

## هیدرولیز نیمه صنعتی اورانیوم هگزا فلوراید ( $UF_6$ ) با محلول آبی آلومینیوم نترات و تولید آمونیوم دی اورانات خالص (ADU) به روش استخراج حلالی

ناظم، ذکریاپور<sup>۱</sup>؛ افشین، خیام باشی<sup>۲\*</sup>

۱. سازمان انرژی اتمی ایران، شرکت سوخت راکتورهای هسته ای

۲. دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده انرژی

### چکیده

اورانیوم هگزا فلوراید جامد بر اساس دی‌اگرم فاز  $UF_6$ ، تحت دمای  $10^\circ$  درجه سانتیگراد و کاهش فشار از ۳ بار به فشار اتمسفر به گاز تبدیل می‌شود. اورانیوم هگزا فلوراید گازی در مقیاس نیمه صنعتی با استفاده از محلول آلومینیوم نترات، هیدرولیز شده و به محلول اورانیل نترات ( $UNH$ ) و کمپلکس محلول آلومینیوم فلوراید تبدیل می‌شود. فلوتور آزاد در محلول ناخالص اورانیل نترات کمتر از  $50\text{ ppm}$  تعیین شد. با استخراج حلالی اورانیوم طی ۲ مرحله از محلول آبی مرحله قبل، با استخراج کننده آلی  $70\% \text{ Kerosene} / 30\% \text{ TBP}$  کمپلکس آلومینیوم فلوراید و ناخالصی‌های دیگر در فاز آبی باقیمانده و اورانیوم به فاز آلی منتقل می‌شود. اورانیوم از فاز آلی با استفاده از آب بدون یون عاری و با اضافه کردن آمونیاک به آن، ADU خالص تولید می‌گردد.

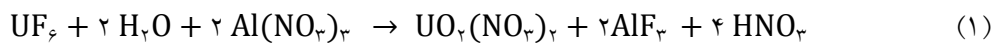
**کلید واژه :** هیدرولیز، اورانیوم هگزا فلوراید ( $UF_6$ )، آلومینیوم نترات، کمپلکس، استخراج حلالی، آمونیوم دی اورانات (ADU)

### ۱- مقدمه

به جز راکتورهای آب سنگین کندو (ساخت و طراحی کانادا)، کلیه راکتورهای قدرت مورد استفاده در دنیا از نوع آب سبک می‌باشند و سوخت اکسید اورانیوم آن به نسبت بالاتری از  $U^{235}$  نسبت به اورانیوم طبیعی نیاز دارد. فرایند غنی سازی مورد نظر بر اساس ترکیب اورانیوم هگزا فلوراید طبیعی (محصول میانی کارخانه فراوری اورانیوم) می‌باشد. پس از مرحله غنی سازی، اورانیوم هگزا فلوراید غنی شده برای تبدیل به سوخت راکتورهای آب سبک باید به قرص سرامیکی  $UO_2$  تبدیل شود. برای این هدف روش‌های متعددی از فرایندهای خشک و یا تر در مراجع ارایه شده است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارد [۱]. روش مورد بررسی در این پژوهش در طبقه بندی فرایندهای تر قرار می‌گیرد. روش‌های مرسوم به منظور هیدرولیز  $UF_6$  با استفاده از آب، آمونیاک و یا با محلول رقیق هیدروکسید آمونیوم می‌باشد که مشکلاتی از نقطه نظر راندمان فرایند هیدرولیز، میزان فلوتور مجاز در محصول ADU و یا AUC و همچنین حجم بالای پساب فرایندی از

جمله آنها می باشد.

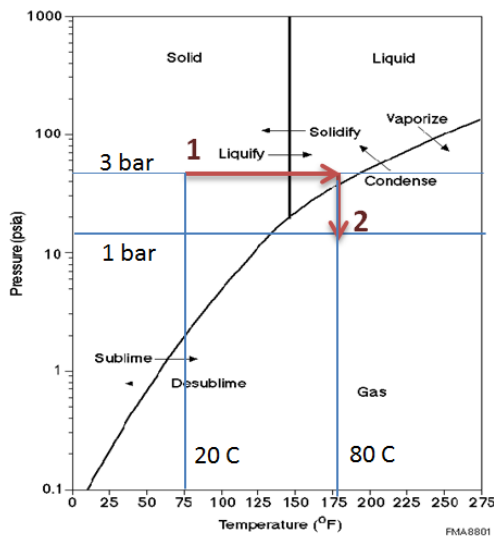
در روش انتخابی این پژوهش گاز  $UF_6$  در تماس مستقیم با آلومینیوم نترات محلول  $(Al(NO_3)_3)$  قرار می گیرد و طبق واکنش زیر به اورانیل نترات محلول  $(UO_2(NO_3)_2)$  تبدیل می شود. کمپلکس آلومینیوم فلوراید به صورت محلول می باشد و از نظر خوردگی و حتی سمیت شیمیایی مشکلات HF را نخواهد داشت. برای اینکه این کمپلکس به صورت محلول باشد باید نسبت وزنی  $F/Al$  بین ۰/۵ تا ۱/۲ باشد. اگر این نسبت فراتر از این بازه باشد رسوب ترکیب آلومینیوم فلوراید را به همراه خواهد داشت که مناسب نمی باشد.



اورانیوم به صورت  $UO_2(NO_3)_2$  از محلول حاصل از واکنش بالا با روش استخراج حلالی با استخراج کننده TBP وارد فاز آلی می شود و سپس در مرحله عاری سازی با استفاده از آب و یا اسید نیتریک رقیق از فاز آلی وارد فاز آبی می شود. سپس محلول آبی حاصل در تماس با آمونیاک به ADU تبدیل و سپس فیلتر می شود. محلول Raffinate حاصل از استخراج حاوی ترکیبات  $AlF_3$ ،  $HNO_3$  و  $Al(NO_3)_3$  و مقدار ناچیزی اورانیوم می باشد که نسبت  $F/Al$  در آن در حدود ۱/۸ می باشد و با اضافه کردن مقدار کافی HF به محلول می توان این نسبت را به منظور کاهش حلالیت آلومینیوم فلوراید موجود و رسوب دادن آن به حدود ۲/۲ رساند. پس از رسوب گیری آلومینیوم فلوراید، محلول حاصل به منظور جذب اورانیوم باقی مانده به برج های جذب سیلیکاژل فرستاده می شود [۲]. در مرجع دیگری Raffinate حاصل از استخراج حلالی به منظور بازیابی آلومینیوم نترات مورد بررسی قرار گرفته است که از نقطه نظر اقتصادی حائز اهمیت می باشد [۳].

## ۲- روش کار

روش کار در این پژوهش به چهار قسمت تحت عناوین زیر تقسیم می شود که به تفصیل توضیح داده می شود. دو بخش اول در مقیاس نیمه صنعتی و دو بخش نهایی در مقیاس آزمایشگاهی عمل شده است. اورانیوم هگزا فلوراید مورد استفاده از نوع طبیعی می باشد. در این پژوهش از آنالیزهای تیتراسیون و انادومتري، پیروهیدرولیز، الکتروود انتخابگر یونی و ICP استفاده شده است.



## ۲-۱- تبخیر نیمه صنعتی اورانیوم هگزا فلوراید

UF<sub>۶</sub> طبیعی که در داخل سیلندر در فشار ۳ بار (۴۳/۵ psia) به صورت جامد می باشد، ابتدا با افزایش دما تا حدود ۸۰ °C (۱۷۶ °F) مطابق فرایند شماره ۱ مایع می شود. سپس با باز شدن شیر سیلندر فشار تا فشار اتمسفر کاهش می یابد و مطابق با فرایند شماره ۲ در شکل روبه رو UF<sub>۶</sub> به صورت گاز تولید می شود. گاز UF<sub>۶</sub> با استفاده از یک میکسر نازل وارد راکتور می شود. دمای مورد نیاز جهت تبخیر UF<sub>۶</sub> توسط گرم کن الکتریکی که سیلندر را از طرفین احاطه کرده است تامین می شود.

شکل ۱: دیاگرام فازی اورانیوم

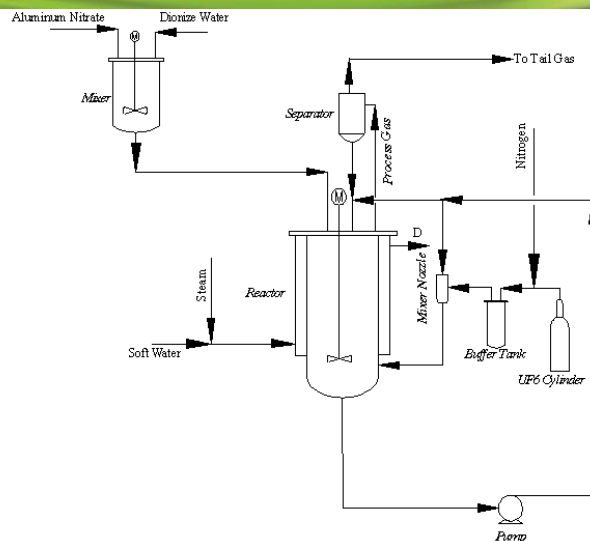
هگزا فلوراید

به منظور تنظیم دبی خروجی گاز UF<sub>۶</sub> از کاهش وزن سیلندر توسط یک ترازو استفاده می شود. جهت جلوگیری از جامد شدن UF<sub>۶</sub> در مسیر انتقال لوله ای که UF<sub>۶</sub> را به میکسر نازل انتقال می دهد، لوله ها توسط Electrical Trace در دمای ۷۰-۸۰ °C کنترل می شود. همچنین پس از پایان خوراک دهی به منظور جلوگیری از مسدود شدن خطوط توسط جامد UF<sub>۶</sub>، این خطوط با گاز نیتروژن تخلیه می شوند. جامد UF<sub>۶</sub> از واکنش محلول حاصل از هیدرولیز با بخار آب می تواند تشکیل شود. قبل از میکسر نازل یک تانک بافر واقع شده است تا از برگشت مایع به درون سیلندر جلوگیری کند. این تانک همچنین به عنوان متعادل کننده فشار نیز عمل می کند. دمای تانک بافر توسط یک گرمکن الکتریکی در حدود ۸۰-۱۲۰ °C کنترل می شود و حجم آن حدود ۲ لیتر می باشد.

## ۲-۲- هیدرولیز نیمه صنعتی اورانیوم هگزا فلوراید

شماتیک فرایند تبخیر و هیدرولیز نیمه صنعتی اورانیوم هگزا فلوراید در شکل صفحه بعد نمایش داده

شده است.



شکل ۲: شماتیک فرایند نیمه صنعتی تبخیر و هیدرولیز اورانیوم هگزا فلوراید

در ابتدا ۹ لیتر آب بدون یون به میکسر تزریق می شود و سپس به مدت زمان ۲۰ دقیقه تحت شرایط روشن بودن همزن مقدار ۷/۲ کیلو گرم پودر نیترات آلومینیوم هیدراته (مبنای محاسبات بر اساس نسبت F/Al برابر ۱/۱ می باشد) به میکسر تزریق و سپس محلول فوق به صورت ثقلی به راکتور وارد می شود. محلول درون راکتور بوسیله یک پمپ از قسمت خروجی پایین راکتور به صورت جریان برگشتی از بالای راکتور وارد می شود. گاز UF<sub>۶</sub> در مدت ۱ ساعت به مقدار ۱/۸ کیلو گرم از طریق میکسر نازل نمایش داده شده به داخل راکتور تزریق شده و واکنش هیدرولیز جهت تولید محلول UNH به همراه کمپلکس سازی یون فلوراید توسط کاتیون آلومینیوم مطابق با واکنش (۱) انجام می شود. راکتور از جنس کربن استیل به همراه پوشش داخلی ECTFE می باشد. همزن از نوع پروانه ای و دور همزن بر روی ۱۰۰ rpm تنظیم شده است. دمای راکتور به کمک آب خنک کننده و بخاری که درون ژاکت در جریان است در حدود ۶۵-۷۰ °C کنترل می شود. غلظت اورانیوم در راکتور حدود ۱۰۰ gr/l می باشد.

## ۲-۳- استخراج و عاری سازی اورانیوم هگزا فلوراید

طراحی آزمایشگاهی عملیات استخراج از محلول نیترات اورانیل ناخالص به تعداد ۴ مرحله متوالی با استفاده از مخلوط ۳۰ درصد حلال TBP با رقیق کننده Kerosene با روش اختلاط و جداسازی (Mixer Settler) انجام پذیرفت. مدت زمان بهینه اختلاط ۳ دقیقه و مدت زمان جداسازی ۵ دقیقه می باشد.



اورانیوم جمع آوری شده موجود در فاز آلی نیز طی ۴ مرحله تعادلی با آب در دمای ۶۰ °C و با نسبت فاز آبی به فاز آلی برابر ۰/۳۳ عریان سازی شده و سپس تمام محلول اورانیل نیترات خالص (UNH) جهت تولید



ADU جمع آوری می شود. در اینجا نیز مدت زمان بهینه اختلاط ۳ دقیقه و مدت زمان جداسازی ۹ دقیقه می باشد.

## ۲-۴- تولید آمونیوم دی اورانات (ADU)

به محلول خالص UNH، محلول آمونیاک را تحت دمای  $65^{\circ}\text{C}$  طی ۲ مرحله با زمان ماند ۳۰ دقیقه تزریق و سپس دمای دوغاب تولیدی از طریق ژاکت آب سرد راکتور به کمتر از  $40^{\circ}\text{C}$  رسانده می شود. پس از فیلتراسیون، کیک باقیمانده بر روی فیلتر با محلول رقیق آمونیاک ۳ درصد شسته فیلتر می شود. ADU تولیدی به مدت ۲ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در داخل گرمکن (Oven) قرار داده می شود تا رطوبت آن به کمتر از ۱ درصد برسد.

## ۳- نتایج

### ۳-۱- نتایج آنالیزهای تبخیر و هیدرولیز نیمه صنعتی اورانیوم هگزا فلوراید

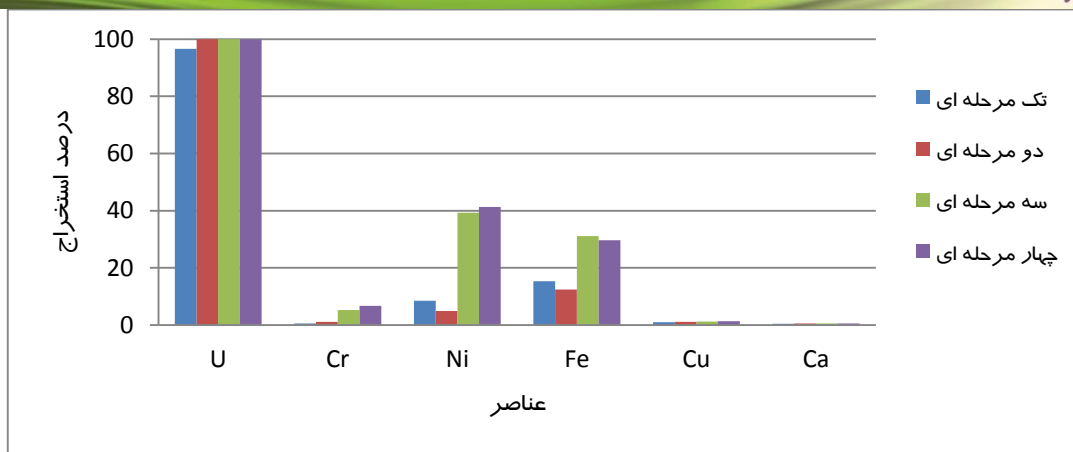
محلول حاصل از هیدرولیز اورانیوم هگزافلوراید مطابق با آنچه در روش کار گفته شده است، تولید و تحت آزمون های مختلف به شرح جدول زیر قرار گرفته است:

جدول ۱: آنالیز محلول حاصل از هیدرولیز نیمه صنعتی اورانیوم هگزا فلوراید

آنالیز	U (gr/l)	Nitr. Acid %	Dens. gr/ml	F ppm	Cr ppm	Ni ppm	Fe ppm	Na ppm	Cu ppm	Ca ppm	Al gr/lit
غلظت	۹۱/۳	۶/۵	۱/۱۹	۳۵	۸/۶	۲۰۱	۲۰۹	۳۱	۱۲۵	۵/۵	> ۲۰
روش آنالیز	Titration	Titration	Pik.	ISE	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP

### ۳-۲- نتایج مراحل استخراج و عاری سازی

در نمودار زیر نتایج استخراج اورانیوم یک مرحله ای تا چهار مرحله ای مطابق با روش گفته شده در قسمت ۲-۳ بر اساس درصد استخراج عناصر با هم مقایسه شده است و بر اساس آن تعداد مراحل مورد نیاز مشخص می شود.



نمودار ۱: مقایسه درصد استخراج اورانیوم و عناصر همراه به روش استخراج حلالی

با هدف بیشترین استخراج برای اورانیوم و کمترین استخراج برای دیگر عناصر و با توجه به نمودار بالا استخراج دو مرحله ای به عنوان روش بهینه معرفی می شود. در مرحله بعد اورانیوم موجود در فاز آلی با استفاده از آب طی ۴ مرحله با راندمان ۹۹ درصدی از فاز آلی به فاز آبی منتقل می شود. نتایج آنالیز فاز آبی حاوی UNH خالص در جدول زیر نشان داده شده است:

جدول ۲: نتایج آنالیز محلول آبی حاصل از عملیات عاری سازی اورانیوم از فاز آبی

آنالیز	U gr/l	Nitr. Acid %	Dens. gr/ml	F ppm	Cr ppm	Ni ppm	Fe ppm	Na ppm	Cu ppm	Ca ppm	Al ppm
غلظت	<۵	۰/۵	۱	۱۲	<۵	<۱۰	<۱۰	<۵	<۱۰	<۵	<۲۰
روش آنالیز	Titration	Titration	Pik.	ISE	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP

### ۳-۳- نتایج مرحله رسوب گیری اورانیوم

مطابق با روش کار شرح داده شده مرحله رسوب گیری آمونیوم دی اورانات انجام و نتایج آنالیز های آن

در جدول زیر آورده شده است:

جدول ۳: نتایج آنالیز اورانیوم دی اورانات خشک

آنالیز	U %	Moisture %	F $\mu\text{gr/gr U}$	Cr $\mu\text{gr/gr U}$	Ni $\mu\text{gr/gr U}$	Fe $\mu\text{gr/gr U}$	Na $\mu\text{gr/gr U}$	Cu $\mu\text{gr/gr U}$	Ca $\mu\text{gr/gr U}$	Al $\mu\text{gr/gr U}$
غلظت	۷۲/۵	<۰/۲	۴۸	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	<۵	<۱۰
روش آنالیز	Titration	oven	P.H	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP



## ۴- بحث و نتیجه گیری

آنالیز محلول حاصل از هیدرولیز اورانیوم هگزا فلوراید در جدول ۱ نشان می دهد که غلظت فلئور آزاد درون محلول به کمتر از ۵۰ ppm رسیده است و این به معنای حذف فلئور آزاد و تشکیل کمپلکس محلول آلومینیوم فلوراید می باشد. بر اساس نتایج استخراج حلالی ارائه شده در نمودار ۱ مشخص است که در مرحله دوم، استخراج اورانیوم کامل و غلظت اورانیوم در فاز آبی به ۳۶ ppm می رسد و با ادامه عملیات استخراج تا چهار مرحله این غلظت در رفینیت خروجی به ترتیب به ۴ و ۹ قسمت در میلیون خواهد رسید. همچنین مشاهده می شود که استخراج عناصر نامطلوب نظیر نیکل و آهن در مرحله سوم و چهارم افزایش می یابد. بنابراین بر اساس نتایج ارائه شده و با هدف حداکثر استخراج اورانیوم و حداقل استخراج عناصر مزاحم، استخراج دو مرحله ای به عنوان فرایند استخراج بهینه انتخاب می شود. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می شود پس از خالص سازی محلول UNH غلظت فلئور در محلول به کمتر از ۱۰ ppm و غلظت ناخالصی های دیگر نیز کاهش محسوسی پیدا کرده است. غلظت بسیار پایین آلومینیوم در محلول حاصل از مرحله عاری سازی نشان دهنده عدم استخراج کمپلکس آلومینیوم فلوراید بوسیله فاز آلی می باشد که مؤید تئوری استفاده از این روش می باشد. حجم پساب تولیدی در این روش به مراتب از روش های دیگر کمتر است و غلظت فلئور در محصول نهایی بسیار کمتر از حد مجاز می باشد. مطابق با نتایج آزمون جدول ۳، آمونیم دی اورانات تولیدی خالص می باشد و استاندارد های لازم جهت ارسال به مرحله تولید اکسید اورانیوم ( $UO_2$ ) را دارد.

## ۵- مراجع

- [۱] M. Benedict, T.H. Pigford, H.w. Levi, Nuclear Chemical Engineering, second ed., McGraw-Hill, New York, ۱۹۸۱.
- [۲] H. Ishimi, H. Shimauchi, "Method for Recovering Aluminum Fluoride from Fluorine – Containing Aqueous Aluminum Nitrate Solutions", US Patent , No. ۴,۳۷۶,۸۰۷ . ۱۹۸۳.
- [۳] W. L. Griffith, A. L. Compere, "Aluminum Nitrate Recrystallization and Recovery from Liquid Extraction Raffinates", Ornal/TM-۱۱۴۷۱, U.S., ۱۹۹۱.