



بازیابی اورانیوم از صفحه‌های سوخت بدل و تخلیص آن با روش‌های رسوب‌گیری ترکیبی

کاظم فاطمی، محمدتقی نژادکرد، مسعود حبیبی‌زارع*، امیرحسین فرهادی
شرکت سوره، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۹۵۷، اصفهان - ایران

چکیده: این مقاله جداسازی و تخلیص اورانیوم از ته‌مانده‌های صفحه‌های آلومینیومی سوخت اکسیدی بدل به شیوه‌ی رسوب‌گیری ترکیبی را گزارش می‌کند. در این روش ابتدا قطعه‌های صفحه‌های سوخت بدل حاوی U_3O_8 در محلول سود حل و سوسپانسیون حاصل، با محلول ۴۰ درصد HF وارد واکنش شد. محصول به دست آمده تحت عملیات گرمایی قرار گرفت تا اورانیوم چهار ظرفیتی آن توسط اکسیژن هوا اکسید شود. در ادامه اورانیوم، از ناخالصی‌ها فروشویی و جداسازی و به شکل ترکیب‌های خیلی خالص آمونیم اورانیل کربنات (AUC) و آمونیم دی اورانات (ADU) رسوب داده شد. این حد واسطه با عملیات تکلیس به U_3O_8 خالص تبدیل شد. داده‌های تجزیه‌های عنصری نشان داد که U_3O_8 تولید شده با این روش در مقایسه با U_3O_8 به دست آمده از UF_6 خالص و هم‌چنین از U_3O_8 تولید شده از صفحه‌های معیوب واقعی سوخت اکسیدی که با فرایند استخراج با حلال از محیط اورانیل نیترات هگزا هیدرات (UNH) در منابع علمی خالص سازی شده‌اند، از خلوص بالاتری برخوردار است. هم‌زمان دو نمونه‌ی پودر U_3O_8 خالص با دانه‌بندی ۸۶ و ۹۴ درصد بالای $45 \mu m$ مستقیماً از محلول‌های فروشویی بی‌کربنات آمونیم با تشکیل رسوب اورانیل کربنات نیز تولید شد که مشخصه‌های آن‌ها قابلیت کاربرد این شیوه را از نظر خلوص شیمیایی و اندازه‌ی دانه‌بندی U_3O_8 تولید شده برای اورانیوم غنی شده در خط تولید صفحه‌های سوخت تأیید می‌نماید.

کلیدواژه‌ها: ته‌مانده‌ی صفحه‌های سوخت بدل، عملیات گرمایی، فروشویی، رسوب‌گیری، اورانیوم

Recovery and Purification of Uranium from Dummy Fuel Plates with Combined Precipitation Methods

K. Fatemi, M.T. Nezhadkord, M. Habibzare*, A.H. Farhadi
Soreh Co, AEOL, P.O.Box: 81465-1957, Isfahan -Iran

Abstract: In this paper, separation and purification of uranium from scraps of aluminum oxide fuel plates with combined precipitation methods are reported. In this method, the virtual plate fuel fragments containing U_3O_8 were dissolved in caustic soda solution. Then, the suspension obtained from dissolution of the aluminum sheath, and particles of U_3O_8 was reacted with 40% HF solution. The product obtained was subjected to heat treatment to oxidize its U^{4+} by air oxygen. Next, the uranium in the product oxidized by the leaching process was leached and separated from the impurities and was precipitated in the form of the very pure compounds of AUC and ADU. These intermediaries were converted to pure U_3O_8 by calcination. The results of the analyses show that U_3O_8 produced in this way have higher purity compared to U_3O_8 produced from pure UF_6 as well as from U_3O_8 from defective actual oxide fuel plates which in scientific sources have been purified by the solvent extraction process from the UNH. At the same time, in this method two samples of pure U_3O_8 powder with grain size of 86% and 94% (above 45 microns) are also produced directly from ammonium bicarbonate leached solutions through formation of AUC sedimentation, the characteristics of which recommend the applicability of this method in terms of chemical purity and grain size of U_3O_8 produced for enriched uranium in a fuel plate manufacturing line.

Keywords: Dummy Fuel Plate Scraps, Thermal Treatment, Leaching, Precipitation, Uranium

*Email: masoud.habibzare@yahoo.com



۱. مقدمه

خلوص صنعتی، آب بدون یون، محلول‌های آمونیم بی‌کربنات، نیتریک اسید رقیق، متانول خالص، محلول ۴۰ درصد HF، کوره‌ی کربولیت با ظرفیت دمایی تا ۱۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس و بوته‌ی چینی پیاله‌ای استفاده شده است. از الکتروود یون‌گزين فلورید برای اندازه‌گیری یون‌های فلور در محلول و از روش وانادومتري برای اندازه‌گیری درصد U^{4+} و U کل در نمونه‌های جامد و محلول و هم‌چنین از تکنیک‌های پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) برای تجزیه‌ی عنصری ناخالصی‌ها در نمونه‌های مختلف استفاده شده است.

۲.۲ روش کار

در این بررسی ۱۳۸ گرم از قطعه‌های آلومینیم ۶۰۶۱ حاوی ۴۶ گرم سوخت (U_2O_8 طبیعی) در حضور ۸/۳ گرم سدیم نیترات در دمای $110^\circ C$ در محلول ۲۵٪ سدیم هیدروکسید حرارت داده شد. پس از این که قطعه‌های آلومینیم در محلول سود ۲۵٪ [۵] حل شدند محتویات داخل بالن به روی کاغذ صافی منتقل و ذره‌های U_2O_8 به همراه سوسپانسیون جامد نامحلول، توسط پمپ خلاء از سدیم هیدروکسی آلومینات محلول جداسازی شد. در ادامه، محتوی روی صافی با آب داغ بدون یون شسته و صاف شده [۱]، به باقی‌مانده‌ی روی صافی (ترکیب پودر U_2O_8 و ناخالصی‌های دیگر ناشی از غلاف آلومینیمی) در دمای محیط، محلول ۴۰ درصد HF به نسبت $L/S = 1/3$ اضافه و برای مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد تا محصول سبز رنگی از آن‌ها به دست آید. سپس این محصول که ترکیب UF_6 ، UO_2F_2 و ترکیب‌های دیگری از فلورید عنصرها هستند به بوته‌ی چینی پیاله‌ای شکل منتقل و در دمای $350^\circ C$ تحت عملیات گرمایی با اکسیژن هوا قرار گرفت. بعد از عملیات گرمایی، اورانیم اکسید شده، با آب بدون یون، محلول‌های آمونیم بی‌کربنات، نیتریک اسید رقیق ۰/۱۶٪ و متانول، فروشویی شده و با روش‌های متعارف با افزایش محلول آمونیاک ۲۵٪ ADU و AUC و به روش ترکیبی AUC با کربنات آمونیم رسوب‌گیری شد. در روش رسوب‌گیری ترکیبی ابتدا اورانیم محلول فروشویی به رسوب ADU تبدیل و سپس با افزایش محلول ۴۰٪ آمونیم کربنات به رسوب ADU در شرایط هم‌زنی رسوب AUC تولید شد [۷]. این رسوب‌ها در دمای ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس تکلیس شدند و از آن‌ها پودرهای خالص U_2O_8 با دانه‌بندی‌های ۸۶٪ و ۹۴٪ بالای $45 \mu m$ به دست آمد.

تا سال ۱۹۸۹ به منظور تولید سوخت رآکتورهای تحقیقاتی، اورانیم با غنای ۲۰٪ و به شکل پودر U_2O_8 تولید شده از طریق فرایند ADU مورد استفاده قرار می‌گرفت [۱، ۲]. بعدها روش رسوب‌گیری برای تولید رسوب AUC از گاز UF_6 که مشکلات ریزش رسوب ADU را نداشت نیز برای این منظور توسعه یافت [۳]. مشکل اساسی در تولید U_2O_8 از رسوب AUC، ریز شدن دانه‌بندی آن‌ها بود که به مقدار قابل توجهی زیر $45 \mu m$ است. در منابع علمی، مقدار مجاز تولید این اندازه از دانه‌بندی‌ها برای تولید صفحه‌های سوخت، حداکثر ۲۰٪ گزارش شده است [۱] که با این خصوصیت‌ها بین صفحه‌های آلومینیم به طور یکنواخت توزیع می‌شود. البته در مرجع [۴] از پودر U_2O_8 با ۲۹٪ دانه‌بندی زیر $45 \mu m$ نیز برای تولید سوخت استفاده شده است. نوع دیگری از سوخت رآکتورهای تحقیقاتی آلیاژ آلومینیم-اورانیم است که غنای اورانیم آن تا ۹۵٪ نیز می‌رسد [۵]. معمولاً در فرایند تولید این نوع صفحه‌های سوخت، تعدادی از صفحه‌های تولیدی، خصوصیت‌های مناسب را نداشته و ته‌ماند (Scrap) می‌شوند که اورانیم موجود در آن‌ها به خاطر ارزش بالا، مستلزم بازیابی و تخلیص است. برای بازیابی اورانیم از این ته‌ماندها از نیتریک اسید غلیظ در حضور جیوه به عنوان کاتالیزور و یا جداگانه از محلول سدیم هیدروکسید ۲۵٪ برای انحلال غلاف آلومینیمی و در نهایت از فرایند استخراج با حلال برای تخلیص اورانیم در هر دو روش استفاده می‌شود [۵، ۶]. در مقاله‌ی حاضر U_2O_8 بازیابی شده از غلاف آلومینیمی صفحه‌های سوخت بدل و ناخالصی‌های همراهش به روش رسوب‌گیری ترکیبی تخلیص شده است. در این روش U_2O_8 ناخالص با استفاده از محلول HF به ترکیب ناخالص فلوریدی تبدیل شد. در ادامه با عملیات گرمایی، فروشویی و رسوب‌گیری، ترکیب‌های خالص حد واسطه‌های اورانیم تولید شد و در نهایت با عملیات تکلیس بر روی این حد واسطه‌ها، U_2O_8 خالص تری نسبت به روش‌های متداول (استخراج با حلال)، به ویژه با دانه‌بندی ۸۶٪ و ۹۴٪ بالای $45 \mu m$ از فرمول‌های AUC به دست آمد.

۲. بخش تجربی

۱.۲ مواد و دستگاه‌وری

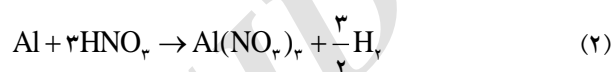
در این پژوهش از قطعه‌های آلومینیم ۶۰۶۱ مستطیل شکل در اندازه‌های مختلف حاوی U_2O_8 ، سدیم هیدروکسید جامد با



۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ جداسازی غلاف از ماده‌ی سوخت

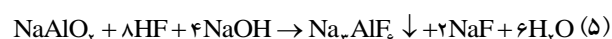
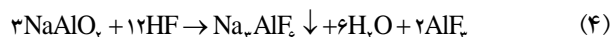
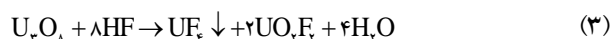
اولین مرحله‌ی بازیابی اورانیم از ته‌مانده‌های صفحه‌های آلومینیمی سوخت اکسیدی، انحلال غلاف سوخت و آزادسازی ماده‌ی سوخت (U_3O_8 و اورانیم فلزی) از غلاف است. در منابع علمی برای آزادسازی سوخت از غلاف معمولاً از سود ۲۵٪ و نیتریک اسید ۶۵٪ (در حضور کاتالیزور جیوه) و گرماده‌ی استفاده می‌شود [۵، ۶]. واکنش غلاف سوخت آلومینیمی در محیط به ترتیب سود و اسیدی چنین است



در واکنش‌های بالا تولید مقدار زیاد گاز هیدروژن باعث ایجاد کف فراوان و مشکلات پاشش محلول و کف به بیرون از رآکتور خواهد شد. برای رفع این مشکل از سدیم نترات که گاز هیدروژن را اکسید و به آمونیاک تبدیل می‌کند استفاده می‌شود. در واکنش ۱ بخش زیادی از غلاف آلومینیمی در مازاد سود به صورت ترکیب محلول سدیم هیدروکسی آلومینیات حل می‌شود و از سوسپانسیون جامد حاوی اورانیم اکسید جدا و با آب بدون یون شسته می‌شود. در واکنش ۲ طبق مرجع [۶] چون تمامی غلاف آلومینیم به همراه ماده‌ی سوخت در نیتریک اسید حل می‌شود، محلول UNH حاصل علاوه بر ناخالصی‌های دیگر حاوی غلظت بالایی از آلومینیم است. در سوخت آلیاژی، اورانیم فلزی توسط محلول سدیم هیدروکسید به ترکیب $Na_2U_2O_7$ تبدیل می‌شود که برای تخلیص اورانیم، در منابع علمی از فرایند استخراج با حلال استفاده می‌شود. در پژوهش حاضر تنها غلاف سوخت از جنس آلومینیم ۶۰۶۱ در محلول سود ۲۵٪ مطابق واکنش ۱ حل و اورانیم بازیابی شده‌ی نامحلول در سود با استفاده از روش رسوب‌گیری ترکیبی (بدون استفاده از فرایند استخراج حلالی) تخلیص شد.

۲.۳ تبدیل U_3O_8 ناخالص به ترکیب‌های فلوریدی اورانیم

پس از انحلال غلاف آلومینیم سوخت در محلول سود ۲۵٪ مواد نامحلول حاصل که شامل U_3O_8 و ناخالصی‌های دیگری بودند با محلول HF واکنش داده شدند که از آن محصول سبز رنگی حاصل شد.



به طور طبیعی حضور Al و Na با غلظت بالا در نمونه از یک طرف و تشکیل ترکیب‌های این عنصرها با فلور (مطابق واکنش‌های ۴، ۵) به ویژه ترکیب کم‌محلول Na_3AlF_6 ، استفاده از محلول HF را فکری مناسب برای کنترل غلظت Al، Na و F در محصول نهایی معرفی می‌نماید. تبدیل دو مولکول UO_2 در ترکیب U_3O_8 موجود در نمونه توسط محلول HF به ترکیب محلول UO_2F_2 مطابق واکنش ۳ دیگر مزیت استفاده از محلول HF است که به راحتی امکان تخریب و تبدیل ترکیب U_3O_8 و بازیابی کامل اورانیم را در مرحله‌های بعد فراهم نموده است. تشکیل ترکیب NaF در واکنش ۵ ناشی از حضور NaOH باقی مانده به خاطر عدم شستشوی کافی محتویات روی صافی است که ریسک غلظت F و Na را در محلول‌های فروشویی و عمدتاً Na را در محصول نهایی بالا می‌برد. این موضوع، در نقطه‌ی مقابل مزیت‌های برشمرده شده قرار می‌گیرد.

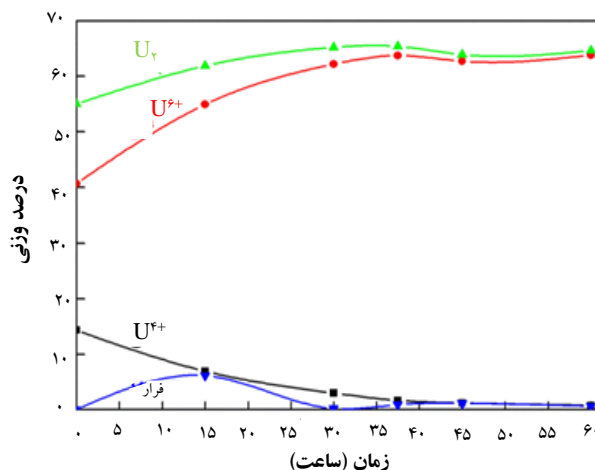
۳.۳ عملیات گرمایی برای اکسایش ترکیب‌های چهارظرفیتی اورانیم

ترکیب‌های شش ظرفیتی اورانیم به مراتب راحت‌تر از ترکیب‌های چهارظرفیتی اورانیم حل می‌شوند. از آنجایی که یک سوم از ساختار نمونه‌ی حاصل از تخریب U_3O_8 در محلول HF را اورانیم‌های چهارظرفیتی در شکل فلوریدی تشکیل می‌دهند، برای اکسایش آن‌ها از عملیات گرمایی در کوره‌ی کربولیت در بستر ثابت و در حضور اکسیژن هوا استفاده شده است. نتیجه‌های عملیات گرمایی بر روی این نمونه‌ها، روند اکسایش ترکیب‌های چهارظرفیتی اورانیم در شکل ۱ و مشخصه‌های شیمیایی محصول‌های به دست آمده از این عملیات در جدول ۱ ارایه شده است. تشکیل ترکیب Na_3AlF_6 و حضور ناخالصی‌های با غلظت بالا نیز از جمله‌ی عامل‌هایی هستند که می‌توانند زمان اکسایش را طولانی‌تر نمایند. اما متحرک بودن بستر عملیات گرماده‌ی به خاطر نفوذ مولکول‌های اکسیژن در کاهش زمان اکسایش اتم‌های چهارظرفیتی اورانیم مؤثر است. در بررسی‌هایی که بعداً انجام شد زمان اکسایش اورانیم چهارظرفیتی تا ۹۸ درصد کاهش یافت و شرایط کاربرد صنعتی روش را فراهم ساخت. یافته‌های این بررسی‌ها، در قالب یک پتنت داخلی ثبت شد. [۸].



۴.۳ عملیات فروشویی

از آب بدون یون، نیتریک اسید ۰/۱۶٪، محلول آمونیم بی کربنات، (۱/۲ گرم آمونیم بی کربنات برای هر یک گرم اورانیم) و متانول خالص برای فروشویی اورانیم استفاده شد. استفاده از تجهیزهای مناسب صاف کردن و تولید محلول‌های فروشویی بسیار شفاف از شرط‌های این روش محسوب می‌شود، به طوری که خلوص شیمیایی محصول‌های نهایی به شفافیت و خلوص این محلول‌ها وابسته است. مشخصه‌های شیمیایی محلول‌های فروشویی اورانیم، مقدار فلور در محلول‌های فروشویی و غلظت ناخالصی‌ها در این محلول‌ها در جدول ۲ درج شده است. مقدار بور معادل^(۱) ناخالصی‌های این محلول‌ها در جدول ۲ در مقایسه با مقدار بور معادل محاسبه شده برای محلول حاصل از فرایند خالص‌سازی با حلال (۳/۰۸۶ ppm) به مراتب کم‌تر است [۶]. مقایسه‌ی داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که عملیات فروشویی با محلول نیتریک اسید رقیق گرچه بازده فروشویی اورانیم را نسبت به محیط‌های دیگر افزایش می‌دهد، ولی باعث افزایش غلظت ناخالصی‌ها در محلول فروشویی می‌شود. نتیجه‌ی بسیار عالی استفاده از آب بدون یون برای فروشویی اورانیم در مقایسه با محلول‌های دیگر از نکته‌های برجسته‌ی این بررسی‌ها به حساب می‌آید؛ اما استفاده از متانول برای فروشویی اورانیم نیز به لحاظ سطح پایین غلظت ناخالصی‌ها حایز اهمیت است. در مقابل بازدهی کم‌تر اورانیم فروشویی شده توسط متانول نسبت به محلول‌های دیگر تنها نقطه‌ی ضعف فروشویی با متانول در این بررسی تلقی می‌گردد. علاوه بر آب بدون یون، استفاده از محلول آمونیم بی کربنات به لحاظ بازدهی بالا و خلوص محلول فروشویی فکر مناسبی بوده است. تشکیل پیش‌بینی نشده‌ی ترکیب نامحلول Na_2AlF_6 در واکنش ۴ که توانسته در کنترل و کاهش غلظت عناصر Na ، Al ، F در کلیه‌ی محلول‌های فروشویی مؤثر باشد، از مزیت این روش تلقی می‌شود. بنابراین با تشکیل ترکیب نامحلول Na_2AlF_6 و حذف یون‌های سدیم فلورید توسط این کمپلکس، استفاده از محلول HF در بند ۲.۳ را توجیه می‌نماید و کاربرد آن را به عنوان عاملی جدید در بازیابی و خالص‌سازی اورانیم از ته‌مانده‌های صفحه‌های سوخت معیوب معرفی می‌نماید.



شکل ۱. روند اکسایش U^{4+} موجود در ساختار ترکیب‌های چهارظرفیتی اورانیم فلورید در دمای 350°C توسط اکسیژن هوا.

جدول ۱. مشخصه‌های شیمیایی نمونه‌ی اکسید شده توسط عملیات گرمایی با اکسیژن هوا

عنصر	مقدار
U	۶۴,۶۴٪
Cr	$553 (\mu\text{g g}^{-1})$
Fe	$27 (\text{mg g}^{-1})$
K	$428 (\mu\text{g g}^{-1})$
Mg	$39 (\text{mg g}^{-1})$
Na	$71 (\text{mg g}^{-1})$
V	$30 (\mu\text{g g}^{-1})$
Cu	$18 (\text{mg g}^{-1})$
Al	$51 (\text{mg g}^{-1})$
Ni	$88 (\mu\text{g g}^{-1})$
Ca	$631 (\mu\text{g g}^{-1})$
Ti	$97 (\mu\text{g g}^{-1})$
Mn	$498 (\mu\text{g g}^{-1})$
Co	$<1 (\mu\text{g g}^{-1})$
Ba	$<1 (\mu\text{g g}^{-1})$
Cd	$<1 (\mu\text{g g}^{-1})$
Li	$<1 (\mu\text{g g}^{-1})$
B	$<1 (\mu\text{g g}^{-1})$
Zn	$<1 (\mu\text{g g}^{-1})$
Mo	$<13 (\mu\text{g g}^{-1})$



بالا تهیه شود، کاهش غلظت سدیم و هم‌چنین کاهش غلظت فلور در محصول نهایی را نیز به دنبال خواهد داشت. با کاهش غلظت فلور به روش رسوب‌گیری ترکیبی امکان بازیابی اورانیم از پس‌آب AUC با بازدهی در حد ۹۹/۹۵٪ به شکل رسوب ADU دیگر مزیت رسوب‌گیری ترکیبی اورانیم است [۷]. برای دستیابی به حداکثر خلوص این رسوب‌ها و U_3O_8 تولید شده از این رسوب‌ها از EDTA پایه اسیدی در رسوب‌گیری اورانیم استفاده شده است. با حضور بیش از حد EDTA برای رسوب‌گیری اورانیم از محیط متانول برخلاف محیط‌های دیگر به خاطر انحلال اورانیم به شکل مولکولی، مزاحمتی از ناحیه‌ی اثر متقابل EDTA با اورانیم مشاهده نشد. از محلول‌های فروشویی بی‌کربنات با غلظت ۲۸ و ۳۳ گرم بر لیتر اورانیم به طور مستقیم رسوب AUC با دانه‌بندی درشت، ۸۶ و ۹۴ درصد بالای $45 \mu m$ ، تهیه شد. البته دست‌یابی به چنین دانه‌بندی معمولاً از محلول UO_2F_2 امکان‌پذیر خواهد بود و از محلول اورانیل نیترات (UNH) گزارشی در منابع مشاهده نشد.

۶.۳ خصوصیت‌های شیمیایی U_3O_8 تولید شده از محلول‌های مختلف مشخصه‌های U_3O_8 تولید شده از محلول‌های مختلف در جدول‌های ۳ تا ۶ ارایه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود این U_3O_8 ‌ها در مقایسه با U_3O_8 ‌های تولید شده از UF_6 خالص [۴] خلوص بالاتری دارند و مقدار بور معادل (EBC) ناخالصی‌ها در این U_3O_8 ‌ها از مقدار مجاز آن‌ها به مراتب پایین‌تر و در مواردی هم که بالاتر هستند به خاطر در دست نبودن مقدارهای دقیق بعضی عنصرها از جمله عنصر B است که مقدار آن ۱ ppm فرض شده است. مقدار Cr با وجود بالا بودن در بعضی از U_3O_8 ‌های تولید شده هنوز از مقدار مجاز آن در مرجع ۴ کم‌تر است. یافته‌ها نشان می‌دهد که رسوب‌گیری اورانیم به شکل AUC از کلیه‌ی محلول‌های فروشویی و هم‌چنین به شکل ADU از محلول فروشویی با متانول مطابق جدول ۵ سبب کاهش مقدار Cr در U_3O_8 خواهد شد. بالا بودن مقدارهای بعضی از عنصرها نظیر Mg و Al در بعضی U_3O_8 ‌های تولید شده از رسوب AUC به خاطر استفاده از آمونیم بی‌کربنات با غلظت بالای Al و Mg است. این عنصرهای حاضر در آمونیم بی‌کربنات به عنوان ناخالصی به هنگام رسوب‌گیری اورانیم به شکل AUC که در pH‌های بالا تشکیل می‌شود با اورانیم هم‌رسوب می‌شوند؛ در نتیجه محصول U_3O_8 حاوی این ناخالصی‌های خواهد بود.

جدول ۲. مشخصه‌های شیمیایی محلول‌های فروشویی اورانیم با عامل‌های مختلف فروشویی

پارامتر	عامل فروشویی		
	CH ₃ OH	NH ₄ HCO ₃	HNO ₃ رقیق
آب بدون یون	۱۶۰۲۳	۱۶۰۲۳	۱۶۰۲۳
U(ppm)	۱۴۳۸۸	۱۶۰۲۳	۱۷۳۳۳
F(ppm)	۲۰۲۵	۲۰۷۰	۲۰۸۰
pH	۴٫۸۸	۸٫۳۳	۱٫۹۵
بازده (%)	۸۹٫۰۳	۹۹٫۰۲	۱۰۷٫۷
مواد نامحلول (%) ناخالصی‌ها (ppm)	۲۲	۱۷٫۷	۱۲٫۹
Cr	۲٫۶	۲٫۹	۹٫۶
Fe	۱٫۷	۱	۴٫۸
Ca	≤۱	≤۱	≤۱
Mg	≤۱	۱٫۲	۱۵
Na	۳۱	۸۹	۹۷
Ni	≤۱	≤۱	۱٫۸
Cu	۱٫۷	۲۳	۴۵
Al	≤۱	۸٫۶	۲۸
Mn	≤۱	۴٫۵	۶٫۸
K	≤۱	۱٫۳	≤۱
V	≤۱	≤۱	≤۱
Co	≤۱	≤۱	≤۱
Li	≤۱	≤۱	≤۱
Ba	≤۱	≤۱	≤۱
Cd	≤۱	≤۱	≤۱
B	≤۱	≤۱	۱
Zn	≤۱	≤۱	≤۱
Mo	≤۱	≤۱	≤۱
Co	≤۱	≤۱	≤۱
EPC	۱٫۷۳۱	۱٫۷۸۹	۱٫۸۶۹

۵.۳ رسوب‌گیری اورانیم

در این مرحله، اورانیم فروشویی شده، با استفاده از محلول آمونیاک به شکل ADU و با محلول آمونیم کربنات به شکل AUC رسوب داده شد. بازدهی رسوب‌گیری اورانیم به شکل ADU در مواردی که از آب بدون یون، نیتریک اسید و متانول برای فروشویی اورانیم استفاده شده بود بالای ۹۹/۵٪ به دست آمد. بازدهی رسوب‌گیری AUC از محلول‌های فروشویی متناظر با آمونیم بی‌کربنات، آب بدون یون و نیتریک اسید با غلظت کم اورانیم معمولاً به خاطر انحلال‌پذیری ذاتی AUC پایین است، که البته با افزایش غلظت اورانیم و استفاده از روش رسوب‌گیری ترکیبی و یا با استفاده از L/S کم‌تر در فرایند فروشویی قابل‌جبران است. استفاده از رسوب‌گیری ترکیبی اورانیم مبتنی بر تولید رسوب ADU از محلول فروشویی و تبدیل دوغاب این رسوب به رسوب AUC توسط محلول آمونیم کربنات علاوه بر این که اجازه می‌دهد از محلول با غلظت کم اورانیم، رسوب AUC با بازدهی



جدول ۵. مشخصه‌های شیمیایی U_2O_8 (تهیه شده از ترکیب AUC حاصل از فروشویی با عامل متانول)

عنصر	مقدار (ppm)	
	روش متداول	مقدار مشخص شده
	[۴]	[۴]
Cr	۱۵	۲۰۰
Fe	۳۳	۲۵۰
K	۶۸	-
Mg	$۸,۶ \text{ mg g}^{-1}$	۲۰۰
Na	۴۳	-
V	۲,۶	۲۵۰
Cu	۲,۷	۲۵۰
Al	۱۱۰	۲۵۰
B	≤ ۱	۲
Ca	۳۹	۲۰۰
Ti	۲,۸	-
Mo	≤ ۵	۲۵۰
Ba	≤ ۲	-
Cd	$\leq ۰,۴$	-
Co	≤ ۲	۱۰
Li	≤ ۲	-
Mn	۲,۳	۲۵۰
Ni	≤ ۱	۲۰۰

جدول ۳. مشخصه‌های شیمیایی U_2O_8 (تهیه شده از ترکیب ADU حاصل از فروشویی اورانیم با آب بدون یون)

عنصر	مقدار (ppm)	
	روش متداول	مقدار مشخص شده
	[۴]	[۴]
Cr	۱۳۷	۲۰۰
Fe	۵۷	۲۵۰
K	≤ ۵	-
Mg	$۲,۸ \text{ mg g}^{-1}$	۲۰۰
Na	≤ ۵	-
V	≤ ۲	۲۵۰
Cu	≤ ۵	۲۵۰
Al	≤ ۱۵	۲۵۰
B	≤ ۱	۲۰
Ca	۱۰	۲۰۰
Ti	۲,۸	-
Mo	≤ ۵	۲۵۰
Ba	≤ ۲	-
Cd	$\leq ۰,۴$	۰,۱
Co	≤ ۲	۱۰
Li	≤ ۲	-
Mn	≤ ۲	۲۵۰
Ni	≤ ۵	۲۰۰
Zn	≤ ۵	۲۵۰
EBC	۰,۶۸۲	۲,۷۴۷

جدول ۶. مشخصه‌های شیمیایی U_2O_8 (تهیه شده از ترکیب AUC حاصل از فروشویی اورانیم با محلول بی کربنات ($L/S=۱۳$))

عنصر	مقدار (ppm)	
	روش متداول	مقدار مشخص شده
	[۴]	[۴]
Cr	۱,۸	۲۰۰
Fe	۶,۶	۲۵۰
K	۱,۴	-
Mg	$۲,۲ \text{ mg g}^{-1}$	۲۰۰
Na	۲,۵	-
V	≤ ۱	۲۵۰
Cu	$\leq ۱,۵$	۲۵۰
Al	۱۰	۲۵۰
B	≤ ۱	۲۵۰
Ca	۷,۱	۲۰۰
Ti	۳,۱	-
Mo	-	۲۵۰
Ba	≤ ۱	-
Cd	۱	۰,۱
Co	≤ ۱	۱۰
Li	≤ ۱	-
Mn	$\leq ۱,۸$	۲۵۰
Ni	≤ ۱	۲۰۰
Zn	≤ ۱	۲
EBC	۱,۷۳۶	۴,۹۹۸

جدول ۴. مشخصه‌های شیمیایی U_2O_8 (تهیه شده از ترکیب AUC حاصل از فروشویی با اورانیم با نیتریک اسیدی)

عنصر	مقدار (ppm)	
	روش متداول	مقدار مشخص شده
	[۴]	[۴]
Cr	۱۵	۲۰۰
Fe	۶۵	۲۵۰
K	۷,۸	-
Mg	$۴,۷ \text{ mg g}^{-1}$	۲۰۰
Na	۱۸	-
V	۲,۰	۲۵۰
Cu	۱,۱	۲۵۰
Al	۳۴,۸	۲۵۰
B	≤ ۱	۲
Ca	۵,۱	۲۰۰
Ti	۷,۱	-
Mo	≤ ۱	۲۵۰
Ba	≤ ۱	-
Cd	≤ ۱	۰,۱
Co	≤ ۱	۱۰
Li	≤ ۱	-
Mn	۱,۱	۲۵۰
Ni	≤ ۱	۲۰۰
Zn	≤ ۱	۲۵۰



محلول اسیدی ادامه می‌یابد. تراکم زیاد یون‌های آمونیم در محیط و غلظت بالای اورانیم در آن به سرعت سبب تشکیل رسوب‌های ریز ADU (در بهترین شرایط با دانه‌بندی ۱۶ میکرون) خواهد شد و چون در این شرایط، تشکیل رسوب‌های AUC با انحلال و تبدیل رسوب‌های دانه‌ریز ADU هم‌زمان رخ می‌دهد از این رو شرط‌های تشکیل رسوب‌های درشت AUC از UNH محقق نخواهد شد. به این علت درصد زیادی از دانه‌بندی پودر U_2O_8 تولید شده از UNH زیر $45 \mu m$ گزارش می‌شود که ویژگی‌های لازم برای استفاده شدن در خط تولید صفحه‌های سوخت را ندارد. اما به خاطر حضور یون‌های فلور در محلول UO_2F_2 و مزاحمت این یون‌ها عملاً رسوب ADU در pHهای بالاتر که شرایط تشکیل هسته‌های رسوب AUC را فراهم می‌آورد تشکیل می‌شود. بنابراین، با افزایش محلول آمونیم کربنات به محلول UO_2F_2 در عمل رسوب AUC با دانه‌بندی درشت تولید می‌شود. با توجه به عامل‌های مؤثر در خصوصیت‌های پودر U_2O_8 امکان تولید این پودر با دانه‌بندی درشت به آسانی از محلول‌های بازی فروشویی اورانیم با بی کربنات و آب بدون یون (به دلیل pH ضعیف اسیدی) حاوی یون‌های فلور و بدون یون‌های فلور توجیه پذیر خواهد بود. به منظور مقایسه‌ی روش رسوب‌گیری ترکیبی با روش مبتنی بر استخراج با حلال در جدول ۷ نتیجه‌های به دست آمده درج شده است.

۷.۲ عامل‌های مؤثر بر دانه‌بندی پودر U_2O_8 تولید شده از محلول‌های مختلف

در فرایند تولید پودر U_2O_8 وجود کم‌تر ذره‌های با اندازه‌ی دانه‌ی زیر $45 \mu m$ ، یکی از جنبه‌های بسیار مهم روش شیمیایی بازیابی اورانیم و تأمین خصوصیت‌های فیزیکی صفحه‌های سوخت است. [۴، ۱]. به عبارتی دیگر، عملکرد بهتر سوخت زمانی تأمین می‌شود که اندازه‌ی دانه‌بندی پودر (U_2O_8) جهت تولید سوخت از یک حدی کم‌تر نباشد. گزارش منبع‌های علمی مؤید آن است که تولید پودر U_2O_8 خالص با دانه‌بندی مناسب (برای صفحات سوخت) از محلول‌های خالص UO_2F_2 از طریق تشکیل رسوب AUC امکان‌پذیر است ولی از محلول UNH به دلیل ریز شدن ذره‌های رسوب AUC میسر نیست و گزارشی در منبع‌های علمی که شرایط درشت شدن ذره‌های رسوب AUC تولیدی از محلول‌های UNH را توضیح داده باشد یافت نشد. علت این پدیده را باید در طبیعت اسیدی بودن محلول اورانیل نیترات و غلظت بالای اورانیم که پیش‌نیاز تشکیل رسوب AUC با بازده بالا است و تشکیل رسوب زود هنگام ADU نسبت به AUC از این محلول جستجو کرد. به این صورت که افزایش آمونیم کربنات ابتدا صرف خنثی‌سازی قدرت اسیدی محلول اورانیل نیترات می‌شود. در این واکنش یون‌های کربنات تجزیه و به صورت CO_2 خارج ولی یون‌های آمونیم در محلول باقی می‌ماند و این عمل تا خنثی‌سازی کامل

جدول ۷. مقایسه‌ی مزیت‌ها و عیب‌های روش‌های بازیابی اورانیم از صفحه‌های سوخت معیوب

ردیف	روش متعارف استخراج با حلال	روش‌های رسوب‌گیری ترکیبی
۱	بازیابی و تخلیص اورانیم از صفحه‌های معیوب با ۱۳ مرحله عملیات	بازیابی و تخلیص اورانیم از صفحه‌های معیوب با ۸ مرحله عملیات
۲	عدم توانایی در درشت شدن U_2O_8 ‌های تولیدی	قابلیت درشت شدن دانه‌های U_2O_8 ‌های تولید شده
۳	لزوم اجرای فرایند استخراج با حلال و ملزومات جانبی آن	حذف فرایند استخراج با حلال و ملزومات جانبی آن
۴	تولید ۵ نوع پس‌آب آبی و آلی	تولید تنها دو نوع پس‌آب آبی
۵	نیاز به استخراج کن نظیر میکسر ستلر	عدم نیاز به تکنیک‌های استخراج
۶	عدم استفاده از آب مقطر در استخراج معکوس اورانیم به خاطر واکنش هیدرولیز اورانیم	استفاده از آب مقطر در عملیات فروشویی اورانیم
۷	استفاده از دمای بالای ۱۱۵۰ درجه‌ی سلسیوس برای تبدیل ترکیب‌های آلومینیم به آلومینای نامحلول	استفاده از دمای پایین حداکثر ۳۲۵ درجه‌ی سلسیوس در مرحله‌ی اکسایش اورانیم
۸	استفاده از حرارت در مراحل انحلال و تغلیظ UNH	عدم نیاز به مرحله‌ی تغلیظ
۹	عدم استفاده از محلول آمونیم بی کربنات و متانول در جریان‌سازی فاز آلی به خاطر تشکیل رسوب اورانیم و حل شدن متانول در فاز آلی	استفاده از محلول‌های مختلف در عملیات فروشویی نظیر متانول و آمونیم بی کربنات
۱۰	استفاده از TBP/K	عدم نیاز به استفاده از TBP/K
۱۱	تولید فاز سوم در فرایند استخراج اورانیم	عدم تولید فاز سوم به دلیل عدم استفاده از حلال آلی
۱۲	تولید نیترات فراوان در پس‌آب و تولید NOX فراوان	عدم تولید نیترات فراوان در پس‌آب



مرجع‌ها

- [1] Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Especificação do Po de U_3O_8 Para a Placa Combustível Padrao do Reator IEA-R1 (R19.IPN-213pR. 4ee-001) (1988).
- [2] R.M.L. Neto, Estudo de Processo de Obtenção de Po de U_3O_8 Empregado em Elementos Combustível do tipo M.T.R. São Paulo, M. Sc. Dissertation Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, (1989).
- [3] G.H. MarCondey, Obtenção do U_3O_8 Para Combustíveis MTR a Partir do Tricarbonato de Amonio e Uranilo – TCAU. M. Sc. Dissertation, Inst. de Pesquisas Energeticas e Nucleares, São Paulo, (1989).
- [4] G.H. Marcondes, H.G. Riella, M. Durazzo, An Alternative Method To Produce U_3O_8 Powder For MTR Fuel Elements Key, Engineering Materials, 189-191 (2001) 32-37.
- [5] Ing. Bonini, A. Ing Cabrejas, et al. Nuclear Fuel Cycle Head-Enriched Uranium Purification And Conversion Into Metal, International Reduced Enrichment For Test Reactor Conference Sao Paulo, Brazil October, (1998) 18-23.
- [6] B.G. Susanto, et al. Scrap Recovery Process For Oxide Fuel Plates International Meeting on Reduced Enrichment For Research And Test Reactors Budapest, Hungary, (1999) 3-8.
- [7] K. Fatemi, M.R. Rezvanianzadeh, H. Pashae, M. Tarkash Esfahani, AUC Preparation From ADU Precipitated from uranyl fluoride Solution, J. of Nuclear Sci. and tech, 66 (2014) 64-76.
- [8] K. Fatemi, Uranium recovery of rejected oxide fuel plates and purification without solvent extraction, Patent Number: 91225, 1395/11/13 Iranian Patent.

۴. نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که بازیابی اورانیم با خلوص بالا از صفحه‌های سوخت اکسیدی بدل و خلوص‌سازی آن با روشی متفاوت از فرایند استخراج با حلال امکان‌پذیر است و روش می‌تواند با تعداد مرحله‌های کم‌تر جای‌گزین روش متداول استخراج با حلال شود. عدم تولید پس‌آب آلی آلوده به اورانیم از ویژگی‌های این روش است. در این روش به طور مستقیم از محلول فروشویی اورانیم با آمونیم بی‌کربنات، پودر U_3O_8 خلوص با دانه‌بندی تا ۹۴٪ بالای $45 \mu m$ می‌تواند تهیه شود، محصولی که تنها از محلول UO_2F_2 و نه از محلول UNH قابل تهیه است. U_3O_8 تولید شده با این روش در مقایسه با U_3O_8 به دست آمده از روش متعارف استخراج با حلال از خلوص بالاتری برخوردار است. بنابراین برای اورانیم غنی شده این روش قابل استفاده است. استفاده از محلول HF با تشکیل ترکیب نامحلول Na_2AlF_6 در کاهش و کنترل غلظت عناصر Na و Al هدفمند توجیه می‌شود و فکر مناسبی است. در این روش تنها دو نوع پس‌آب که با روش متعارف مشترک است، پس‌آب حاصل از رسوب‌گیری اورانیم و پس‌آب حاصل از انحلال غلاف در سود ۲۵٪، تولید می‌شود در حالی که در روش متعارف استخراج با حلال ۵ نوع پس‌آب تولید می‌شود. عدم تولید پس‌آب آلی آلوده به اورانیم، عدم نیاز به استفاده از حلال آلی برای خلوص‌سازی اورانیم، تعداد مرحله‌ها و هزینه‌ی کم‌تر و استفاده از آب بدون یون برای فروشویی اورانیم ارجحیت و اقتصادی بودن روش را نسبت به روش استخراج با حلال توجیه می‌نماید.

تشکر و قدردانی

از زحمات‌های آقای احمدرضا اسعد که مقاله را تنظیم نموده‌اند قدردانی می‌شود.

پی‌نوشت

1. Equivalent Boron Content