



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## جداسازی یون اورانیل در حضور سایر فلزات با استفاده از توده غشاء مایع

فرشته خانرمکی<sup>۱،۲</sup>، محمد خیاطزاده ماهانی<sup>۲</sup>، سید جواد احمدی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، تهران

۲- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، تهران

### چکیده:

انتقال یون اورانیل بصورت کمپلکس آنیونی کلراید  $[UO_2(Cl_4)]^{-2}$  با استفاده از غشاء حاوی *Dibenzo 18 crown 6* در حلال کلروفرم از فلزات همراه در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. فاز آبی (خوراک) شامل یون  $UO_2^{+2}$  و ترکیبی از دیگر کاتیون‌ها مانند مولیبدن، نیوبیوم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن در *pH* برابر با ۴ بود، همچنین کمپلکس آنیونی با اضافه کردن مقدار مشخصی از ترکیب *KCl* به فاز آبی (خوراک) تشکیل شد. با توجه به مطالعات انجام شده، محلول کلریدریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار بعنوان فاز دریافت‌کننده در نظر گرفته شد. همچنین برای حذف اثر تداخل کاتیون‌ها بخصوص کاتیون  $Mo^{+2}$  از ترکیب اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (*EDTA*) در فاز خوراک بعنوان عامل پوشاننده استفاده شد. پارامترهای مؤثر بر فرآیند انتقال مورد مطالعه قرار گرفت و سرانجام با بهینه‌سازی شرایط حاکم، انتقال تقریباً ۸۶ درصد اورانیوم از فاز خوراک حاصل گردید.

کلید واژه: *Dibenzo 18 crown 6*، حمل‌کننده، توده غشاء مایع، کمپلکس آنیونی، انتقال، کلرید اورانیل.

### مقدمه

انتقال یون‌های فلزی از غشاء حاوی لیگاندهای بیولوژیکی بازی می‌کند [۱]. فرآیند اغلب در حضور ترکیبات استخراج‌کننده<sup>۱</sup> در فاز غشاء به آسانی انجام می‌گیرد. یک احتمال قوی برای انتقال یون‌های فلزی شامل تبدیل یون فلزی به کمپلکس آنیونی در فاز خوراک می‌باشد، در نتیجه کمپلکس تشکیل شده از میان توده غشاء مایع عبور می‌کند. [۴-۲] بطور کلی سه نوع مختلف از غشاء مایع وجود دارد: (۱) توده غشاء مایع<sup>۲</sup> (*BLM*) که در این نوع غشاء فاز آلی که دانسیته کمتری دارد در زیر فاز خوراک قرار می‌گیرد، (۲) امولسیون غشاء مایع<sup>۳</sup> (*ELM*)، (۳) غشاء مایع حمایت شده<sup>۴</sup> (*SLM*) [۶،۵] توده غشاء مایع عبارت است از فاز آلی با دانسیته کمتر که فازهای آبی بالای آن قرار می‌گیرند، چون سرعت انتقال بصورت نفوذی کنترل می‌شود بنابراین ضخامت غشاء یا فاصله بین فاز خوراک و دریافت‌کننده باید بحدی باشد که سرعت هم‌زدن یکنواخت، پدیده انتقال جزء مورد نظر را بهبود بخشد. هم‌خوردن مؤثر به همراه کاهش ضخامت غشاء می‌تواند سرعت انتقال مناسبی برای جزء مورد نظر ایجاد کند. *Nanda* و همکارانش [۷] بر روی سیستم انتقال انتخابی یون اورانیل در حضور برخی فلزات و توریم از

<sup>۱</sup> Carrier

<sup>۲</sup> Bulk Liquid Membrane

<sup>۳</sup> Emulsion Liquid Membrane

<sup>۴</sup> Supported Liquid Membranes



## بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

توده غشاء مایع مطالعه نموده‌اند. در این مطالعه غشاء حاوی دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید در حلال کلروفرم و فاز اصلی خوراک حاوی یون اورانیل و سایر فلزات همراه بوده است که با تنظیم PH فازخوراک وبا بهینه سازی پارامترهای مؤثر انتقال بیش از ۹۸٪ یون اورانیل در مدت زمان کمتر از ۳ ساعت انجام گرفت

Ramkumar و همکارانش [۸] در مطالعه‌ای در مورد جداسازی به روش توده غشاء مایع، نشان دادند که کرون اترها استخراج کننده مناسب برای انتقال کمپلکس آنیونی یون اورانیل از توده غشاء مایع می‌باشند. در این کار تجری با انجام یکسری آزمایشات برای بهینه سازی شرایط آزمایش مقدار انتقال یون اورانیل تحت شرایط اعمال شده را بیش از ۸۹٪ گزارش داده شد.

شمسی پور و همکارانش [۹] مطالعه‌ای بر روی انتقال اورانیوم به روش توده غشاء مایع به کمک انحلال بنزوئیل تری فلوئورو استن<sup>۰</sup> در کربن تتراکلرید بعنوان غشاء انجام دادند. با بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر انتقال، درصد انتقال یون اورانیل در این تحقیق بیش از ۹۹٪ گزارش شد.

### مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده: نترات اورانیل شش‌آبه، پودر جامد، با فرمول شیمیایی  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و خلوص ۹۹٪، کلرید پتاسیم، جامدبا خلوص ۹۹/۵٪، EDTA با فرمول شیمیایی  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  و خلوص ۹۹٪، هیدروکلریک اسید با خلوص ۳۷٪، DB18C6 با فرمول شیمیایی  $C_{20}H_{24}O_6$  و خلوص ۹۹/۹٪، کلروفرم با خلوص ۹۹/۸٪. (تمام مواد تولید شرکت Merck)

دستگاه‌ها: pH متر دیجیتال با الکتروود جیوه و شیشه‌ای (مدل CG-841)، دستگاه اسپکترومتر پلاسما کویپل شده القایی ICP- (مدل 7300DV, Perkin-Elmer)، سل‌های شیشه‌ای دو جداره برای مجاور کردن همزمان فازها، مگنت با پوشش تفلونی (با قطر  $1\text{cm} \times 3\text{mm}$  و همزن ۶ مدل JKA®RH basic 2، برای همزدن غشاء.

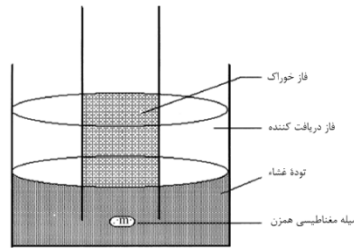
### روش کار در محیط شبیه سازی شده

مطالعات انتقال با استفاده از نوعی سل بنام سل انتقال [۱۰] که در شکل (۱) نشان داده شده است، انجام شد و کلیه آزمایشات انتقال در دمای اتاق انجام پذیرفت. محلول خوراک به حجم ۵ میلی لیتر حاوی یون اورانیل با غلظت  $10^{-3}$  مولار یا ترکیبی از یون‌های فلزی با غلظت مشخص به همراه یون اورانیل بود. علاوه بر این غلظت KCl در محلول خوراک برابر با ۲ مولار و pH آن برابر با ۴ بود. فاز غشاء با حجم ۲۰ میلی لیتر و حاوی حمل کننده DB18C6 در رقیق کننده کلروفرم با غلظت  $10^{-3}$  مولار تهیه شد. ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید رقیق با غلظت ۰/۱ مولار ( $pH = 1$ ) بعنوان فاز دریافت کننده بکار گرفته شد. سل انتقال استفاده شده در این تحقیق از یک استوانه داخلی با قطر ۲ سانتی متر در داخل ظرف استوانه‌ای خارجی با قطر ۴ سانتی متر تشکیل شده است. دوره زمانی تقریباً ۸ ساعت در این مطالعه برای رسیدن به حداکثر میزان انتقال انتخابی یون اورانیل انتخاب شد. برای انتقال انتخابی یون اورانیل از غشاء مایع و حذف اثر تداخل سایر یون‌های فلزی در محیط که شامل مولیبدن، نئوبوم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن با غلظت  $10^{-4}$  مولار بودند، محلول EDTA با غلظت  $5 \times 10^{-4}$  مولار بعنوان عامل پوشاننده یون‌های مزاحم در فاز خوراک بکار گرفته شد.



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

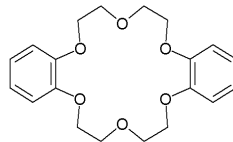


شکل ۱: تصویر سل انتقال

## نتایج و بحث

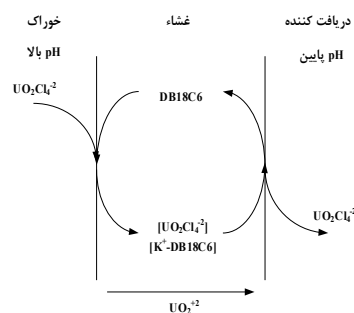
### مکانیسم انتقال

کرون اترها نوعی ترکیبات ماکروسیلیک<sup>۷</sup> هستند. فعالیت حمل‌کنندگی ترکیبات ماکروسیلیک همانطور که در شکل (۲) دیده می‌شود به گیراندازی کاتیون‌ها در حفره این ترکیبات و تشکیل کمپلکس‌های پایدار نسبت داده می‌شود [۸،۱۱،۱۲].



شکل ۲: ساختار حمل‌کننده کرون اتر نوع DB18C6

مکانیسم انتقال اورانیوم در توده غشاء مایع بصورت شماتیکی در شکل (۳) نشان داده شده است. مطابق این مکانیسم در سطح مشترک فاز خوراک / غشاء، یون‌های اورانیوم بعلت تشکیل کمپلکس قوی با کلرید به داخل غشاء مایع جذب می‌شوند. کمپلکس کلرید اورانیوم وارد حفره کرون اتر شده و کمپلکس تشکیل شده با کاتیون متناظر در اطراف آن عرض غشاء را طی کرده حال در طرف دیگر غشاء بعلت عملکرد تهی‌سازی یون  $H^+$  در فاز دریافت‌کننده، کمپلکس کلرید اورانیوم به داخل فاز آبی دریافت‌کننده تخلیه می‌شود. حمل‌کننده پروتونه شده آزاد در مرز مشترک فاز غشاء / دریافت‌کننده بصورت برگشتی عرض غشاء را طی کرده و در سطح مشترک از خوراک / غشاء تجمع می‌کند و این سیکل مرتب تکرار می‌شود.





# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

شکل ۳: مکانیسم انتقال یون اورانیل در غشاء مایع حاوی DB18C6 همچنین قطبش غلظت گونه‌های مختلف در فازها با همزدن پیوسته غشاء در طی آزمایش به حداقل رسانده می‌شود. عدم نفوذ سایر یون‌ها به فاز دریافت‌کننده بعلت حضور عامل پوشاننده EDTA بود.

## اثر غلظت حمل‌کننده DB18C6 در فاز غشاء

کرون‌اترها بصورت محدود در آب حل می‌شوند [۱۳]، اما آنها بطور آزاد در حلال‌های آلی نظیر کلروفرم انحلال‌پذیر هستند. تأثیر غلظت حمل‌کننده در فاز آلی بر بازده انتقال اورانیوم مورد مطالعه قرار گرفت. در غیاب حمل‌کننده و غلظت‌های پایین لیگاند DB18C6 اثر قابل توجهی در انتقال یون اورانیل مشاهده نشد ولی با افزایش در غلظت حمل‌کننده در فاز غشاء از مقدار  $10^{-4}$  تا  $10^{-3}$  مولار، افزایش در انتقال یون اورانیل حاصل می‌شود. در ضمن با افزایش بیش از این مقدار در غلظت حمل‌کننده در فاز غشاء منجر به کاهش اندکی در فرآیند انتقال یون اورانیل می‌گردد که این امر بعلت درجه سیتیک انتقال می‌باشد [۱۴]. بنابراین در تمام آزمایش، غلظت حمل‌کننده در مقدار  $10^{-3}$  مولار نگه داشته شد.

## اثر pH فاز خوراک

مطالعه اثر pH فاز خوراک بر فرآیند انتقال یون اورانیل در غشاء مایع حاوی حمل‌کننده DB18C6 با غلظت  $10^{-3}$  مولار در محدوده ۱ تا ۶ مورد مطالعه قرار گرفت. انتقال یون اورانیل از فاز خوراک به داخل فاز غشاء و تخلیه آن به درون فاز دریافت‌کننده در pH بهینه برابر با ۴ برای فاز خوراک انجام می‌گردد. به دلیل پایین بودن pH فاز دریافت‌کننده (pH=۱) بهتر است pH فاز خوراک در حدی باشد که اختلاف pH بین دو طرف غشاء عامل انتقال یون اورانیل از فاز خوراک به فاز دریافت‌کننده باشد. با این وجود در pHهای پایین‌تر و بالاتر از این مقدار، انتقال یون اورانیل به شدت کاهش می‌یابد. [۹]

## اثر غلظت KCl در فاز خوراک

کرون‌اتر نوع DB18C6 بعنوان عامل حمل‌کننده مناسب برای انتقال انتخابی نمک‌های پتاسیم مربوط به آنیون‌های مختلف از توده غشاء مایع می‌باشد [۶۵] و در این تحقیق آزمایشات با لیگاند DB18C6 نشان داد که انتقال یون  $UO_2^{2+}$  بطور عمده در حضور پتاسیم کلرید در محلول خوراک بعلت تشکیل کمپلکس آنیونی  $[UO_2(CI)_4]^{2-}$  تسهیل می‌یابد. در غلظت ۲ مولار پتاسیم کلرید و در pH برابر با ۴ فاز خوراک، حداکثر درصد انتقال یون اورانیل حاصل شد. افزایش بیش از این در مقدار KCl منجر به کاهش انتقال می‌شود. اگرچه مازاد غلظت  $Cl^-$  برای تبدیل کامل یون  $UO_2^{2+}$  به کمپلکس  $[UO_2(CI)_4]^{2-}$  لازم می‌باشد اما بیش از حد بودن مازاد غلظت این گونه به دلیل رقابت در انتقال بین گونه‌های  $Cl^-$  آزاد و  $[UO_2(CI)_4]^{2-}$ ، نفوذ گونه مورد نظر در فاز غشاء را کاهش می‌دهد.

## اثر رقیق‌کننده های مختلف در فاز غشاء

همچنین اثر نوع رقیق‌کننده در فاز غشاء بعنوان پارامتر اثرگذار بر بازده انتقال در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت. قطبیت رقیق‌کننده آلی، ویسکوزیته، ثابت دی‌الکتریک و دیگر مشخصات فیزیکی رقیق‌کننده‌ها بر روی قابلیت سیستم استخراج‌کننده حمل‌کننده در فاز غشاء اثرگذار می‌باشد [۶۶]. رفتار مشاهده شده در تحقیق حاضر به ترکیب مشخصات فیزیکی متفاوت و مؤثر بر فرآیند انتقال توسط رقیق‌کننده مورد نظر در یک زمان مشخص، می‌تواند نسبت داده شود که در نهایت کلروفرم با ضریب دی‌الکتریک ۴/۸ بعنوان رقیق‌کننده مناسب انتخاب شد.



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## اثر نوع و غلظت اسید معدنی بعنوان فاز دریافت کننده

نوع و ترکیب فاز دریافت کننده اثر چشمگیری بر بازده انتقال دارد. برای حرکت کمپلکس ایجاد شده در فاز غشاء از فاز خوراک به فاز دریافت کننده، لازم است اختلاف غلظت یون هیدروژن بین دو سمت غشاء حفظ شود. بنابراین انتخاب یک اسید معدنی مناسب بعنوان فاز دریافت کننده لازم می باشد. درصد انتقال یون های اورانیل به داخل فاز دریافت کننده با بکارگیری غلظت ۱ مولار سه اسید معدنی هیدروکلریک، نیتریک و سولفوریک آزمایش شد با توجه به نتایج حاصله هیدروکلریک اسید بعنوان فاز دریافت کننده مناسب بعلت گرایش بالای یون کلرید در بین سایر گونه های مورد استفاده برای تهی سازی گونه های پایدار  $UO_2Cl_4^{2-}$  از غشاء به فاز دریافت کننده عمل می کند [۱۵] همچنین اثرات غلظت هیدروکلریک اسید بر رو انتقال اورانیوم مطالعه شد و کلریدریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار بعنوان فاز دریافت کننده مناسب انتخاب شد.

## اثر زمان انتقال

غلظت های متفاوت اورانیوم در فازهای خوراک و دریافت کننده بصورت تابعی از زمان انجام فرآیند انتقال نشان داد که استخراج اورانیوم از فاز خوراک به داخل غشاء مایع تقریباً پس از گذشت زمان ۵ ساعت کامل می شود. اما، تخلیه آن به فاز دریافت کننده با سرعت کندتری صورت می گیرد. بنابراین، می توان گفت که تخلیه یون اورانیوم در نتیجه کمپلکس آن با لیگاند DB18C6، تعیین کننده نرخ انتقال از غشاء می باشد [۱۶]. سرانجام انتقال یون اورانیوم از فاز آبی خوراک به داخل فاز دریافت کننده پس از گذشت زمان ۸ ساعت تقریباً کامل شد.

## انتقال گزینشی یون اورانیل

همانطور که از جدول (۲) مشاهده می شود، انتقال انتخابی یون اورانیل از مخلوط مولیبدن، نئوبیوم، تیتانیوم، وانادیم و تنگستن در حضور EDTA بعنوان عامل پوشاننده در شرایط بهینه انجام گرفت.

جدول ۲: انتقال انتخابی یون اورانیل از ترکیب چند جزئی در حضور EDTA

عناصر ترکیب	ترکیب محلول خوراک (مولار)	% یون در فاز دریافت کننده
اورانیوم	$2 \times 10^{-3}$	۸۴
نئوبیوم	$2 \times 10^{-4}$	۰/۷
مولیبدن	$2 \times 10^{-4}$	۰/۸۳
وانادیم	$2 \times 10^{-4}$	۰/۶۸
تنگستن	$2 \times 10^{-4}$	۰/۷۴
تیتانیوم	$2 \times 10^{-4}$	۱/۴

شرایط بهینه: غلظت حمل کننده در غشاء کلروفرم برابر با  $1 \times 10^{-3}$  مولار، pH فاز خوراک برابر با ۴، غلظت هیدروکلریک اسید بعنوان فاز دریافت کننده برابر با ۰/۱ مولار، غلظت ترکیب پوشاننده EDTA برابر با  $5 \times 10^{-4}$  مولار.



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## نتیجه‌گیری

لیگاند DB18C6 توانست بطور موفقیت‌آمیزی بعنوان حامل‌کننده برای انتقال کمپلکس آنیونی کلرید اورانیل از توده غشاء مایع کلروفرم استفاده شود. انتقال انتخابی و مدرن یون‌های فلزی از غشاء مایع قابل استفاده در کاربردهای صنعتی می‌باشد زیرا این فرآیند هزینه پایین و بهره‌انرژی بالایی دارد. تحقیق انجام گرفته برای جداسازی یون اورانیل از سایر کاتیون‌ها و بازیابی اورانیوم از محلول‌های لیچ‌شده حاصل از فرآیندهای هیدرومتالورژی و عملیات بر روی مواد هسته‌ای مفید قابل استفاده خواهد بود.

## مراجع

- [1]. B. C. Pressmann, Inorganic Biochemistry, Vol. 1 (G. L. Eichhorn, Ed.), Elsevier, New York, (1973).
- [2]. M. S. Eay, Sep. Purif. Meth., Vol. 23, Page 51, (1994).
- [3]. Z. M. Gu, D. T. Wasan, and N. N. Li, J. Membr. Sci., Vol. 26, Page 129, (1986).
- [4]. A. Safavi and E. Shams, Ibid., Vol. 144, Page 37, (1998).
- [5]. A. M. Sastre et al., "Improved techniques in liquid membrane separations", Sep. Purif. Methods, Vol. 27, Page 213, (1998).
- [6]. A. Sengupta, R. Basu and K. K. Sirkar, "Separation of solutes from aqueous solutions by contained liquid membranes", AIChE J., Vol. 34, Page 1698, (1988).
- [7]. D. Nanda, M. S. Oak, B. Maiti, H. P. S. Chauhan, P. K. Dutta, "Selective and Uphill Transport of Uranyl Ion in the presence of some base metals and Thorium across Bulk Liquid Membrane by Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid", Separation Science and Technology, Vol 37, Pages 3357-3367, (2002).
- [8]. J. Ramkumar, B. Maiti, P. K. Mathur, K. Dhole, "Crown Ethers as Carriers for the Transport of Anionic Thiocyanate Complex of Uranyl Ion Across a Bulk Liquid Membrane", Separation Science and Technology, Vol 35, Pages 2535-2541, (2000).
- [9]. M. Shamsipur, R. Davarkhah, Y. Yamani, R. Hassani, A. R. Khanchi, "selective facilitated transport of uranium across a bulk liquid membrane containing benzoyltrifluoroacetone as extractant carrier", Separation Science and Technology, Vol 44, Pages 2645-2660, (2009).
- [10]. J. Ramkumar, B. Maiti, S.K. Nayak and P.K. Mathur, "Facilitated transport of alkali metal ions across a bulk liquid membrane containing phenoxy compounds as carriers", Sep. Sci. Technol. 34 (10), Page 2069, (1999).
- [11]. A. Kumar, R. K. Singh, J. P. Shukla, D. D. Bajpai, and M. K. T. Nair, Indian J. Chem., Sect. A 31, 373 (1992).
- [12]. J. P. Shukla, A. Kumar, and R. K. Singh, Radiochim. Acta, 57(4), 185 (1992).
- [13]. J. D. Lamb, J. J. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin, and R. M. Izatt, J. Am. Chem. Soc., 102, 3399 (1980).
- [14]. K. Akiba, H. Hashimoto, "Uranium(VI) transport through liquid membrane supported with trioctylphosphine oxide". Anal. Sci., 2 (6): 541-544, (1986).
- [15]. D. S. Lakshmi, P. K. Mohapatra, D. Mohan, V. K. Manchanda, "Uranium transport using a PTFE flat-sheet membrane containing alamine 336 in toluene as the carrier". Desalination, Vol. 163, pages 13-18, (2004).



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

- [16]. S. Dadfarnia, M. Shamsipur, “Highly selective membrane transport of  $Zn^{2+}$  ion by a cooperative carrier composed of 1,10-diaza-18-crown-6 and palmitic acid”. Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 65 (10), pages 2779–2783, (1992).