



بررسی عملکرد فرآیند نانوفیلتراسیون در جداسازی کمپلکس‌های کربناتی اورانیم، مس و نیکل

ادیب، ظاهری عبدهوند؛ علیرضا، کشتکار*؛ مرتضی، قاسمی ترک‌آباد؛ سیدجابر، صفدری

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای

چکیده

در صنعت هسته‌ای، استفاده از فرآیندهای غشایی با نیروی محرکه‌ی فشار نسبت به سایر فرآیندهای غشایی بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است. لذا، در این پژوهش به بررسی جداسازی کمپلکس‌های کربناتی اورانیم، مس و نیکل از یک محلول آبی با استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون و تاثیر پارامترهای فشار و سرعت مماسی جریان بر عملکرد فرآیند پرداخته شد. با توجه به نتایج، مشخص شد که ضریب پس‌زنی این نانوفیلتر نسبت به اورانیم از نیکل بیش‌تر و از مس کم‌تر می‌باشد. این نتایج کاملاً با نتایج حاصل از نرم‌افزار MEDUSA قابل توجیه می‌باشد. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که روش غشایی نانوفیلتراسیون، دارای پتانسیل خوبی برای استفاده در آمایش پساب‌های هسته‌ای می‌باشد. کلیدواژه: اورانیم، غشا، نانوفیلتراسیون، کمپلکس‌های کربناتی

مقدمه

فعالیت‌های مربوط به چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پسمان‌های حاصل از فرآوری سنگ‌های فسفاتی و پسمان‌های نیروگاه‌های حرارتی (اورانیم موجود در خاکستر ناشی از سوختن سوخت این نیروگاه‌ها) را می‌توان سه منبعی دانست که باعث رهاسدن مقادیر زیادی اورانیم در محیط زیست می‌شوند. این موضوع باعث به وجود آمدن نگرانی‌هایی هم به دلیل سمیت شیمیایی و هم سمیت رادیولوژیکی اورانیم شده است [۱، ۲]. رایج‌ترین شکل اورانیم موجود در محیط زیست به صورت UO_2^{2+} (حالت اکسایشی (VI)) می‌باشد که به راحتی با یون‌های کربنات، فسفات و سولفات تشکیل کمپلکس می‌دهد. این کمپلکس‌ها محلول بوده و لذا به آسانی در محیط منتقل می‌شوند [۱]. بنابراین، توسعه‌ی فناوری‌های جدید برای حذف و جداسازی انتخابی اورانیم از محلول‌های آبی امری ضروری می‌باشد. جداسازی اورانیم از سایر ترکیبات موجود در محلول معمولاً یا از طریق فرآیند استخراج با حلال و یا از طریق تبادل یون صورت می‌گیرد. در سال‌های اخیر چندین روشی که کم‌تر مرسوم بوده نیز توسط محققین بررسی شده‌اند [۳].

یکی از روش‌هایی که در فرآیندهای جداسازی، به منظور جداسازی یون‌های فلزی از محیط‌های مایع پیشنهاد می‌شود استفاده از فرآیندهای غشایی می‌باشد. طیف گسترده‌ای از فرآیندهای جداسازی غشایی وجود دارند که این اختلاف به نوع و شکل غشا، مکانیسم انتقال ترکیبات محلول آبی از غشا، نوع نیروی محرکه‌ی فرآیند و ... بستگی دارد. بعضی از این فرآیندها به صورت کاملاً صنعتی در حال استفاده بوده اما تعدادی دیگر به صورت آزمایشگاهی و در حال تحقیق و توسعه می‌باشند. یک تمایز اصلی بین این فرآیندها، نیروی محرکه‌ی فرآیند

می باشد. این نیروی محرکه می تواند گرادیان فشار، گرادیان غلظت، گرادیان پتانسیل الکتریکی و یا گرادیان دمایی باشد. در بعضی از موارد از بیش از یک نیروی محرکه استفاده می شود [۴].

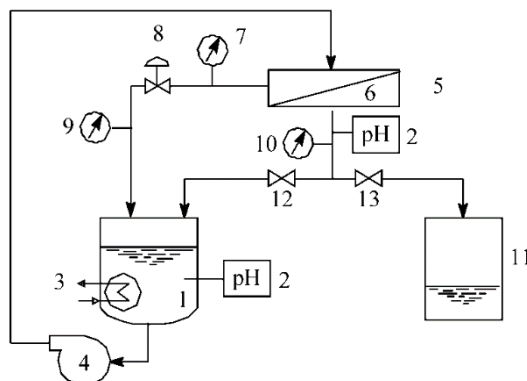
در صنعت هسته ای، بنا به دلایلی، استفاده از فرآیندهای جداسازی با نیرومحرکه ی فشار نسبت به سایر فرآیندهای غشایی بیش تر مورد توجه قرار گرفته است. با در نظر گرفتن این نیرومحرکه، فرآیندهای غشایی به چهار گروه میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس تقسیم بندی می شوند [۴].

در فرآیند نانوفیلتراسیون، جداسازی ترکیبات شیمیایی موجود در محلول بر اساس اندازه ی مولکول ها و بار آن ها صورت می گیرد. این خصوصیت باعث شده است که این فرآیند برای کاربردهای زیادی مطلوب و مورد نظر باشد. به ویژه، برای بازیابی ترکیبات با ارزش از محلول ها که در حال حاضر توسط روش های شیمیایی نظیر رسوب دهی و تبادل یون صورت می گیرد که این روش ها، هم نیازمند استفاده از مواد شیمیایی هستند و هم تولید پسمان می کنند [۵].

لذا در این پژوهش، به بررسی امکان استفاده از فرآیند غشایی نانوفیلتراسیون جهت جداسازی هم زمان کمپلکس های کربناتی اورانیم، مس و نیکل از یک محلول و تاثیر فشار و سرعت مماسی جریان محلول بر روی عملکرد آن پرداخته شد.

روش کار

با بررسی پژوهش های انجام شده، مشخص می شود که معمولا محققان در بحث فرآیندهای غشایی با



شکل ۱- شمایی از سیستم آزمایشگاهی غشایی مورد استفاده شامل تانک خوراک (۱)، pH متر (۲)، مبدل حرارتی (۳)، پمپ (۴)، محفظه ی غشایی (۵)، غشا (۶)، فشارسنج (۷)، شیر کنترل جریان خوراک (۸)، دبی سنج (۹) و تانک جریان خروجی (۱۱) و شیر (۱۲ و ۱۳).

های خاص) ساخته شده و برای استفاده در فرآیندهای جداسازی با نیرومحرکه ی فشار مناسب می باشند [۴].

غشای مورد استفاده در این پژوهش نانوفیلتر PES۲ ساخت شرکت Sepro Membranes با MWCO برابر با ۲ KDa می باشد.

تمام محلول‌های مورد استفاده از مواد خالص آزمایشگاهی تهیه شد. محلول‌ها با استفاده از آب بدون یون و نمک نیترات اورانیل $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات مس $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ و سولفات نیکل $(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ محصول شرکت مرک آلمان ساخته شد. pH محلول‌ها با استفاده از محلول رقیق HCl و NaOH در مقدار دلخواه تنظیم شد.

با توجه به این که غلظت فلزات اورانیم، مس و نیکل در پساب‌های مربوط به مراحل مختلف چرخه‌ی سوخت هسته‌ای (نظیر فرآیندهای کانه‌آرایی) متفاوت می باشد لذا در این پژوهش غلظت مس، اورانیم و نیکل به ترتیب ۲، ۴ و ۱۰ mg/l انتخاب شد. به منظور تشکیل کمپلکس‌های کربناتی و هیدروکسیلی توسط اورانیم و راحت‌تر شدن جداسازی آن توسط غشا [۶]، به محلول کربنات سدیم اضافه شد تا غلظت کربنات به حدود ۴۰۰ mg/l رسیده و به اندازه‌ی کافی یون‌های CO_3^{2-} برای تشکیل کمپلکس در محلول وجود داشته باشد.

جهت بررسی اثر فشار و سرعت مماسی جریان محلول بر روی غشا (با سطحی حدود 140 cm^2) بر میزان عملکرد فرآیند نانوفیلتراسیون، با ثابت نگه داشتن کلیه‌ی شرایط آزمایشگاهی نظیر غلظت، دما (25°C) و pH محلول (که با توجه به مطالعات قبلی در مقدار ۶ تنظیم شد)، فشار از ۲/۵ تا ۱۰ bar و سرعت مماسی جریان محلول بر روی غشا از ۴ تا ۱۲ cm/s تغییر داده شد و پس از پایداری سیستم از جریان عبوری از غشا نمونه‌گیری صورت گرفت. غلظت اورانیم، مس و نیکل محلول در آب با استفاده از یک دستگاه ICP-AES اندازه‌گیری شد.

ضریب پس‌زنی (Rejection coefficient) یون‌ها توسط غشا با تعیین غلظت آن‌ها در جریان خوراک و جریان عبوری از غشا به دست می‌آید. لذا، پس‌زنی جزء i که با R_i نمایش و به صورت درصد بیان می‌شود، از رابطه‌ی ۱ به دست آورده شد [۱].

$$R_i = \left(\frac{C_i^F - C_i^P}{C_i^F} \right) \times 100 \quad (1)$$

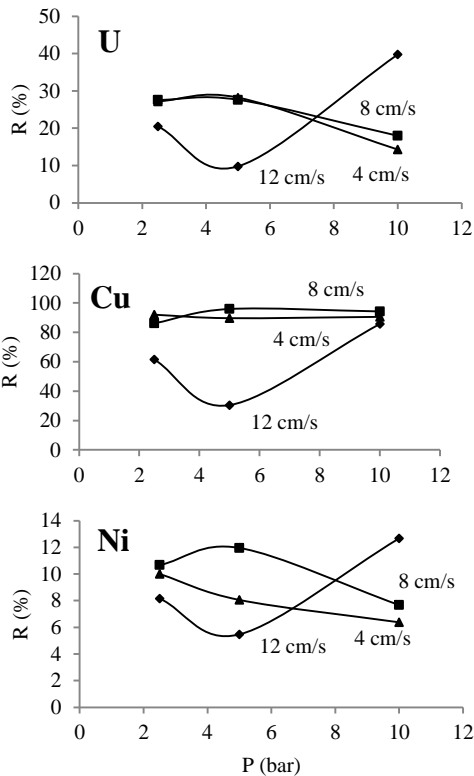
در این رابطه پارامترهای C_i^P و C_i^F به ترتیب غلظت جزء محلول i در جریان خوراک و جریان عبوری از غشا می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است، در تعدادی از مقالات جهت نشان دادن انتخاب‌پذیری از مفهوم پس‌زنی انتخابی (Selective rejection) استفاده شده است. پس‌زنی انتخابی برابر با نسبت ضریب پس‌زنی جزء مطلوب j به ضریب پس‌زنی جزء نامطلوب i می‌باشد (رابطه‌ی ۲) [۷].

$$SR_{j/i} = \frac{R_j}{R_i} \quad (2)$$



نتایج

فشار و سرعت مماسی جریان محلول بر روی غشا، از پارامترهای تاثیرگذار بر عملکرد فرآیندهای غشایی با نیرو محرکه‌ی فشار می‌باشند. لذا در این پژوهش، به بررسی اثر این دو بر روی بازدهی فرآیند پرداخته شده است. نتایج به دست آمده از تاثیر آن‌ها بر میزان پس-



شکل ۲- تاثیر فشار و سرعت مماسی جریان محلول بر روی غشا بر ضریب پس‌زنی غشا برای اورانیم، مس و نیکل با غلظت‌های به ترتیب ۲، ۴ و ۱۰ mg/l در pH برابر با ۶ و دمای ۲۵ °C.

محیط تشکیل کمپلکس‌های بزرگ و آنیونی می‌دهد ($(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ، $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ و UO_2CO_3). لذا، به این دلیل است که ضریب پس‌زنی غشا نسبت به اورانیم تا حدودی بالا می‌باشد. حال آن که در این pH، فلز نیکل بیشتر به صورت کمپلکس‌های کوچک و کاتیونی می‌باشد (NiCO_3 ، NiHCO_3^+ و Ni^{2+}). در نتیجه، کوچک بودن ضریب پس‌زنی آن توسط غشا در مقایسه با اورانیم کاملاً منطقی می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است، تشکیل کمپلکس رسوبی $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2(\text{c})$ در pH برابر با ۶ توسط فلز مس، دلیل اصلی بالا بودن ضریب پس‌زنی آن توسط این غشا نسبت به اورانیم می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

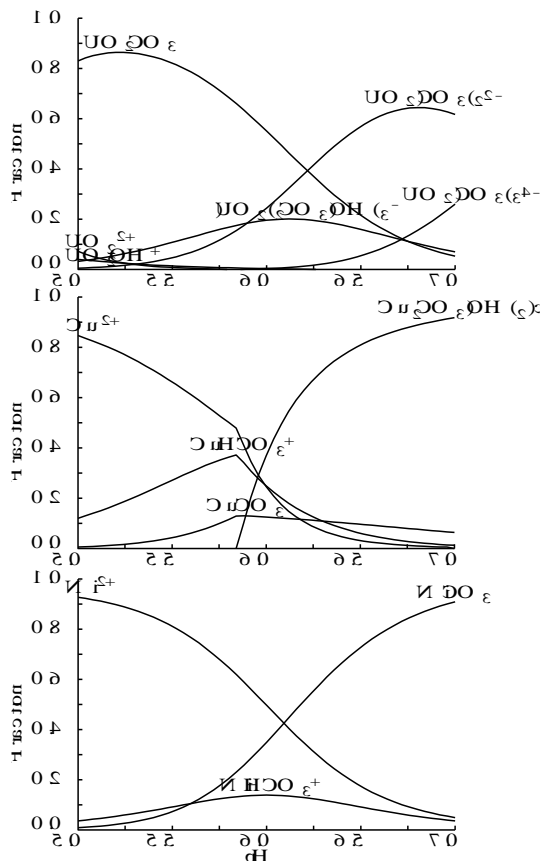
با استفاده از نرم‌افزار MEDUSA توزیع کمپلکس‌های کربناتی و هیدروکسیدی اورانیم، مس و نیکل و سایر

گونه‌های این سه فلز، در pHهای مختلف به دست آورده شد. نتایج به دست آمده از این نرم‌افزار در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به این نتایج، مشخص

است که در pH برابر با ۶، یون‌های اورانیم موجود در



تغییرات غیرخطی ضریب پس زنی نسبت به فشار در سرعت مماسی ۱۲ cm/s، نشان دهنده وقوع پدیده پلاریزاسیون غلظتی تحت این شرایط بر روی سطح غشا می باشد [۱]. همچنین، این موضوع که در فشارهای پایین با افزایش فشار ضریب پس زنی کاهش و در فشارهای بالا با افزایش فشار ضریب پس زنی افزایش می یابد نشان دهنده تغییر مکانسیم انتقال اجزا از غشا می باشد. به این نحو که در فشارهای پایین انتقال از طریق نفوذ



شکل ۳- توزیع کمپلکس های کربناتی و هیدروکسیلی اورانیم، مس و نیکل نسبت به pH در دمای ۲۵ °C و فشار دی اکسید کربن $3/9 \times 10^{-4}$ bar (به دست آمده توسط نرم افزار MEDUSA).

صورت می گیرد و لذا ضریب پس زنی مقدار کوچکی می باشد و با افزایش فشار کاهش می یابد. اما در فشارهای بالا، مکانسیم غالب انتقال از طریق جابجایی توده سیال می باشد و با افزایش فشار مقاومت در برابر انتقال و عبور مواد از غشا افزایش یافته و لذا ضریب پس زنی افزایش می یابد [۵، ۸].

خطی بودن تغییرات ضریب پس زنی فلزات با فشار، در سرعت های مماسی پایین (۴ و ۸ cm/s)، نشان دهنده این است که در این شرایط، پدیده پلاریزاسیون غلظتی رخ نداده است. همچنین، کاهش ضریب پس زنی با افزایش فشار بیانگر این است که تحت این شرایط، نفوذ مکانسیم غالب در انتقال مواد از غشا بوده و لذا ضریب پس زنی با افزایش فشار کاهش می یابد.

در نهایت، لازم به ذکر است که از جمله مهم ترین ویژگی های یک روش در فرآیندهای جداسازی، بحث انتخاب پذیر بودن آن برای یک یا چند یون خاص می باشد. با توجه به نتایج این پژوهش، مشخص می شود که با استفاده از فناوری نانوفیلتراسیون امکان بازیابی و جداسازی انتخابی یون های اورانیم محلول به خوبی میسر می باشد (با توجه به تفاوت در ضرایب پس زنی سه فلز اورانیم، مس و نیکل). همچنین گفتنی است که مهم ترین مزیت فیلتراسیون غشایی در مقایسه با فرآیندهایی نظیر تبادل یون، پیوسته بودن آن و عدم نیاز به مواد شیمیایی دیگری (برای مثال محلول های شیمیایی مورد استفاده جهت بازیابی جاذب) می باشد [۱]. لذا، استفاده از فرآیندی نظیر فیلتراسیون، باعث ارائه یک روش ماندگار و با صرفه اقتصادی در جداسازی یون های اورانیم از محلول ها خواهد شد.



مراجع

۱. Favre-Re'guillon, A., et al., Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration. WATER RESEARCH, ۴۲: p. ۱۱۶۰-۱۱۶۶, (۲۰۰۸).
۲. Kryvoruchko, A.P., et al., Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water. Desalination, ۱۶۲: p. ۲۲۹-۲۳۶, (۲۰۰۴).
۳. Roach, J.D. and J.H. Zapien, Inorganic ligand-modified, colloid-enhanced ultrafiltration: A novel method for removing uranium from aqueous solution. WATER RESEARCH, ۴۳: p. ۴۷۵۱-۴۷۵۹, (۲۰۰۹).
۴. IAEA, Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing. Technical Reports Series No. ۴۳۱, Vienna, (۲۰۰۴).
۵. IAEA, Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills. IAEA-TECDOC-۱۴۱۹, (۲۰۰۴).
۶. Raff, O. and R.-D. Wilken, Removal of dissolved uranium by nanofiltration. Desalination, ۱۲۲: p. ۱۴۷-۱۵۰ (۱۹۹۹).
۷. Favre-Reguillon, A., et al., Selective Concentration of Uranium from Seawater by Nanofiltration. Ind. Eng. Chem. Res., ۴۲: p. ۵۹۰۰-۵۹۰۴ (۲۰۰۳).
۸. Zuo, W., et al., Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization. Desalination, ۲۲۲: p. ۱۸۷-۱۹۶ (۲۰۰۸).