

باز یافت اورانیوم از پسماند جامد رآکتور فلوریناسیون کارخانه فرآوری اورانیوم با استفاده از روش استخراج با حلال*

(یادداشت پژوهشی)

اکرم رحمتی^(۱) احد قائمی^(۲) محمد صمدفام^(۳)

چکیده در این تحقیق پارامترهای عملیاتی بازیافت اورانیوم از پسماند راکتور فلوریناسیون کارخانه فرآوری اورانیوم با استفاده از روش استخراج حلالی بصورت تجربی بررسی گردید. پارامترهای مورد بررسی عبارت بودند از دما، زمان تماس، نوع رقیق کننده، غلظت اسید و غلظت اولیه اورانیوم موجود در محلول آزمایش های استخراج در محدود غلظت اورانیوم ۴۵۰ تا ۲۲۰۰ میلی گرم بر لیتر با نسبت فاز آلی به آبی ۲ انجام گردید. آزمایش ها در دماهای مختلف انجام شده و نتایج نشان داد که در پایین ترین دما درصد استخراج اورانیوم دارای بیشترین مقدار می باشد. در آزمایش ها از رقیق کننده های مختلف استفاده شد و نتایج نشان داد که استخراج با رقیق کننده کروزن در مقایسه با رقیق کننده های دیگر دارای بالاترین مقدار می باشد. آزمایش های عاری سازی با استفاده از عاری کننده های مختلف صورت گرفت و نتایج تجربی نشان داد که محلول ۱.۵ مولار اسید فسفریک موجب بالاترین بازیافت اورانیوم در فرآیند عاری سازی می شود.

واژه های کلیدی اورانیوم، استخراج با حلال، تری بوتیل فسفات، پسماند جامد.

Uranium Recovery from Solid Waste of a Uranium Conversion Facility's Fluorination Reactor by Using Solvent Extraction Method

A. Rahmati

A. Ghaemi

M. Samadfam

Abstract In this research, operational parameters of uranium recovery from the waste product of a uranium conversion facility's fluorination reactor were investigated experimentally using solvent extraction method. In this work, the effect of parameters such as temperature, contact time, type of diluent, acidity of the solution, and initial uranium concentration were investigated. The extraction experiments were carried out at uranium initial concentration range of 450-2200 mg/l and organic to liquid phase ratio of 2. The experiments were conducted at different temperatures and the results showed that at lower temperatures, the extraction of uranium has its maximum value. Different diluents were used in the experiments and the results revealed that when kerosene is applied, the amount of extraction has its highest value. The stripping experiments were carried out using different strippers and the experimental results indicated that using a 1.5 M phosphoric acid solution results in the highest uranium recovery in the stripping process.

Key Words Uranium, Solvent Extraction, Tri-Butyl Phosphate (TBP), solid waste.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۰/۳/۲۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۰/۷/۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی شریف

(۲) نویسنده مسوول: استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی شریف

مقدمه

شامل نفوذ و واکنش شیمیایی در سیستم ناهمگن می‌باشد. با این حال تفسیر رفتار سینتیکی سیستم استخراج به دلیل وجود پارامترهای اقتصادی مهمی چون زمان ماندگی در اختلاط و پس از آن، و در نتیجه ظرفیت واحد و حجم حلال مصرفی بسیار با اهمیت می‌باشد.

بعلت توسعه و تولید حلال‌های جدید، فرآیند استخراج با حلال‌های مختلفی مثل پترولیوم سولفوکساید ((Petroleum Sulfoxid (PSO)، تری بوتیل فسفات ((Tri Butyl Phosphate (TBP)، تری ایزودسیل آمین ((Tri Isodecylamine (Alamine310)، ۲-هیدروکسی ۵-نونیل استوفنون اکسیم (2-Hydroxy 5-nonyl acetophenone Oxime (LIX 84) دی فنیل سولفوکساید ((Dipentyl SulfOxide (DPSO)، هیدروکسامیک اسید (Hydroxamic Acid (LIX 1104)، دودسیل سالیسیلال دوکسیم (Dodecyl salicylal doxime (LIX 622)، بیس ۲ و ۴ تری متیل پنتیل فسفینیک اسید (Phosphinic acid Bis 2,4,4 Trimethylpentyl (CYANEX)) انجام می‌شود. همچنین آمین‌های نوع سوم اشباع C_8 تا C_{10} (مثل آل‌امین ۳۳۶ و ۳۰۸) حل شده در حلال آلی، در استخراج اورانیوم بسیار پربازده می‌باشند [10].

طی آزمایشاتی که کارلوس و همکاران انجام دادند، دریافتند که حلال فسفات‌ها برای استخراج کمپلکس خنثی اورانیوم از شرایط مناسب‌تری نسبت به دیگر حلال‌ها برخوردار می‌باشد [11]. بارونسلی و همکاران پیشنهاد کرده‌اند از حلال‌هایی مانند تری-بوتیل فسفات که نسبت به حلال‌هایی چون آل‌امین ۳۳۶ و DEHPA دارای قدرت استخراج بالاتری از اورانیل نیترات و جذب بسیار پایینی از ناخالصی‌ها بوده استفاده شود [12]. خالص‌سازی اورانیوم از سنگ معدن با استفاده از حلال تری‌بوتیل فسفات در مقیاس صنعتی

امروزه با توجه به اینکه حدود ۱۶ درصد کل انرژی مصرفی جهان از انرژی هسته‌ای تامین می‌شود (تقریباً ۳۵۰۰ گیگاوات الکتریکی)، اورانیوم نقش مهمی در تولید انرژی دارد. منابع این عنصر با ارزش محدود بوده و بعلت توسعه تکنولوژی هسته‌ای و افزایش نیروگاه‌های هسته‌ای مصرف این ماده افزایش یافته است. مراحل مختلف تولید و مصرف اورانیوم باعث ایجاد حجم زیادی از پسماند در کشورهای هسته‌ای شده است [1-2]. با توجه به منابع محدود لازم است این عنصر از پسماندها جدا شده و به چرخه مصرف باز گردد. در قسمت‌های مختلف چرخه سوخت هسته‌ای پسماند اورانیوم با ترکیبات مختلف بوجود می‌آید. یکی از قسمت‌های مهم تولید پسماند اورانیوم رآکتور فلوریناسیون دی‌اکسید اورانیوم می‌باشد. بازیافت اورانیوم موجود در این پسماند از نقطه نظر اقتصادی (حفاظت و نگهداری از منابع اولیه اورانیوم) و زیست محیطی (جلوگیری از ورود این عنصر به محیط و چرخه غذایی) حائز اهمیت می‌باشد [3]. برای استخراج اورانیوم از پسماندها با توجه به ترکیب آنها، روش‌های مختلف از جمله استخراج با حلال، تبادل یونی، اسمز معکوس، رسوب شیمیایی، جذب شیمیایی و جذب سطحی پیشنهاد شده است. در میان روش‌های ارائه شده، روش استخراج با حلال بعلت داشتن مزایای مختلف مانند امکان استفاده در شرایط مختلف عملیاتی مناسب، مؤثر برای پسماندهای با غلظت اورانیوم بالا و هزینه پائین عملی‌تر به نظر می‌رسد. روش استخراج با حلال یک فرآیند شیمیایی بوده که در آن عناصر موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی با یک ماده آلی واکنش داده و عنصر مورد نظر از فاز آبی وارد فاز آلی شده و استخراج صورت می‌گیرد [4-9]. سینتیک و مکانیسم استخراج حلالی مایع-مایع پیچیده بوده و

ابتدا برای شناسایی عناصر موجود در این پسماند، با استفاده از روش XRF که توانایی شناسایی عناصر سدیم تا اورانیوم را دارد، عناصری با غلظت بیشتر از ۳۰۰ ppm که در نمونه موجودند در جدول (۱) ارائه شده است. نمونه پسماند جامد کاملاً آسیاب و همگن شده و سپس آنالیز شده است.

جدول ۱ ترکیب پسماند راکتور فلوریناسیون

عنصر	درصد جرمی	عنصر	درصد جرمی
Fe	۲۸.۶۴	Si	۰.۷۴
Ni	۲۵.۰۰	Zn	۰.۵۳
U	۱۷.۵۷	S	۰.۵۱
Cu	۹.۰۸	Zr	۰.۳۹
K	۲.۹۴	Bi	۰.۳۶
Al	۲.۵۸	Ta	۰.۳۰
Nb	۱.۷۵	Ba	۰.۲۷
Ca	۱.۵۶	Ti	۰.۲۶
Cr	۱.۵۶	Rb	۰.۲۱
W	۱.۴۴	Ga	۰.۱۳
Hf	۱.۲۰	Hg	۰.۱۲
Mn	۰.۷۵	Cl	۶۰۰ ppm

روش انجام آزمایشات تجربی. برای انجام آزمایش-های تجربی از روش ناپیوسته (Batch) استفاده شده است. در این روش که شماتیک آن در شکل (۱) نشان ارائه شده، برای انجام هر آزمایش ابتدا فازهای آبی و آلی جداگانه تهیه شده و در یک ارلن باهم مخلوط می‌شود. بعد از مخلوط شدن دو فاز، محلول دو فازی حاصله در دستگاه لغزاننده قرار داده شد و در دور معینی برای مدت زمان مشخصی هم اختلاط می‌یابد. بعد از اتمام عملیات نمونه از دستگاه خارج گشته و فرصت داده می‌شود دو فاز آبی و آلی از هم جدا شده و فازها آنالیز شوند.

در اوایل سال ۱۹۵۰ میلادی در کانادا و سپس در انگلیس آغاز شد. آمریکا نیز در سال ۱۹۵۳ این فرآیند را شروع نمود [13]. تری بوتیل فسفات یک ماده آلی فسفردار خنثی بوده که دارای مزایایی نظیر انتخاب پذیری و ظرفیت بالای جذب اورانیوم، قدرت زیاد برای جداسازی ناخالصی‌ها، پایداری نسبت به اسید نیتریک در دمای محیط، پایداری نسبت به تشعشعات رادیواکتیو، نقطه جوش بالا و قیمت پایین می‌باشد.

در پسماند مورد مطالعه این تحقیق، متاسفانه اورانیوم دارای ترکیبات مزاحم فلئوئور بوده که باعث بروز مشکلات مختلف مانند سه فاز شدن سیستم، از بین رفتن حلال به مرور زمان و کاهش درصد استخراج می‌شود. برای رفع این مشکلات، در این تحقیق پارامترهای مختلف فرآیند استخراج اورانیوم مانند انتخاب حلال، رقیق کننده، استریپ کننده و شرایط عملیاتی بصورت تجربی بررسی شده و مقادیر بهینه هر یک از پارامترها جهت استخراج حداکثر اورانیوم ارائه شده است. همچنین نمودار مک کیب برای محاسبه تعداد مراحل مورد نیاز برای استخراج اورانیوم از پسماند مورد نظر برای غلظت‌های مختلف ارائه شده است. اهمیت دیگر این تحقیق نسبت به کارهای ارائه شده استفاده از پسماند واقعی راکتور فلوریناسیون به جای محلول‌های مصنوعی (که در اغلب تحقیقات استفاده می‌شود) می‌باشد.

مواد و روش‌های آزمایش

مشخصات پسماند. پسماند بکار رفته در این تحقیق مربوط به کارخانه اورانیوم اصفهان می‌باشد. پسماندهای چرخه سوخت هسته‌ای در مراحل مختلف فرآیند ترکیبات مختلفی دارند. لذا هر کدام از پسماندها شرایط عملیاتی و حلال خاصی را برای استخراج اورانیوم موجود در آن می‌طلبند. پسماند راکتور فلوریناسیون بصورت جامد پوردی سبز رنگ می‌باشد.

شکل ۱ شماتیک نحوه انجام آزمایش های استخراج اورانیوم از محلول اورانیومی

$$D = \frac{E}{1-E} \cdot \frac{V_a}{V_o} \quad (2)$$

در فاز آبی

که در آن V_a حجم فاز آبی، V_o حجم فاز آلی می باشد. درصد جرمی اورانیوم انتقال یافته از فاز آبی به فاز آلی نسبت به مقدار اولیه در فاز آبی را درصد استخراج می گویند. درصد استخراج توسط معادله (۳) محاسبه می شود.

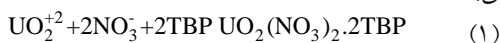
$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (3)$$

در صورت بینهایت بودن D ، بازده به سمت صد درصد میل می کند و برای اینکه بازده استخراج از ۹۹ درصد به ۱۰۰ درصد برسد، باید ضریب توزیع از ۹۹ به بینهایت افزایش یابد و به ازای D برابر با یک، بازده استخراج ۵۰ درصد می باشد [13-15].

تجهیزات مورد استفاده در انجام آزمایش های تجربی عبارتند از: ۱- ترازوی دیجیتال، پایه، لغزاننده با دور متغیر، دکانتور، دستگاه اسپکترومتر کوپل شده القایی (ICP)، pH متر و سایر تجهیزات مورد نیاز.

سینتیک استخراج اورانیوم بوسیله حلال TBP

در محیط اسید نیتریک نوع کمپلکس غالب با تغییر غلظت اسید نیتریک تغییر می کند. اما استخراج یون UO_2^{+2} توسط TBP در محیط اسید نیتریک (HNO_3) با تشکیل کمپلکس $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ به صورت زیر می باشد:



این واکنش برگشت پذیر بوده و نشان می دهد اورانیوم از سمت راست معادله استخراج می شود. ضریب توزیع (D)، درصد استخراج (E) و رابطه این دو با یکدیگر، به صورت زیر تعریف می شوند:

نتایج و بحث

بنزن، دودکان، دکانول و سیکلوهگزان مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی با غلظت اولیه اورانیوم ۴۷۳/۵ میلی گرم بر لیتر و دمای استخراج ۲۵ درجه سانتیگراد انجام گرفت. در جدول (۲) نتایج استفاده از رقیق-کننده‌های مختلف در استخراج اورانیوم آمده است. نتایج نشان می‌دهد که بالاترین درصد استخراج با استفاده از رقیق کننده کروزن بدست آمده است. بنابراین بقیه آزمایشات با رقیق کننده کروزن انجام شده است.

بررسی اثر غلظت حلال آلی. استخراج کننده‌های آلی دارای ویسکوزیته بالایی بوده و در نتیجه در یک ترکیب، چنانچه غلظت استخراج کننده افزایش یابد، ویسکوزیته افزایش یافته و اختلاط فازها و جدایش آنها با مشکل مواجه می‌شود. از طرفی با افزایش غلظت استخراج کننده، تعداد مولکول‌هایی که توانایی استخراج یون اورانیوم را دارند افزایش یافته و در نتیجه ضریب توزیع افزایش می‌یابد و به تبع آن درصد استخراج اورانیوم نیز افزایش می‌یابد. در شکل (۳) اثر درصد حجمی حلال تری بوتیل فسفات بر درصد استخراج اورانیوم در غلظت‌های مختلف محلول اورانیوم نشان داده شده است. اما در غلظت یا درصد حجمی خاصی از استخراج کننده، به علت رسیدن به تعادل، میزان استخراج ثابت می‌گردد. نتایج داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که برای غلظت‌های اولیه اورانیوم ۴۵۰ و ۶۵۰ و ۸۵۰ و ۱۳۰۰ و ۱۷۵۰ و ۲۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد حجمی بهینه TBP به ترتیب بصورت ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰، ۷۰ و ۷۰ درصد می‌باشند. [16-17].

اثر زمان تماس فازها. از آنجا که برای رسیدن به تعادل و حداکثر درصد استخراج، زمان مشخصی لازم است، زمان اختلاط فازها نقش مهمی در درصد

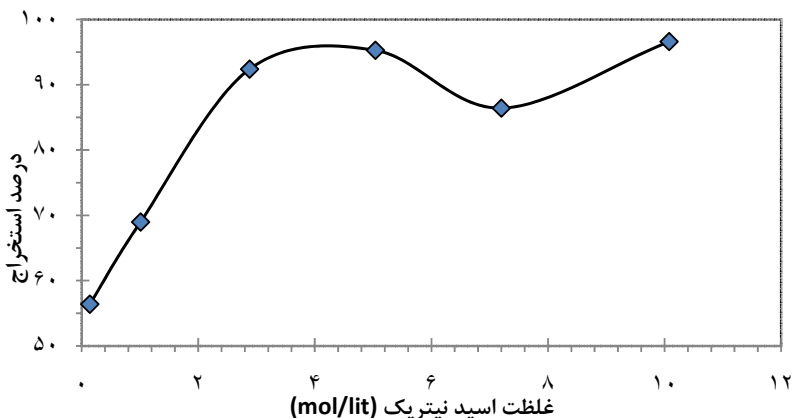
بررسی اثر غلظت اسید نیتریک. ضریب توزیع ترکیبات اورانیوم بسته به نوع حلال آلی با pH تغییر می‌کند. اثر pH نیز در استخراج اورانیوم توسط حلال آلی، بستگی به نوع واکنش دارد. در واکنش‌های جانیشینی که با آزاد شدن یون H^+ همراه بوده افزایش pH باعث تسهیل واکنش می‌گردد. در استخراج اورانیوم از محلول آبی اسید نیتریکی ضریب توزیع اورانیوم در فازها وابستگی زیادی به غلظت نیترات دارد و غلظت نیترات به طور مستقیم با غلظت اسید نیتریک مرتبط بوده است. شکل (۲) تغییرات درصد استخراج اورانیوم نسبت به تغییر غلظت اسید نیتریک را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر این است که ضریب توزیع اورانیوم با افزایش غلظت اسید نیتریک تا ۵ مولار افزایش می‌یابد و سپس به علت رقابت کمپلکس HNO_3 و TBP با اورانیوم (به علت تمایل اسید نیتریک به استخراج توسط TBP) کاهش می‌یابد [15-16].

در سیستم‌های استخراج با حلال افزایش درصد استخراج با افزایش یون نیترات را با اثر عامل نمکی توصیف می‌کنند. افزایش یون نیترات سبب تشکیل کمپلکس بین یون اورانیل و نیترات بر طبق واکنش (۱) می‌گردد.

بررسی اثر نوع رقیق کننده. رقیق کننده‌های حلال آلی به طور معمول فاقد خاصیت جذب یا واکنش با یون فلز می‌باشند. یعنی رقیق کننده‌ها به تنهایی قادر نیستند یون‌های فلزی را از فاز آبی استخراج کنند، اما آنها بر رفتار استخراج کننده بسیار تأثیر گذارند؛ این امر را می‌توان ناشی از اثر متقابل حلال آلی و ماده رقیق کننده دانست. انتخاب رقیق کننده به عوامل اقتصادی، هیدرودینامیکی، تشکیل فاز سوم و فاکتورهای دیگر وابسته است. در این مطالعه رقیق کننده‌های کروزن،

لرزاننده ۳۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت [13]. در شکل (۴) تغییرات درصد استخراج اورانیوم با زمان نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تقریباً تا زمان ۱۵۰ دقیقه استخراج انجام گرفته و پس از با گذشت زمان تاثیر در درصد استخراج ایجاد نمی‌شود. همچنین شکل (۴) نشان می‌دهد که استخراج اورانیوم سریع بوده و ۹۵ درصد اورانیوم در زمان خیلی کمی استخراج می‌گردد.

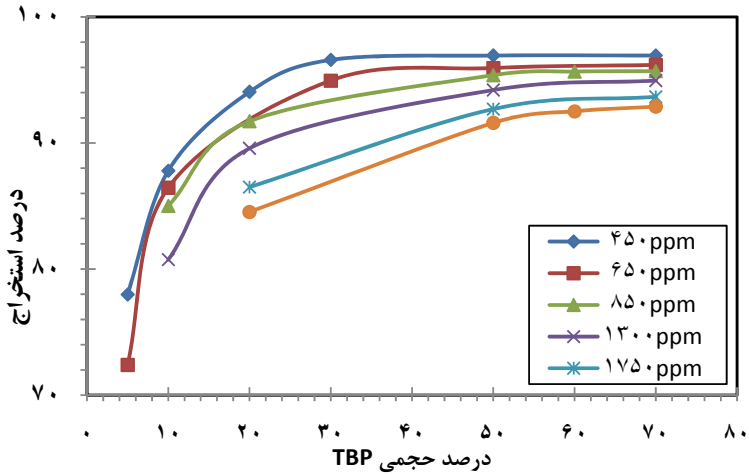
استخراج و حداکثر بارگیری فاز آلی در هنگام استخراج دارد. در زمان‌های کمتر از زمان لازم برای رسیدن به تعادل، بارگیری کامل اورانیوم توسط فاز آلی صورت نخواهد گرفت و زمان بیشتر از آن در کارهای مقیاس بزرگ سبب زمان بر شدن بی دلیل عملیات می‌گردد. در این تحقیق، میزان استخراج با تغییر زمان اختلاط از ۱ تا ۴۰۰ دقیقه با حلال آلی تری به تیل فسفات با غلظت ۳۰٪ حجمی (1.1 M) TBP 30% رقیق شده در کروزن، محلول مادر حاوی ۵۲۵/۱۴ میلی گرم بر لیتر اورانیوم اولیه، نسبت فاز آلی به آبی ۲ و دور



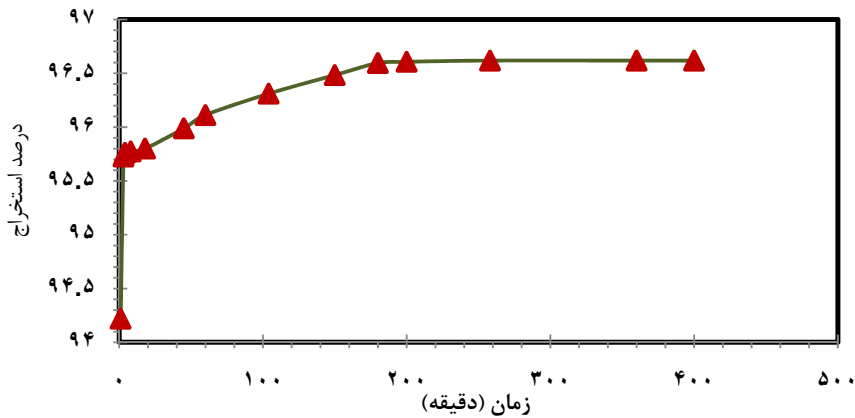
شکل ۲ اثر غلظت اسید نیتریک بر درصد استخراج محلول مادر اسید نیتریک حاوی ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم، اولیه و نسبت فاز آلی به آبی ۲، ۲۰ درصد حجمی TBP و رقیق کننده کروزن

جدول ۲ ثابت توزیع و درصد استخراج برای رقیق کننده‌های مختلف

نوع رقیق کننده	درصد استخراج	ثابت توزیع
کروزن	۹۶.۶	۱۴.۳
بنزن	۹۶.۴	۱۳.۴
دودکان	۹۶.۱	۱۲.۳
دکانول	۵۹.۸	۰.۷
سیکلو هگزان	۱۴.۶	۰.۰۸



شکل ۳ تاثیر درصد حجمی TBP بر استخراج اورانیوم



شکل ۴ تغییرات درصد استخراج با زمان

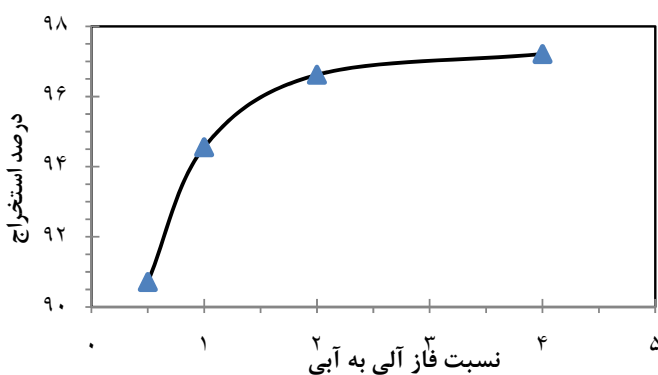
افزایش کم‌تر از ۱ درصد می‌باشد. پس با توجه به اینکه افزایش بیشتر نسبت فاز آلی تاثیر ناچیزی بر درصد استخراج دارد و این مسئله از نظر اقتصادی قابل توجه نیست، بنابراین بررسی سایر عوامل در نسبت فاز ۲ به ۱ انجام گرفته است. آزمایشات نسبت فازها، با غلظت اولیه اورانیوم ۴۷۳.۵ میلی گرم بر لیتر و TBP با غلظت ۳۰ درصد حجمی رقیق شده در کروزن انجام

اثر نسبت فازهای آلی به آبی. نسبت حجم فازهای آبی و آلی نقش مهمی در فرآیند استخراج و میزان استخراج توسط فاز آلی دارد. مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت فاز آلی به آبی، همواره درصد استخراج افزایش یافته است. در شکل (۵) اثر نسبت فازها بر درصد استخراج نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش این نسبت از ۲ به ۴، میزان این

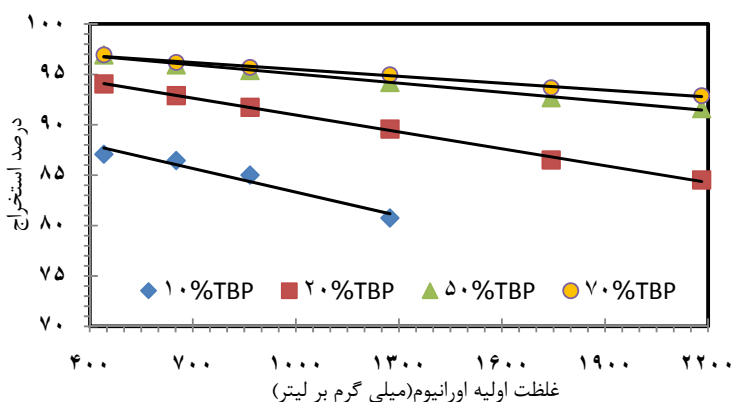
شده است.

اولیه اورانیوم و ثابت بودن سایر عوامل، میزان استخراج کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که شیب نمودار (شدت اثر گذاری غلظت اولیه اورانیوم بر درصد استخراج) با افزایش حلال، کاهش می‌یابد. زیرا غلظت بالای استخراج کننده، توانایی زیادی در استخراج دارد و حتی با زیاد شدن غلظت اولیه اورانیوم، درصد استخراج آن چندان کاهش نمی‌یابد.

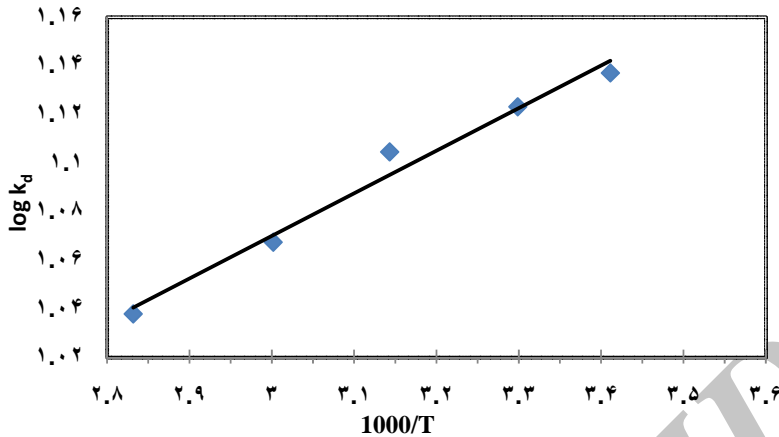
اثر غلظت اولیه اورانیوم محلول بر درصد استخراج.
غلظت اولیه اورانیوم در محلول یک عامل موثر بر درصد استخراج و ضریب توزیع می‌باشد. در شکل (۶) اثر غلظت اولیه اورانیوم بر درصد استخراج نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت



شکل ۵ اثر نسبت فازهای آلی به آبی بر درصد استخراج اورانیوم



شکل ۶ اثر غلظت (درصد جرمی) حلال و غلظت اورانیوم اولیه بر درصد استخراج اورانیوم



شکل ۷ اثر دما بر ضریب توزیع

تئوری استخراج به روش متقابل برای رسیدن به میزان استخراج مورد نظر یون استخراج شونده، به کار می‌رود. در شکل (۸) منحنی تعادلی فازهای آبی و آلی برای درصدهای حجمی مختلف TBP آورده شده است. این نمودار برای تعیین تعداد مراحل تئوری در فرآیند استخراج اورانیوم از پساب‌ها بکار می‌رود. شکل (۹) منحنی تعادلی و خط کار را نشان می‌دهد. بعنوان مثال مشاهده می‌شود که برای یک محلول با غلظت اورانیوم ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر برای استخراج ۹۵ درصد اورانیوم تنها یک مرحله تئوری لازم است [13]. از این نمودار می‌توان تعداد مراحل تئوری مورد نیاز برای غلظت‌های اولیه مختلف اورانیوم در محلول آبی را بدست آورد.

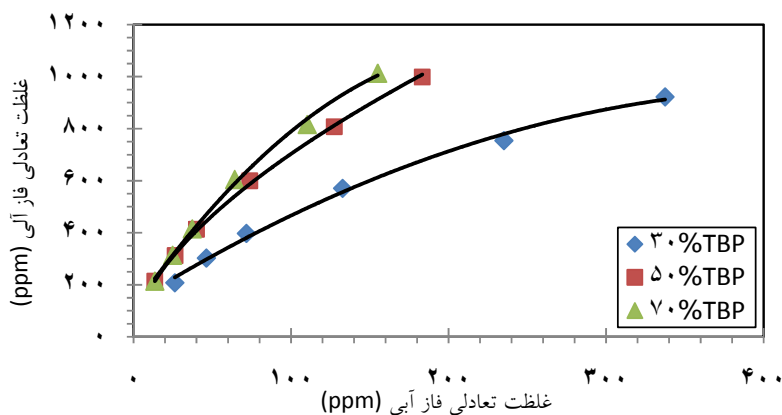
عاری سازی فاز آلی. هدف از عاری سازی فاز آلی اورانیوم دار شده، انتقال اورانیوم از فاز آبی به فاز آبی می‌باشد. از آنجا که فرآیند استخراج با TBP گرم‌مازا بوده، افزایش دما می‌تواند برای عاری سازی مفید باشد. برای این منظور عاری کننده‌های مختلفی برای بازیابی اورانیوم از فاز آلی استفاده شده است. البته آب خالص

اثر دما بر استخراج. دما یکی دیگر از پارامترهای تاثیر گذار بر میزان استخراج می‌باشد. از آنجاکه استخراج اورانیوم با استفاده از حلال TBP گرم‌مازا بوده، افزایش دما تاثیر منفی در استخراج اورانیوم خواهد داشت. بنابراین در فرآیند استخراج هر چه دما پائین باشد استخراج بهتر انجام شده درحالیکه در فرآیند استریپ هر چه دما بیشتر باشد عمل دفع بهتر انجام می‌شود. نتایج تجربی در شکل (۷) نشان می‌دهد که دما با میزان استخراج و ضریب توزیع رابطه معکوس دارد و بهتر است آزمایش‌های استخراج در دمای پایین‌تر انجام گردد. البته شیب کم نمودارها بیانگر کم اثر بودن دما بر میزان استخراج است، به طوری که با ۶۰ درجه افزایش دما، میزان استخراج فقط ۰.۹ درصد کاهش یافته است. در آزمایش‌های مربوط به اثر دما، درصد حجمی TBP برابر ۳۰ درصد، غلظت اسید نیتریک ۳ مولار، نسبت حجمی فاز آلی به آبی ۲ و غلظت اولیه اورانیوم ۵۴۱ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است [13].

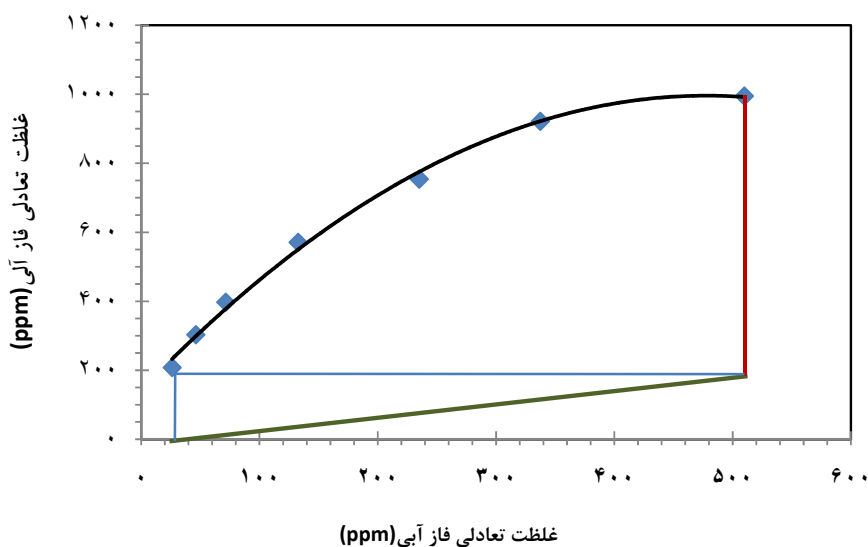
نمودارهای ایزوترم استخراج و مک کیب تیل (McCabe-Thiele). در یک سیستم استخراج با حلال، دیگرام مک کیب تیل برای تخمین تعداد مراحل

بازدهی بالایی در عاری سازی ندارد. علت این امر این است که اسید فسفریک در غلظت‌های ۰/۱ تا ۲ مولار با اورانیوم کمپلکس نسبتاً قوی مثل $UO_2(H_2PO_4)_2$ تشکیل می‌دهد و آن را از حلال TBP جدا کرده و وارد فاز آبی می‌کند.

هم می‌تواند به عنوان عامل عاری کننده استفاده شود ولی برای جلوگیری از هیدرولیز اورانیوم، معمولاً از آب اسیدی استفاده می‌شود. نتایج تجربی در جدول (۳) نشان می‌دهد که اسید فسفریک ۱.۵ مولار (H_3PO_4) بیشترین درصد بازیافت اورانیوم از حلال آلی را دارا می‌باشد. اما اسید فسفریک ۴.۵ مولار



شکل ۸. نمودار تعادلی استخراج در درصد‌های حجمی مختلف TBP



شکل ۹. نمودار تعادلی استخراج مک کیب تیل همراه با خط کار برای محلولی با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اورانیوم

جدول ۳ نتایج عاری سازی فاز آلی با عامل‌های مختلف

عامل عاری کننده	غلظت (مولار)	ثابت توزیع (آبی به آلی)	درصد بازیافت از فاز آلی	درصد بازیافت کل
اسید فسفریک	۱.۵	۲.۶	۹۶.۳	۹۰.۹
	۴.۵	۰.۳	۲۲.۶	۲۱.۵
اسید سولفوریک	۱.۱	۲.۱	۶۸.۲	۶۴.۴
	۴.۵	۱.۸	۶۴.۳	۶۰.۷
	۹	۰.۴	۲۷.۴	۲۵.۹
کربنات سدیم	۰.۱	۰.۲	۱۹.۹	۱۸.۸
	۰.۵	۱.۶	۶۱.۷	۵۸.۳
	۲	۱.۱	۵۲.۱	۴۹.۲
کربنات آمونیوم	۰.۱	۰.۳	۲۴.۴	۲۳.۱
	۰.۵	۰.۲	۲۰.۲	۱۹.۰
	۲	۰.۰۵	۴.۷	۴.۴
هیدروکسید سدیم	۱	۰.۲	۱۸.۴	۱۷.۴
اسید کلریدریک	۳	۰.۰۴	۳.۸	۳.۶
اسید نیتریک	۲.۸	۰.۰۲	۲.۲	۲.۱
	۷.۲	۰.۰۱	۱.۴	۱.۳

نتیجه گیری

ملاحظات اقتصادی نسبت فاز آلی به آبی ۲ به عنوان بهترین نسبت انتخاب گردید. همچنین مشاهده شد که غلظت اولیه اورانیوم در محلول بر درصد استخراج موثر بوده و با افزایش آن درصد استخراج کاهش یافته است. لذا در غلظت‌های خیلی بالای اورانیوم به جای افزایش درصد استخراج کننده بهتر است استخراج در تعداد مراحل بیشتر انجام گیرد.

آزمایش‌های مربوط به اثر دما نشان داد که دما تاثیر ناچیزی بر استخراج اورانیوم دارد و در دماهای پائین‌تر استخراج بهتر انجام می‌گیرد. براساس داده‌های ایزوترم، نتایج نشان داد که با یک واحد تئوری می‌توان به ۹۵ درصد استخراج، رسید. بعد از عملیات استخراج فاز آلی با محلول‌های مختلف مورد عاری سازی قرار گرفت و بهترین عاری سازی با محلول اسید فسفریک ۱.۵ مولار بدست آمد.

در این تحقیق پارامترهای موثر بر استخراج اورانیوم از فاز آبی حاصل از پسماند کارخانه اورانیوم اصفهان بصورت تجربی بررسی گردید. آزمایش‌های استخراج در شرایط مختلف عملیاتی انجام گردید و مقادیر بهینه پارامترها برای استخراج اورانیوم بدست آمد. نتایج تجربی نشان داد که در محلول‌های با غلظت اسید نیتریک ۵ مولار استخراج بالاترین مقدار را دارا می‌باشد. آزمایش‌ها با رقیق کننده‌های مختلف انجام شده و کروژن به عنوان بهترین رقیق کننده انتخاب گردید.

نتایج تحقیق نشان داد که درصد حجمی بهینه TBP در فاز آلی با غلظت اولیه اورانیوم در فاز آبی متغیر می‌باشد. همچنین داده‌های سینتیکی نشان داد که استخراج حدوداً بعد از ۱۵۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. آزمایش‌ها در نسبت‌های مختلف فازهای آلی به آبی انجام شد و نتایج نشان داد با افزایش نسبت فاز آلی به آبی استخراج افزایش یافته است ولی به علت

مراجع

1. Manchanda, V.K. and Pathak, P.N., "Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 35, pp. 85-103, (2004).
2. Crowley, K.D., "Nuclear Waste Disposal: The Technical Challenges", *Physics Today*, Vol. 50 (1997).
3. Kabay, N., Demircio, M., Yayl, S., Gunay, E., Yuksel, M., Saglam, M. and Streat, M., "Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 37, pp. 1983–1990, (1998).
4. Singh, S.K., Dhama, P.S., Tripathi, S.C. and Dakshinamoorthy, A., "Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium using synergistic mixture of (2-Ethyl hexyl) Phosphonic acid, mono (2-ethyl hexyl) ester (PC88A) and Tri-n-butyl phosphate", *Hydrometallurgy* Vol. 95, pp. 170–174, (2009).
5. Giridhar, P., Venkatesan, K.A., Subramaniam, S., Srinivasan, T.G. and Vasudeva, P.R., "Extraction of uranium (VI) by 1.1M tri-n-butylphosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase", *J. Alloys Comp.* Vol. 448, pp. 104–108, (2008).
6. Awwad, N.S., "Equilibrium and kinetic studies on the extraction and stripping of uranium(VI) from nitric acid medium into tri-phenylphosphine oxide using a single drop column technique", *Chem. Eng. Proc.* Vol. 43, pp. 1503–1509, (2004).
7. Singh, H., Mishra, S.L. and Vijayalakshmi, R., "Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate", *Hydrometallurgy* Vol. 73, pp. 63–70, (2004).
8. Shadrin, A., Kamachev, V., Murzin, A. and Shafikov, D., "Extraction of nitric acid and uranyl nitrate by TBP in HFC-134a", *J. Supercritical Fluids*, Vol. 42, pp. 347–350, (2007).
9. Stas, J., Khuder, A. and Karjou, J., "Direct determination of uranium and co-extracted elements in the organic phases (D₂EHPA/TOPO, TBP, TDA) in kerosene by TXRF technique", *Appl. Radiat. Isotop.*, Vol. 66, pp. 450–456, (2008).
10. Senol, A., "Liquid-liquid extraction of uranium from aqueous acidic solution using Alamin, TBP and cyanex systems", *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 258, pp. 361-372, (2003).
11. Morais, C.A., and Gomiero, L.A., "Uranium stripping from tertiary amine loaded solution by ammonium sulfate", *Minerals Engineering*, Vol. 18, pp. 1277-1281, (2005).

12. Baroncelli, F., Scibona, G. and Zifferero, M., "The extraction of hexavalent uranium from nitric acid solutions by tri-n-dodecylamine nitrate", *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 24, pp. 547-559, (1962).
13. Stas, J., Dahdouh, A. and Shlewit, H., "Extraction of uranium from nitric acid and nitrate solutions by tributylphosphate/kerosene", *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.* Vol. 49, pp. 3-18, (2005).
14. Gupta, S.K., Rathore, N.S., Sonawane, J.V., Pabby, A.K., Janardan, P., Changrani, R.D., Dey, P.K., "Dispersion-free solvent extraction of U(VI) in macro amount from nitric acid solutions using hollow fiber contactor", *Journal of Membrane Science*, Vol. 300, pp. 131-136, (2007).
15. Wright A.D., "Nitrate ion effects on uranium chemistry in the tributylphosphate-dodecane", A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Master of Science Degree in Chemistry, Department of Chemistry College of Sciences, Graduate College University of Nevada, Las Vegas, (2008).
16. Li L., Yang Y., Zeng S., Zhu T., Sun S., "Synergistic extraction of uranium(VI) with tri-n-butyl phosphate and i-butyl-dodecylsulfoxide", *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 266, pp. 355-359, (2005).
17. Sun, G.X., Zhu, J.K., Wang, Y.S. and Bao, B.R., "Influence of TBP on the extraction of uranium(VI) from nitric acid media by N,N-dibutyldecanamide", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 229, pp. 183-186, (1998).
18. Toker, Y., Eral, M. and Hiçsonmez, U., "Recovery of uranium from aqueous solutions by trioctylamine impregnated polyurethane foam", *Analyst*, Vol. 123, pp. 51-53, (1998).

Archive