J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 61, pp. 49-57, 2012

مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ۶۱، صفحات ۵۷-۴۹، ۱۳۹۱

تعیین شرایط بهینه‌ی فرایند انحلال اسیدی کانسنگ توریم- اورانیم زریگان با استفاده از روش تاگوچی

سعید علمدار میلانی*[۱]، بهرام رضایی[۲]، علی امامی[۲]

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۸۹۳، تهران ـ ایران
۲. گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، صندوق پستی: ۱۴۳-۱۴۱۱۵، تهران ـ ایران

چکیده: امکان استفاده از فرایند هضم و کارایی آن در فرآوری کانی‌های توریم و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر آن مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. برای این منظور نمونه‌هایی از منطقه‌ی زریگان مورد بررسی کانی‌شناسی و آزمایشگاهی قرار گرفتند. این نمونه‌ها که حاوی کانی‌هایی نظیر آنورتیت، کوارتز، سانیدین، ورمیکولیت، آلبیت، ژیپس، مسکویت، آناتاز و منیتیت بودند، ابتدا با استفاده از سنگ‌شکن فکی و توسط آسیای گلوله‌ای خرد شده و سپس عملیات هضم اسیدی دما- بالا بر روی آن‌ها انجام شد. عمل انحلال، پس از رقیق کردن مخلوط حاصل از عملیات هضم، با استفاده از فروشویی هم‌زنی به انجام رسید. اثر پارامترهای مختلف مانند اندازه‌ی ذرات، دما، زمان، غلظت سولفوریک اسید و نسبت اسید به ماده‌ی معدنی مورد مطالعه قرار گرفتند، که حاصل آن ابعاد ذره‌ی ۲۵۰ میکرون، دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، زمان ۵ ساعت، غلظت سولفوریک اسید ۱۰٫۸ مول بر لیتر و نسبت وزنی اسید به ماده‌ی معدنی ۳ به عنوان مقادیر بهینه است. تحت این شرایط، بیشینه بازیابی توریم ٪۹۲ به دست آمد. هم‌چنین تأثیر غلظت نیتریک اسید به عنوان اکسیدان بر روی بازیابی توریم در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت، که در غلظت ۲ مول بر لیتر آن، بازیابی توریم به ٪۹۷ افزایش یافت.

کلیدواژه‌ها: هضم اسیدی، فروشویی، کانسنگ توریم- اورانیم، زریگان، بهینه‌سازی، روش تاگوچی

Determination of Optimum Process Conditions for Sulfuric Acid Dissolution of Zarigan Thorium-Uranium Ore Using Taguchi Method

S.A. Milani*[1], B. Rezai[2], A. Emami[2]

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14893-836, Tehran – Iran
2. Mining Engineering dpt., Researches and Science Campus, Azad University, P.O.Box: 143-14115, Tehran – Iran

Abstract: This paper deals with the study of digestion and leaching process effectiveness in thorium minerals processing, and determining the optimum process conditions for acidic leaching of thorium-uranium ores in Zarigan region to dissolve thorium. To do this, some samples from Zarygan region were studied mineralogically in laboratory. The sample containing minerals such as Anorthite, Quartz, Sanidine, Vermiculite, Albite, Gypsum, Muscovite, Anatase and Magnetite were ground in specified dimensions and then mixed with concentrated sulfuric acid. Then the mixture was heated to a high temperature. After diluting the mixture with water, it was dissolved by means of agitation leaching. The effects of different parameters such as particle size, temperature and time of digestion, concentration of sulfuric acid, and acid to ore ratio, with the aim of determining their optimum value, were studied which resulted in the following optimum values for the above-mentioned parameters: particle size of 250 μm, temperature of 180 °C, time of 5h, concentration of sulfuric acid of 10.8 mol/lit, and acid to ore ratio of 3. Under these conditions, maximum recovery of thorium was 92%. Nitric acid (oxidant) concentration effect on the recovery of thorium in the optimum conditions was studied, and for the 2M of nitric acid concentration, thorium recovery of 97% was obtained.

Keywords: ***Acid Digestion, Leaching, Thorium- Uranium Ore, Zarighan, Optimization, Taguchi Method***

*email: salamdar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۶/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۱۲

Archive of SID
www.SID.ir

۱. مقدمه

با توجه به افزایش تقاضا برای سوخت، محدودیت منابع فسیلی و هم‌چنین اثرات گلخانه‌ای ناشی از انتشار کربن دی‌اکسید ایجاد شده از سوخت‌های هیدروکربنی و زغال، فن‌آوری هسته‌ای یک جای‌گزین مناسب به شمار می‌رود [۱، ۲]. در حال حاضر مقدار زیادی از تولید برق هسته‌ای دنیا براساس چرخه‌ی سوخت اورانیمی است. اورانیم طبیعی حاوی تنها ۰٫۷٪ اورانیم-۲۳۵ (ایزوتوپ قابل شکافت اورانیم) است. اورانیم-۲۳۳ ایزوتوپ قابل شکافت دیگری است که به ویژه برای رآکتورهای گرمایی مناسب است و از بمباران نوترونی توریم-۲۳۲ به دست می‌آید [۱].

به دلیل وجود ذخایر عظیم توریم، کم شدن ذخایر محدود اورانیم و هم‌چنین نیاز شدید آینده‌ی جهان به انرژی، فرآوری توریم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. ضمناً علاوه بر فراوانی نسبتاً بالای توریم نسبت به اورانیم (۲ تا ۳ برابر)، مزایای دیگری چون امکان پایان یافتن منابع اورانیم، سطح مقطع جذب نوترونی بالای توریم (حدود ۲٫۸ برابر)، قابلیت کار با طیف نوترون تند و گرمایی، کارایی بالاتر ذخیره‌سازی و هم‌چنین تولید کم‌تر اکتینیدهای دراز- عمر، توریم را به عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده‌ی جهان مطرح ساخته است [۲، ۳].

توریم دارای کاربردهای متعدد دیگری از جمله در شتاب‌دهنده‌ها، لوله‌های الکترونی، رشته‌های لامپ‌های التهابی، جوشکاری و ذوب، متالورژی و سرامیک‌ها، ساخت بوته‌های ذوب، و استفاده از آن به عنوان کاتالیزگر در اکسایش سولفور دی‌اکسید به سولفور تری‌اکسید، کربن منواکسید به کربن دی‌اکسید و آمونیاک به نیتریک اسید نیز است [۴، ۵]. لذا، با توجه به برنامه‌ی فعلی کشور مبنی بر توسعه‌ی برق هسته‌ای و هم‌چنین نیازهای انرژی کشور در آینده، استفاده از توریم در رآکتورهای هسته‌ای برای تولید انرژی اجتناب‌ناپذیر است.

کانی‌های توریم را نمی‌توان به طور مستقیم به عنوان سوخت به کار گرفت بلکه باید با انجام عملیات شیمیایی و فیزیکی متفاوت آن‌ها را به شکل قابل استفاده در رآکتورهای هسته‌ای تبدیل کرد.

کانی اصلی توریم مونازیت است که یک ماده‌ی معدنی فسفاتی پیچیده‌ی حاوی فسفات‌های توریم و عناصر خاکی نادر (حدود ۶ درصد ThO_2، ۶۰ درصد اکسید عناصر خاکی نادر، ۴ درصد UO_2 و ۲۸ درصد P_2O_5) است [۶، ۷]. اما مطابق مطالعات اکتشافی انجام شده در سازمان انرژی اتمی ایران، سنگ معدن زریگان که جزء بهترین ذخایر توریم ایران محسوب می‌شود همانند سایر سنگ معدن‌های حاوی اورانیم و توریم در ایران، دارای متوسط عیار توریم و اورانیم به ترتیب، ۶۲۰ و ۴۵۰ گرم بر تن است که جزء سنگ معدن‌های کم عیار محسوب می‌شود.

پس از تهیه‌ی تصویرهای ماهواره‌ای منطقه‌ی زریگان و تلفیق آن با داده‌های پردازش شده‌ی رادیومتری هوایی توسط بخش اکتشاف سازمان انرژی اتمی، دو آنومالی (ناهنجاری) پرتوزا در منطقه مشخص شده است. عملیات اکتشافی در دو آنومالی یکی در جنوب در محدوده‌ای به مساحت ۱۳۰ هکتار و دیگری در شمال غرب در محدوده‌ای به مساحت ۲۸۰ هکتار انجام شده است. در بررسی‌های اولیه و پی‌جویی‌های اکتشافی مشخص شده است که در آنومالی شمالی میزان توریم بیش‌تر از اورانیم است به طوری‌که نسبت این دو در بعضی از نقاط به بیش از ۱۰ نیز می‌رسد. اما در آنومالی جنوبی میزان اورانیم بیش از توریم و نسبت اورانیم به توریم در این آنومالی در حدود ۲ است. مهم‌ترین واحدهای سنگی تشخیص داده شده در آنومالی جنوبی شامل توف آلبیتی، گرانیت زریگان، آمفیبول و توف‌های نفوذی آتشفشانی هستند. تمامی این سنگ‌ها از نوع متاسوماتیتی‌اند که در آمفیبول میزان توریم بیش‌تر از بقیه است. ضمناً مشخص شده است که کانی‌های متاسوماتیت و در بین آن‌ها کانی‌های مونازیتی منبع عمده‌ی عناصر پرتوزای توریم و اورانیم هستند [۸].

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان داده است که این کانی‌ها به عنوان کانی‌های مقاوم[1] یا سرسخت بوده و به راحتی در اسید حل نمی‌شوند و باید از روش‌های با شرایط ویژه مانند دما- بالا و زمان طولانی استفاده کرد [۹، ۱۰]. از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان عملیات هضم[2] و یا فروشویی تحت فشار را نام برد. فتحی حبشی [۵] گزارش کرده است که امکان هضم مونازیت و سایر کانی‌های حاوی توریم به وسیله‌ی هر دو فرایند سولفوریک اسیدی و سود سوزآور وجود دارد و مدار هضم و فروشویی هر دو فرایند همراه با جزییات آن‌ها نیز ارایه شده است. در روش هضم سولفوریک اسیدی، از مواد شیمیایی ارزان و در دسترس، استفاده می‌شود که به غیر از مواد بی‌ارزش، سایر کانی‌ها از جمله کانی‌های توریم را حل می‌کند و برای تولید در مقیاس بالا مناسب است. اما سود سوزآور داغ، مواد بی‌ارزش (گانگ) را حل می‌کند و عناصر با ارزش را به صورت ترکیبات جامد باقی می‌گذارد که می‌توانند برای تشکیل یک کیک از اکسیدهای فلزی آبدار (رسوب‌های اکسیدی فلزی) شستشو داده شده، صاف و خشک شوند.

www.SID.ir

فرایند هضم سولفوریک اسیدی در برنامه‌ی انرژی اتمی آزمایشگاه آمس[۳] و در دانشکده‌ی ایالتی ایووا و فرایند هضم با سود سوزآور با همکاری مؤسسه‌ی باتلت مموریال[۴] به کار گرفته شده است. جزییات این فرایندها و سایر روش‌های هضم ماسه‌های مونازیتی در منابع ۹، ۱۰ و ۱۱ توصیف شده است.

مقاله‌ی حاضر، بازیابی توریم از سنگ معدن منطقه‌ی زریگان از طریق انحلال اسیدی را مورد بررسی قرار داده، و به بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر آن با استفاده از طرح تاگوچی می‌پردازد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ طراحی آزمایش

روش تاگوچی یکی از روش‌های مؤثر در طراحی آزمایش است که در بسیاری از پژوهش‌ها به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در این مقاله نیز به منظور یافتن شرایط بهینه‌ی انحلال اسیدی کانسنگ اورانیم- توریم زریگان از طرح آزمایشی تاگوچی $L'_{۲۵}$ برای بررسی پنج متغیر اندازه‌ی ذره، دما، زمان، غلظت اسید و نسبت اسید به ماده‌ی معدنی (چگالی پالپ) و هر کدام در پنج سطح استفاده شد. پارامترهای مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. در روش طراحی آزمایش از نسبت علامت به نوفه[۵] (S/N) برای تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده شد. نظر به این که هدف این مطالعه، تعیین ترکیب آزمایش با کارایی بالاتر بود به همین دلیل از معادله‌ی تعیین‌کننده‌ی نسبت S/N هر چه بزرگ‌تر بهتر[۶] استفاده شد. در این حالت مقدار نسبت S/N برای آزمایش iام به صورت زیر داده می‌شود [۱۲، ۱۳، ۱۴]

$$S/N = -۱۰\log\left(\frac{۱}{n}\sum_{i}\frac{۱}{y_i^{۲}}\right) \qquad (۱)$$

که در آن، n و y_i به ترتیب، تعداد آزمایش و مقدار پاسخ موردنظر فرایند در آزمایش iام است.

جدول ۱. طرح تاگوچی $L'_{۲۵}$، پارامترهای مورد مطالعه و سطوح آن‌ها

پارامتر	سطوح				
	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم	سطح چهارم	سطح پنجم
اندازه‌ی ذره (میکرون)	۲۵۰	۱۸۰	۱۲۵	۹۰	۶۳
دما (سانتی‌گراد)	۱۴۰	۱۶۰	۱۸۰	۲۰۰	۲۲۰
زمان (ساعت)	۱	۲	۳	۴	۵
غلظت اسید (مول بر لیتر)	۹	۱۱	۱۲	۱۴	۱۶
نسبت اسید به ماده‌ی معدنی	۲	۳	۴	۶	۷٫۵

۲.۲ مواد و معرف‌ها

ماده‌ی معدنی ورودی، نمونه‌ی نماینده‌ی سنگ معدن زریگان بود. نمونه‌برداری به صورت سطحی و سیستماتیک با شبکه‌بندی سطحی و با فواصل ۲ متر در ۲ متر از هر رخنمون با وزن مشخص و یکسان (۰٫۵ کیلوگرم از هر نقطه) انجام شد.

سولفوریک اسید، نیتریک اسید و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز، همگی با خلوص تجزیه‌ای و محصول شرکت‌های مرک و فلوکا بودند.

۳.۲ تجهیزات آزمایش

برای تعیین فاز نمونه‌ی نماینده‌ی کانسنگ زریگان، الگوی پراش پودری پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PW1800 با خط طیفی تابش تک رنگ k_α مس با طول موج ۱٫۵۴۰۴ Å ثبت شد.

عملیات خردایش به وسیله‌ی دستگاه‌های سنگ‌شکن فکی مدل رج[۷] و آسیای گلوله‌ای مدل ایکس. ام. بی ۶۷[۸]، به انجام رسید.

تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی نماینده با استفاده از طیف‌سنج فلوئورسانی پرتو ایکس مدل Axford ED2000 انجام شد.

آزمایش‌های انحلال نمونه‌ی نماینده در اتوکلاو استوانه‌ای شکل از جنس فولاد مقاوم در برابر اسید و باز و قابل تنظیم به طور خودکار در $\pm ۲^{\circ}C$ در گستره‌ی دمایی ۰ تا $۳۰۰^{\circ}C$، انجام شد. این اتوکلاو دارای حجم و تندی چرخش به ترتیب، ۲۵۰ میلی‌لیتر و ۱۳۰ دور بر دقیقه بوده و دمای درون اتوکلاو از طریق یک محفظه‌ی گرمایشی خارجی عایق‌بندی شده تأمین می‌شد.

غلظت Th(IV)، U(VI) و دیگر یون‌ها در محلول‌های فروشویی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری اتمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) اندازه‌یابی شد.

۴.۲ روش آزمایش

پس از نمونه‌برداری از سنگ معدن، ابتدا عیار عناصر و نوع کانی‌های مختلف موجود در آن تعیین شد. آن‌گاه، نمونه‌ی نماینده‌ی سنگ معدن زریگان، نخست توسط سنگ‌شکن فکی و سپس توسط آسیای گلوله‌ای آسیا شد. آسیای گلوله‌ای مورد استفاده دارای قطر، حجم داخلی و سرعت بحرانی، به ترتیب، برابر با ۲۸۵ میلی‌متر، ۱٫۲ لیتر و ۸۶٫۳۶ دور بر دقیقه بود. نسبت بار خردکننده به ماده‌ی معدنی ۲ به ۱ و حجم کل بار در آسیا برابر

Archive of SID
www.SID.ir

٪۴۵ انتخاب شد. به منظور تعیین توزیع توریم در محدوده‌های مختلف دانه‌بندی محصول خروجی سنگ‌شکن فکی و آسیای گلوله‌ای، از سرند آزمایشگاهی استفاده شد. اندازه‌های در نظر گرفته شده ۶۳، ۹۰، ۱۲۵، ۱۸۰ و ۲۵۰ میکرون بودند.

از فرایند انحلال (سولفوریک) اسیدی برای هضم بخش‌های مختلف دانه‌بندی به دست آمده از مرحله‌ی کانه‌آرایی استفاده شد. این کار توسط یک اتوکلاو دوار انجام شد. این آزمایش‌ها در شرایط مختلف اندازه‌ی ذرات، دما، زمان، غلظت سولفوریک اسید و نسبت اسید به ماده‌ی معدنی انجام شدند. انتخاب سطوح این پارامترها با توجه به کارهای قبلی و مطالعات انجام شده صورت گرفت [۱۵، ۱۶]. پس از انجام عملیات هضم، خمیر به دست آمده، سرد شده و با آب به نسبت وزنی ۱۰ به ۱ رقیق‌سازی شده و به مدت ۳ ساعت در همزن مغناطیسی تحت عملیات فروشویی قرار گرفت. پس از صاف کردن محلول به دست آمده، محلول زیر صافی و جامد عیارسنجی شدند.

به منظور بازیابی بیش‌تر توریم، محیط عملیات هضم اسیدی در وضعیت اکسایشی مناسب قرار داده شد. برای این منظور از نیتریک اسید به عنوان اکسیدان استفاده شد. برای بررسی تأثیر غلظت اکسیدان (نیتریک اسید) بر بازیابی توریم، یک رشته آزمایش در محدوده‌ی غلظتی ۱ تا ۵ مول بر لیتر نیتریک اسید در شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای سایر پارامترها انجام شد.

۳. یافته‌ها

۱.۳ کانه‌آرایی

جدول ۲ نتایج تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی نماینده‌ی سنگ معدن زریگان را نشان می‌دهد. براساس اطلاعات این جدول، در سنگ معدن مذکور کانی‌های مختلف مانند کوارتز، آلبیت، رس، ... وجود دارند.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی عناصر مختلف موجود در سنگ معدن زریگان

ترکیب	مقدار (٪)	ترکیب	مقدار (٪)	عنصر	مقدار (ppm)
Na_2O	۱٫۱۴	CaO	۷٫۵۲	Sr	۶۵۰
CaO	۰٫۸۲	TiO_2	۵٫۶۴	Y	۱۰۰۰
Al_2O_3	۹٫۵۲	Cr_2O_3	۰٫۲۰	Zr	۴۰۰
SiO_2	۵۲٫۰۰	Fe_2O_3	۲٫۷۰	Th	۵۰۰
P_2O_5	۰٫۴۶	BaO	۰٫۱۰	U	۴۰۰
SO_2	۰٫۴۶	La_2O_3	۰٫۳۴	Cl	۳۰۳
K_2O	۲٫۴۶	Ce_2O_3	۰٫۴۰		

روش تعیین ترکیب فازهای کانی‌شناختی سنگ معدن زریگان کانی‌های تشکیل‌دهنده‌ی سنگ معدن را به صورت جدول ۳ نشان داد. همان‌طور که از این جدول مشخص است کانی‌های فلدسپات (آنورتیت، سانیدین و آلبیت) و کوارتز کانی‌های اصلی و کانی‌های ژیپس، ورمیکولیت، مسکویت، آناتاز و منتیت کانی‌های فرعی سنگ معدن هستند.

به عنوان اولین بخش کانه‌آرایی، پس از خردایش سنگ معدن تا ابعاد ۵ میلی‌متر با استفاده از سنگ‌شکن فکی، نمونه‌ی خرد شده تحت عملیات آسیاکنی با استفاده از آسیای گلوله‌ای قرار گرفت. شرایط آسیا کاملاً بهینه شده و سرعت آن برابر ۷۵ درصد سرعت بحرانی (یعنی برابر ۶۵ دور بر دقیقه) انتخاب شد [۱۷]. آن‌گاه، نمونه‌ی آسیا شده، با استفاده از مجموعه سرندهای آزمایشگاهی، طبقه‌بندی شد. جدول ۴ تجزیه‌ی سرندی نمونه‌ی نماینده در دانه‌بندی‌های مختلف را نشان می‌دهد.

۲.۳ عملیات هضم و فروشویی

با استفاده از طرح تاگوچی، شرایط بهینه‌ی انحلال اسیدی نمونه‌ی نماینده‌ی کانسنگ توریم- اورانیم زریگان برای انحلال توریم تعیین شد. متغیرهای تحت مطالعه شامل اندازه‌ی ذرات از ۶۳ تا ۲۵۰ میکرون، دما از ۱۴۰ تا ۲۲۰°C، زمان در گستره‌ی ۱ تا ۵ ساعت، غلظت سولفوریک اسید در بازه‌ی ۹ تا ۱۶ مول بر لیتر، و نسبت اسید به ماده‌ی معدنی از ۲ تا ۷٫۵ بودند (جدول ۱). شرایط بهینه‌ی انحلال پیشنهادی نرم‌افزار در جدول ۵ آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول در شرایط بهینه‌ی معرفی شده توسط نرم‌افزار، میزان بازیابی توریم برابر ۹۲٫۰ درصد پیش‌بینی شده است که با انجام آزمایش تأییدی در این شرایط بهینه، مقدار پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار تأیید گردید. نتایج این آزمایش در جدول ۶ آورده شده است.

علاوه بر شرایط بهینه، چندین مجموعه شرایط دیگری نیز توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد، که برای بالا بردن ضریب اطمینان و صحت انجام آزمایش‌ها، آزمایش دوم نیز انجام داده شد. شرایط و نتایج آزمایش دوم نیز، در جدول‌های ۵ و ۶ داده شده است.

۳.۳ تأثیر غلظت اکسیدان (نیتریک اسید) بر میزان بازیابی توریم

به منظور بررسی تأثیر غلظت نیتریک اسید به عنوان اکسیدان بر میزان بازیابی توریم، یک رشته آزمایش در شرایط بهینه‌ی به دست آمده، با غلظت‌های ۱ تا ۵ مول بر لیتر نیتریک اسید انجام شد. نتایج در جدول ۷ آورده شده است.

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۳. ترکیب کانی‌های مختلف موجود در سنگ معدن زریگان

کانی	آنورتیت	کوارتز	سانیدین	ورمیکولیت	آلبیت	ژیپس	مسکویت	آناتاز	منیتیت
مقدار (٪)	۴۷٫۸	۱۸٫۷	۸٫۴	۶٫۹	۶٫۲	۶٫۱	۲٫۸	۲٫۵	۰٫۶

جدول ٤. دانه‌بندی نمونه‌ی نماینده‌ی کانسنگ توریم- اورانیم زریگان

دانه‌بندی	وزن (٪)	عیار توریم (ppm)	توزیع توریم (٪)
۲۵۰	۲۰	۴۰۰	۱۳٫۱۴
۱۸۰	۱۹٫۷۱	۶۰۰	۱۹٫۴۳
۱۲۵	۲۲٫۷۱	۶۵۰	۲۴٫۲۵
۹۰	۲۵٫۱۵	۶۵۰	۲۶٫۸۵
۶۳	۱۲٫۴۳	۸۰۰	۱۶٫۳۳

جدول ۵. شرایط بهینه‌ی پیشنهادی توسط نرم‌افزار برای بازیابی توریم

شماره آزمایش	اندازه‌ی ذره (میکرون)	دما (°C)	زمان (h)	غلظت اسید ($mol\ L^{-1}$)	نسبت اسید به ماده‌ی معدنی	بازیابی (٪)
۱	۲۵۰	۱۸۰	۵	۱۰٫۸	۳	۹۲
۲	۲۵۰	۱۸۰	۵	۱۲	۳	۹۲

جدول ٦. نتایج آزمایش‌های تأییدی

شماره آزمایش	خوراک		محلول فروشویی		بازیابی (٪)				
	وزن (gr)	عیار (ppm)	حجم (cc)	عیار (ppm)	توریم	اورانیم	لانتانیم	سریم	ایتریم
۱	۱۰	۴۰۰	۴۰	۹۱٫۰۱	۹۱٫۱	۷۸٫۲۶	۴۲٫۶۱	۱۳٫۳۸	۴۱٫۵
۲	۱۰	۴۰۰	۴۲	۸۶٫۸۹	۹۱٫۲	۷۷٫۶۱	۴۲٫۲۵	۱۳٫۲۶	۴۱٫۲

جدول ۷. نتایج آزمایش‌های تأثیر غلظت نیتریک اسید بر میزان بازیابی توریم

شماره آزمایش	غلظت نیتریک اسید ($mol\ L^{-1}$)	خوراک		محلول فروشویی		بازیابی (٪)
		وزن (gr)	عیار (ppm)	حجم (cc)	عیار (ppm)	
۱	۱	۱۰	۴۰۰	۳۹	۷۶٫۹۲	۷۵
۲	۲	۱۰	۴۰۰	۳۹	۹۹٫۵۸	۹۷٫۱
۳	۳	۱۰	۴۰۰	۴۰	۹۰٫۱۰	۹۰٫۱۰
۴	۴	۱۰	۴۰۰	۴۰	۸۰٫۲۷	۸۰٫۲۷
۵	۵	۱۰	۴۰۰	۴۰	۷۰٫۲۳	۷۰٫۲۳

٤. تحلیل یافته‌ها

از نظر طراحی آزمایش روش فاکتوریل بر روش تاگوچی برتری دارد ولی اگر تعداد عوامل انتخاب شده و تعداد سطوح زیاد باشد، استفاده از روش تاگوچی از نظر وقت و هزینه با صرفه‌تر است. در روش تاگوچی به دلیل تعداد کم آزمایش‌ها نسبت به تعداد زیاد پارامترها، اندرکنش بین پارامترها را نخواهیم داشت مگر این که در طراحی از همان ابتدا اندرکنش مدنظر قرار گرفته شده باشد.

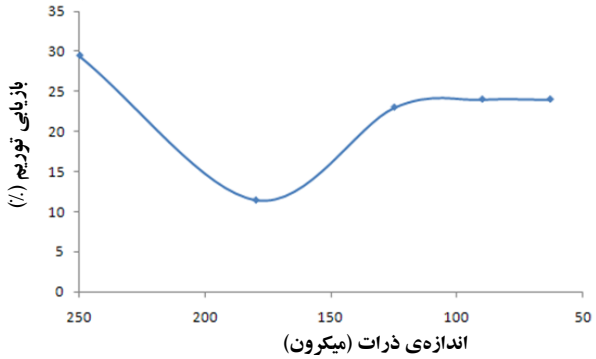
شرایط پیشنهادی توسط مدل، منطقی به نظر می‌رسد و با نتایج به دست آمده توسط دیگر پژوهشگران نیز هم‌خوانی دارد [۶، ۱۸].

Archive of SID

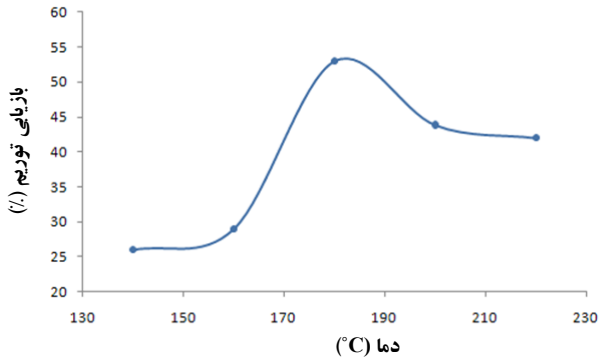
www.SID.ir

۱.٤ اثر دانه‌بندی بر بازیابی توریم

شکل ۱ اثر دانه‌بندی بر بازیابی توریم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با کاهش اندازه‌ی ذرات، بازیابی توریم ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد تا این که به یک مقدار تقریباً ثابتی برسد. علت کاهش بازیابی با کاهش اندازه‌ی ذرات در بازه‌ی ۲۵۰ تا ۱۸۰ میکرون افزایش میزان آزادسازی ذرات و کانی‌های بی‌ارزش (گانگ) موجود در سنگ معدن است. مشاهده می‌شود که با افزایش خردایش در گستره‌ی دانه‌بندی از ۱۸۰ تا ۱۲۵ میکرون بازیابی توریم مجدداً افزایش می‌یابد که این ناشی از افزایش تصاعدی سطح تماس کانی‌های حاوی توریم و در نتیجه افزایش میزان انحلال آن‌ها است. آن‌سوتر میزان بازیابی توریم ثابت است. علت این امر آن است که در این ابعاد، کانی‌های حاوی توریم به درجه‌ی آزادی مناسب برای انجام فرایند فروشویی رسیده‌اند و در واقع با افزایش خردایش درجه‌ی آزادی کانی‌ها تغییر محسوسی نمی‌کند. با توجه به این که ادامه‌ی مراحل خردایش نه تنها سبب کاهش بازیابی توریم شده است، بلکه باعث افزایش هزینه‌های فرآوری به صورت تصاعدی نیز می‌شود، لذا، ادامه‌ی عملیات فرآوری بر روی نمونه‌های با دانه‌بندی ریزتر کاملاً غیرمنطقی به نظر می‌رسد. به این ترتیب دانه‌بندی بهینه‌ی ذرات ۲۵۰ میکرون تعیین شد. البته در منابع، دانه‌بندی بهینه‌ی ذرات زیر ۲۵۰ میکرون گزارش شده است [۱۸، ۲۰] که این با توجه به شرایط کانی‌شناسی متفاوت کانسنگ زریگان با کانسنگ‌های بررسی شده در این منابع قابل توجیه به نظر می‌رسد، به ویژه این‌که مطالعات کانه‌آرایی انجام شده بر روی کانسنگ توریم- اورانیم زریگان فقط شامل خردایش بوده و مراحل پیش‌فرآوری نمونه‌ی نماینده به منظور حذف و یا کمینه‌سازی کانی‌های بی‌ارزش (کوارتز، آلبیت، ژیپس و منیتیت) و افزایش عیار کانی‌های حاوی توریم انجام نشده است.



شکل ۱. بازیابی توریم به صورت تابعی از دانه‌بندی ذرات.



شکل ۲. بازیابی توریم به صورت تابعی از دما.

۲.٤ اثر دما بر بازیابی توریم

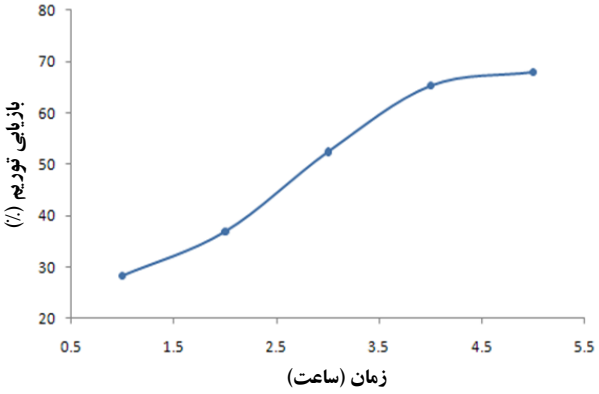
از آن‌جایی‌که عملیات هضم در دماهای بالا انجام می‌شود در نتیجه پارامتر دما یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر عملیات انحلال است. شکل ۲ تأثیر دما بر بازیابی توریم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش دما تا ۱۸۰°C باعث افزایش بازیابی توریم می‌شود. اما آن‌سوتر، با کاهش بازیابی توریم مواجه می‌شویم. این کاهش بازیابی در دماهای بالاتر از ۱۸۰°C ناشی از این است که گرمای اضافی باعث کاهش[۹] و آب‌زدایی[۱۰] توریم، اورانیم، و عناصر خاکی نادر به شکل نمک‌های سولفات غیرقابل حل می‌شود. با توجه به شکل ۲ بیش‌ترین بازیابی توریم در دمای ۱۸۰°C و برابر ٪۵۳٫۰۴ به دست آمد. در نتیجه دمای بهینه برای این فرایند ۱۸۰°C تعیین شد. در منابع موجود، دمای بهینه برای فروشویی توریم ۱۵۰ تا ۱۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش شده است [۶ و ۱۸].

۳.٤ اثر زمان بر بازیابی توریم

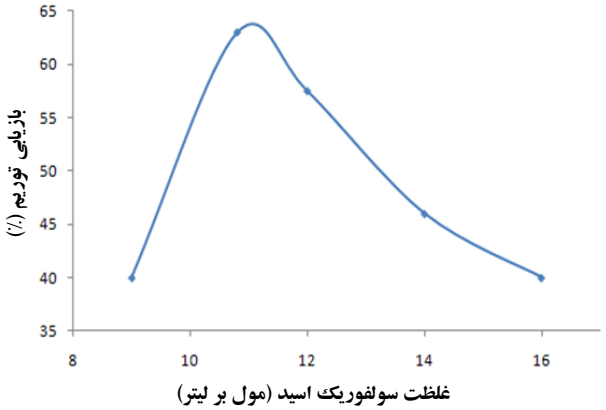
شکل ۳ تغییرات بازیابی توریم با زمان را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود بیش‌ترین میزان بازیابی توریم در زمان ۵ ساعت به دست آمده است. این پارامتر نسبت به سایر پارامترها بیش‌ترین تأثیر بر بازیابی توریم را دارد. با توجه به شکل ۳ بیش‌ترین بازیابی توریم ٪۶۸٫۰ است که در زمان ۵ ساعت به دست آمده است. در نتیجه زمان بهینه برای انحلال توریم ۵ ساعت تعیین شد.

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۳. تغییرات بازیابی توریم با زمان.



شکل ٤. رابطه‌ی بین غلظت سولفوریک اسید و بازیابی توریم.

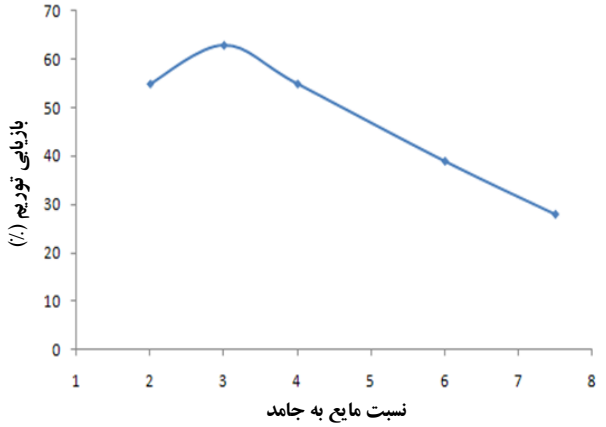
٤.٤ اثر غلظت اسید بر بازیابی توریم

یکی از پارامترهای اساسی در عملیات انحلال اسیدی غلظت اسید است. با توجه به این که عملیات هضم معمولاً در مورد کانی‌های مقاوم به کار می‌رود در نتیجه مصرف اسید زیاد است. بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید بر عملیات هضم کانی‌های توریم زریگان، در گستره‌ی غلظتی ۹ تا ۱۶ مول بر لیتر به انجام رسید. شکل ۴ تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر بازیابی توریم را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بیش‌ترین بازیابی توریم در غلظت ۱۰٫۸ مول بر لیتر حاصل شده است. در این غلظت از سولفوریک اسید میزان بازیابی توریم ٪۶۳ است. هم‌چنین در غلظت‌های بالای ۱۰٫۸ مول بر لیتر سولفوریک اسید، با کاهش مجدد بازیابی توریم مواجه می‌شویم. دلیل این کاهش بازیابی، آن است که در غلظت‌های خیلی بالای سولفوریک اسید، انحلال کانی‌های بی‌ارزش درگیر با کانه‌های توریم بیش‌تر شده، در نتیجه قدرت اسیدی محیط کاهش می‌یابد که این، کاهش بازیابی توریم را به دنبال دارد. از این بررسی، مقدار بهینه برای غلظت سولفوریک اسید، ۱۰٫۸ مول بر لیتر برآورد شد.

٥.٤ اثر نسبت اسید به ماده‌ی معدنی بر بازیابی توریم

نسبت بهینه‌ی اسید به ماده‌ی معدنی (یا چگالی پالپ) در عملیات فروشویی معمولاً بیشینه مقدار ممکن است، تا جایی که اجازه‌ی سیالیت کانی در پالپ برای اجتناب از تماس ضعیف بین اسید و ماده‌ی معدنی، داده شود. بررسی اثر نسبت وزنی اسید به ماده‌ی معدنی، در محدوده‌ی ۲ تا ۷٫۵ انجام شد. شکل ۵ منحنی تغییرات بازیابی توریم برحسب نسبت اسید به ماده‌ی معدنی را نشان



شکل ۵. بازیابی توریم به صورت تابعی از نسبت وزنی اسید به ماده معدنی.

می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، بیش‌ترین میزان بازیابی توریم از سنگ معدن توریم- اورانیم زریگان مربوط به نسبت وزنی ۳ است که مقدار آن ٪۶۳ است. ملاحظه می‌شود که هم با افزایش و هم با کاهش این نسبت میزان بازیابی توریم کاهش می‌یابد. با افزایش این نسبت میزان انحلال کانی‌هایی چون ژیپس، آلبیت و منیتیت به شدت افزایش یافته و ژل حاصل به صورت پوششی بر روی کانی‌های حاوی توریم عمل نموده و لایه‌ی نفوذناپذیری را ایجاد می‌نماید که سبب کاهش میزان انحلال کانی‌های حاوی توریم می‌شود. در واقع ژل ایجاد شده به صورت کپ[11] بر روی کانی‌های حاوی توریم عمل می‌نماید. از طرف دیگر با کاهش این نسبت به ۲، کاهش قابل توجهی در بازیابی توریم مشاهده می‌شود که این امر به دلیل افزایش بیش از حد چگالی پالپ و واکنش ناقص کانه با محلول است.

Archive of SID
www.SID.ir

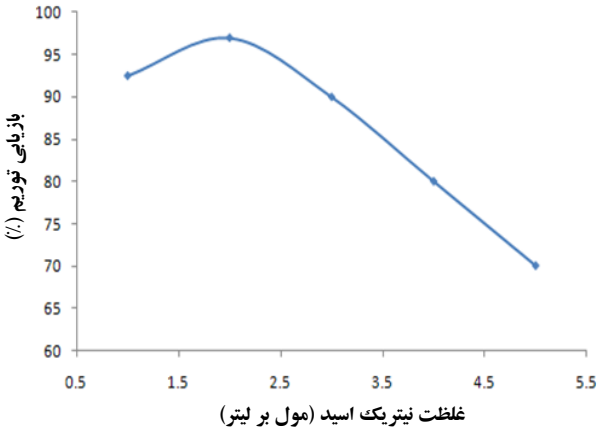
٦.٤ اثر غلظت اکسیدان (نیتریک اسید)

به منظور بازیابی بیش‌تر توریم، محیط عملیات انحلال باید در وضعیت اکسایشی مناسب قرار گیرد. در این رشته از آزمایش‌ها از نیتریک اسید به عنوان اکسیدان استفاده شده است. بررسی اثر غلظت اکسیدان بر بازیابی توریم، در گستره‌ی غلظتی ۱ تا ۵ مول بر لیتر نیتریک اسید به انجام رسید (جدول ۷).

با توجه به نتایج به دست آمده (شکل ۶ و جدول ۷)، مشاهده می‌شود که استفاده از نیتریک اسید به عنوان اکسیدان باعث افزایش بازیابی می‌شود. نتایج هم‌چنین نشان می‌دهند که در غلظت ۲ مول بر لیتر نیتریک اسید، بیش‌ترین میزان بازیابی توریم به دست می‌آید که ٪۹۷ است. از دیگر نتایج قابل توجه این رشته از آزمایش‌ها این است که در غلظت‌های بالای ۲ مول بر لیتر نیتریک اسید با کاهش بازیابی توریم مواجه می‌شویم که این کاهش بازیابی ممکن است به واسطه‌ی تشکیل پوشش محافظتی غیرقابل انحلال اکسیدهای توریم در غلظت‌های بالای ۲ مول بر لیتر نیتریک اسید باشد.

۵. نتیجه‌گیری

- با استفاده از مطالعات کانی‌شناسی، مشخص شد که سنگ معدن زریگان شامل کانی‌های اصلی آنورتیت، سانیدین، آلبیت و کوارتز، و کانی‌های فرعی ژیپس، ورمیکولیت، مسکویت، آناتاز و منیتیت است.
- با توجه به نتایج تجزیه‌ی عنصری، بالاترین عیار توریم در نمونه‌ی نماینده‌ی تهیه شده از منطقه‌ی زریگان، ۸۰۰ppm بود.
- شرایط بهینه‌ای که برای انحلال توریم به دست آمد عبارت‌اند از اندازه‌ی ذره‌ی ۲۵۰ میکرون، دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، زمان هضم ۵ ساعت، غلظت سولفوریک اسید ۱۰٫۸ مول بر لیتر و نسبت اسید به ماده‌ی معدنی ۳.
- در شرایط بهینه، بازیابی نهایی توریم ۹۲ درصد به دست آمد.
- با توجه به نتایج به دست آمده، میزان فروشویی اورانیم، لانتانیم، سریم و ایتریم در شرایط بهینه به ترتیب، ۷۸٫۲۶، ۴۲٫۶۱، ۱۳٫۳۸ و ۱۴٫۸۳ درصد تعیین شد.
- بعد از مشخص شدن شرایط بهینه، تأثیر غلظت نیتریک اسید به عنوان اکسیدان بر میزان بازیابی توریم بررسی شد. در غلظت ۲ مول بر لیتر نیتریک اسید، بیش‌ترین میزان بازیابی توریم، یعنی ۹۷ درصد حاصل شد.
- با توجه به بازیابی ۹۷ و ۷۸ درصدی برای، به ترتیب، توریم و اورانیم می‌توان نتیجه گرفت که عملیات انحلال کانسنگ توریم- اورانیم زریگان با توجه به بحث راهبردی بودن توریم و اورانیم، در شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای عملیات انحلال می‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد.



شکل ٦. بازیابی توریم به صورت تابعی از غلظت نیتریک اسید در شرایط بهینه.

پی‌نوشت‌ها:

۱. Refractory Minerals
۲. Digestion
۳. Ames
۴. Battelle Memorial
۵. Signal-to-Noise
۶. Larger-The-Better
۷. Retch
۸. XMB-67
۹. Reduction
۱۰. Dehydration
۱۱. Cap

Archive of SID

www.SID.ir

منابع:

1. R. Meera, Synergistic solvent extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with R-Diketones in presence of oxo-donors, Ph.D. thesis, India (2004) 1-5.

2. International Atomic Energy Agency, Thorium fuel cycles: potential benefits and challenges, IAEA Report, Vienna (2005).

3. S. Holden Charles, Thorium's Promise, Speech given before the american nuclear society eastern Washington Chapter, September 20 (2005).

4. J.E. Crawford, Thorium mineral facts and problems, U.S dept., Bureau of Mines Bull. 556 (1956).

5. F. Habashi, Handbook of extractive hydrometallurgy, Vol. III, New York (1997) 1650-1665.

6. M. Abdel-Rehim Aly, An innovative method for processing Ejyptian monazite, Hydrometalurgy, 67 (2002) 9-17.

7. A.E.M. Hussein, Successive uranium and thorium adsorption from Egyptian monazite by solvent impregnated foam, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 289 (2) (2011) 321-329.

8. Exploration Geophysics Group (EGG), Evaluation of radioactive elements in Zrigan district, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran (1379).

9. F.L. Cathbert, Thorium production technology, National Lead Compony of Ohio, United State of Amearica (1958) 104-120.

10. D. Li, Y. Zuo, S. Meng, Separation of thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method, J. Alloys and Compounds, 374 (2004) 431-433.

11. B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Extraction of uranium, thorium and lanthanides using cyanex-923: Their separations and recovery from monazite, J. Radioanal. Nucl. Chem., 252 (2002) 451-456.

12. M. Eskandari Nasab, A. Sam, S.A. Milani, Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction, Hydrometallurgy, 106 (3–4) (2011) 141–147.

13. S.M. Wang, Taguchi's method in optimizing the experimental conditions of simultaneous supercritical fluid extraction and chemical derivatization for the gas chromatographic-mass spectrometric determination of amphetamine and methamphetamine in aqueous matrix, J. Solution Chem., 29 (2000) 63-86.

14. K. Ranjit, Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement, A Wiley–Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., U.S.A. (2001).

15. M. Akbari, Investigation of the factors affecting Saghand-anomaly 5 uranium ore digestion, Master degree thesis, Bahonar uni., Kerman (2004) 69-84.

16. M. El-Hussaini, M. Omneya, Mohamed A. Mahdy, Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium-tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egy, Hydrometallurgy, 64 (3) (2002) 219-229.

17. M. Gafari, M. Eskandari, Determination of optimum process of ball mill variables, Bachelor's degree thesis, Bahonar Uni., Zarand Faculty (2008) 42-50.

18. R. Vijayalakshmi, S.L. Mishra, H. Singh, C.K. Gupta, Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths, India, Hydrometallurgy, 61 (2001) 75-80.

19. SH. Shahbeik, A. Sam, M. Ranjbar, Analysis of radiometric data of Zarigan area for exploration of uranium and thorium, Bachelor's degree thesis, Bahonar Uni. (2005) 11-19.

20. M. Kiaie, Uranium and thorium processing investigation in Saghand-anomaly 5, Master degree thesis, Bahonar Uni. (2000) 45-70.

Archive of SID

www.SID.ir