲٪ حجمی دودِکانول به همراه نفت سفید آلیفاتیک (غیر معطّر) برای سیستم استخراج پیشنهاد می‌شود.

نمودار مک‌کیب- تایلی رسم شده برای فاز آلی ۳٪ آلامین، نشان می‌دهد که در طی ۲ مرحله استخراج با حلاّل به طور جریان متقابل، بیش از ۹۰٪ اورانیوم از محلول فروشویی جداسازی می‌شود. در این حالت نسبت فازها $O/A \cong ۱/۲$ است. هنگام عملیات پیوسته در (کارخانه اصلی)، این پارامترها بسیار مهّم می‌باشند. ظرفیت بارگیری ۲۵۰۰mg/l گزارش می‌شود.

با افزودن مقدار درصد اصلاح‌کننده (دودِکانول)، 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 توجّه به محیط اسیدی، تغییرات درصد استخراج با pH محلول بررسی نشده است.

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

رسوب ADU به دست آمده، از نظر فنی مورد قبول بوده و درجهٔ خلوص مناسبی دارد و محصول $U_۳O_۸$ نهایی از نظر استانداردهای بین‌المللی مورد قبول می‌باشد. در این حالت محصول نهایی $U_۳O_۸$ دارای ۷۰٪ خلوص (نسبت به $U_۳O_۸$) بوده و بازده جداسازی اورانیوم از محلول فروشویی اولیه، بیش از ۸۵٪ گزارش می‌گردد.

با توجّه 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 آلامین-۳۳۶ و اسید سولفوریک فعالیت‌های زیادی صورت نگرفته است. نتایج آزمایشها نشان دادند که افزودن حلاّل تری‌بوتیل‌فسفات (TBP به عنوان عامل شوینده) تأثیر منفی دارد. در این مورد، ادامه آزمایشها عمل مناسبی به نظر می‌رسد.

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

۴- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که امکان جداسازی اورانیوم از معدن خشومی (آنومالی ۶) وجود دارد. درجهٔ خلوص $U_۳O_۸$، 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 آلامین + ۲٪ حجمی نرمال دودِکانل + نفت سفید»، ۲ مرحله عاری‌سازی با محلول ۱۵٪ وزنی بی‌کربنات‌سدیوم 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 مؤثّر در بهینه‌سازی فرایند خالص‌سازی اورانیوم از معدن خشومی، آنومالی ۶، آزمایشهای بیشتری لازم است.

تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانیم از مساعدتهای ریاست محترم مرکز کانه‌آرایی 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 کانه‌آرایی 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

www.SID.ir

Archive of SID

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).

www.SID.ir