

تأثیر ناخالصی ها بر تغلیظ اورانیوم با استفاده از تبادل کننده آنیونی

رضا عسگری، سعید علیشاهی*، امین منفرد کرانی

مجتمع معدنی بندرعباس

چکیده

ناخالصی های گوناگون در محلول های لیچینگ حاوی اورانیوم می توانند تاثیر مهمی در تغلیظ اورانیوم داشته باشند. با توجه به اینکه اورانیوم در محلول های لیچینگ اسیدی عموماً بصورت کمپلکس هایی با بار منفی وجود دارند، بنابراین در این پژوهش روش رزین تبادل یونی به منظور بازیابی اورانیوم از محلول اسیدی مورد آزمایش و بحث و بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که تغییر عیار اورانیوم در محلول های صنعتی، تغییر ناچیزی در عملکرد رزین تبادل یونی ایجاد می کند. تمایل کم رزین تبادل آنیونی برای جذب آهن و وانادیم را می توان به انتخابی بودن فرآیند نسبت داد. تکرار مراحل جذب-واجذب و احیای مجدد نشان می دهد که رزین قابلیت بالایی به منظور کاربرد پیاپی در تغلیظ اورانیوم دارد.

واژه های کلیدی: اورانیوم، بازیابی، شستشو، رزین تبادل یونی

۱- مقدمه

سیکل تولید سوخت هسته ای شامل مراحل مختلف فرآیند فیزیکی-شیمیایی می باشد. برخی از این روش ها محلول هایی با میزان اورانیوم قابل توجهی تولید می کنند. برای مثال روش رسوب گیری تری کربنات آمونیوم اورانیل (TCAU)، که زرد رنگ است، تولید می کند که با استفاده از کلسیناسیون به UO_2 تبدیل می گردد. گاز خروجی از کوره که حاوی اورانیوم، آمونیوم و دی اکسید کربن می باشد توسط برجهای مخصوصی مجدداً با آب در تماس قرار می گیرند و محلول غنی شده اورانیوم را تولید می نماید. [۱]

معمول ترین عامل لیچینگ اسیدی به منظور بازیابی اورانیوم از کانسنگ، اسید سولفوریک است که به صورت رقیق برای کانی هایی که به سهولت در اسید حل می شوند و به صورت غلیظ برای کانی هایی که به سختی در اسید محلول می باشند بکار گرفته می شود.

اکسیژن یا دیگر عوامل اکسید کننده مانند $NaClO_3$ ، MnO_2 یا $NaNO_3$ به طور معمول استفاده می شوند. [۲]

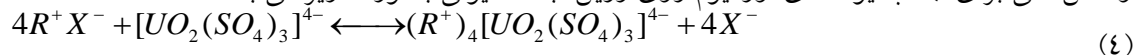
یون اورانیل، UO_2^{2+} ، در محلول‌های سولفات‌های کمپلکس‌های مختلفی ایجاد می‌کند. اجزاء تشکیل شده شامل UO_2SO_4 ، $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ و $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ می‌باشد. [۳ و ۴]

تغییرات pH در محلول‌های سولفات‌های مختلف می‌تواند باعث تغییر ساختار کمپلکس‌های اورانیوم گردد. مشخص شده است در $1/0 < pH < 2/5$ تغییر ساختار کمپلکس‌های اورانیوم غالباً به دلیل تغییر در میزان غلظت یون سولفات می‌باشد. در $pH < 1/0$ یون هیدروژن جزء اجزای غالب محلول می‌باشد و در $pH > 3/0$ کمپلکس‌های سه گانه $UO_2^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ با کمپلکس‌های دو گانه سولفات اورانیل رقابت می‌کند. [۶ و ۵]

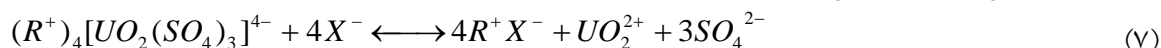
وقتی که اورانیوم در فرم کمپلکس منفی سولفات اورانیل قرار دارد، بنابراین یکی از مناسبترین روشها برای استحصال اورانیوم روش رزین تبادل آنیونی می‌باشد. رزین‌های تبادل آنیونی به طور موفقیت آمیزی برای بازیابی اورانیوم از محلول‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته اند. [۷ و ۸]

چون کمپلکس‌های موجود در محلول از نوع آنیونی می‌باشد، بنابراین رزین مطلوب به منظور بازیابی اورانیوم، از نوع رزین‌های آنیونی است که یون تبادل کننده آن‌ها بیشتر از نوع OH^- و Cl^- می‌باشد. [۹]

واکنش کلی برای جذب یون‌های اورانیوم روی رزین تبادل آنیونی بصورت زیر می‌باشد:



واکنش‌های کلی شستشو را می‌توان بصورت زیر نشان داد:



در این مقاله بازیابی اورانیوم از محلول حاوی ناخالصی‌هایی مانند آهن و وانادیوم بر روی رزین تبادل یونی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش کار

بدلیل منفی بودن کمپلکس سولفات اورانیل انتخاب رزین می‌بایست به گونه‌ای باشد که یون تبادل کننده چسبیده به سطح ماتریکس رزین نیز منفی باشد. بدین منظور رزین مورد استفاده از نوع تبادل کننده‌های آنیونی قوی بوده که مشخصات آن در

جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات رزین Amberjet 4200

نام تجاری	نوع	گروه عاملی	شکل یونی	ابعاد ذرات	ظرفیت کل	چگالی	بازه pH
Amberjet 4200	G ¹	QA ²	Cl ⁻	۰/۴۲۵-۰/۸۵۰ mm	۱/۳ mmol/mL	۱/۰۷ g/cm ³	۰-۱۴

در این آزمایش به منظور تعیین تاثیر تغییر عیار اورانیوم و ناخالصی ها روی فرآیند جذب دو نمونه محلول مورد استفاده قرار گرفت که مشخصات آنها در جدول ۲ آورده شده است.

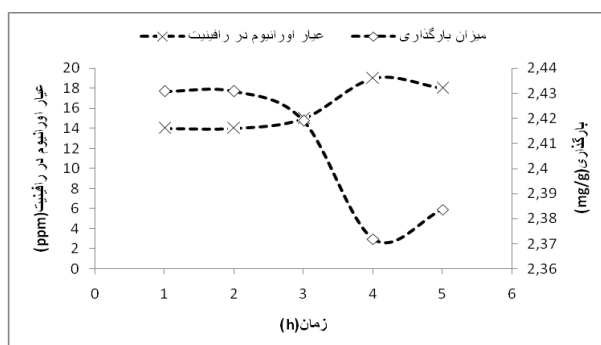
جدول ۲: مشخصات محلول های مورد استفاده

آهن (ppm)	وانادیم (ppm)	اورانیوم (ppm)	عنصر
۸۸۷	۶۳۱	۲۲۰	محلول شماره ۱
۵۰۷	۴۷۱	۳۳۰	محلول شماره ۲

۳- نتایج

۳-۱- سینتیک جذب اورانیوم روی رزین تبادل آنیونی

به منظور بررسی سینتیک جذب اورانیوم روی رزین تبادل آنیونی، محلول حاوی اورانیوم با نسبت ۱ به ۱۱ در یک بشر ۱ لیتری با رزین احیا شده در تماس قرار گرفت. دور همزن ۴۵۰ و دمای محلول نیز ۳۰ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. همچنین $pH=1/8$ تنظیم گشت. بعد از شروع آزمایش، هر ساعت یک بار نمونه از محلول گرفته شده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری آنالیز گردید.



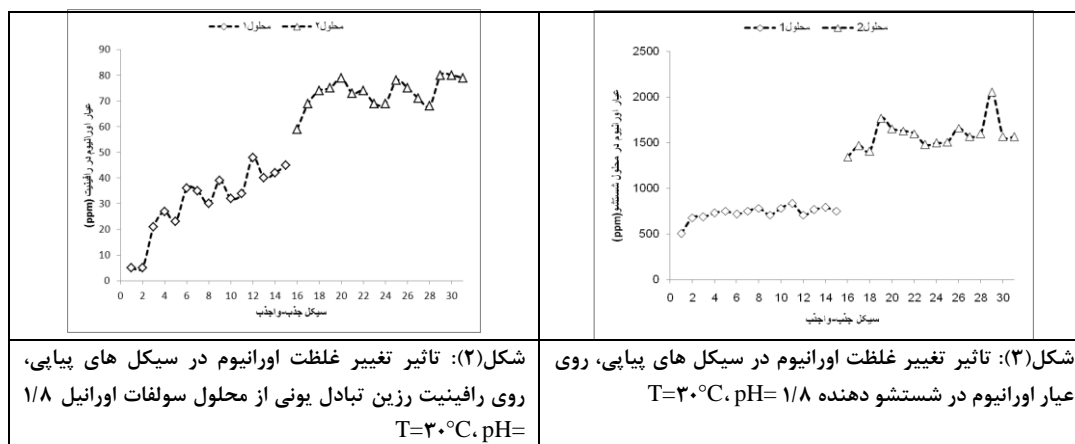
شکل (۱): سینتیک بارگذاری اورانیوم روی رزین تبادل یونی از محلول سولفات اورانیل $T=30^{\circ}C$, $pH=1/8$

19 th Iranian's Nuclear Conference

نتایج نشان می دهد که بعد از زمان ۱ ساعت از شروع فرآیند جذب، عیار اورانیوم در رافینیت افزایش یافته و بارگذاری کاهش می یابد. می توان نتیجه گرفت با افزایش زمان بیش از یک ساعت اورانیوم بارگذاری شده روی رزین مجدداً به محلول باز میگردد. بنابراین زمان بهینه برای عملیات جذب ۱ ساعت تعیین گردید.

۲-۳- تغییر بازیابی اورانیوم در سیکل های پیاپی جذب-واجذب

به منظور بررسی تغییرات کارایی رزین بعد از یک سیکل جذب-واجذب، رزین مورد استفاده مجدداً احیا گشته و مجدداً با محلول تازه در تماس قرار گرفت. این عمل ۳۱ مرتبه بصورت متوالی انجام گشت که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است.



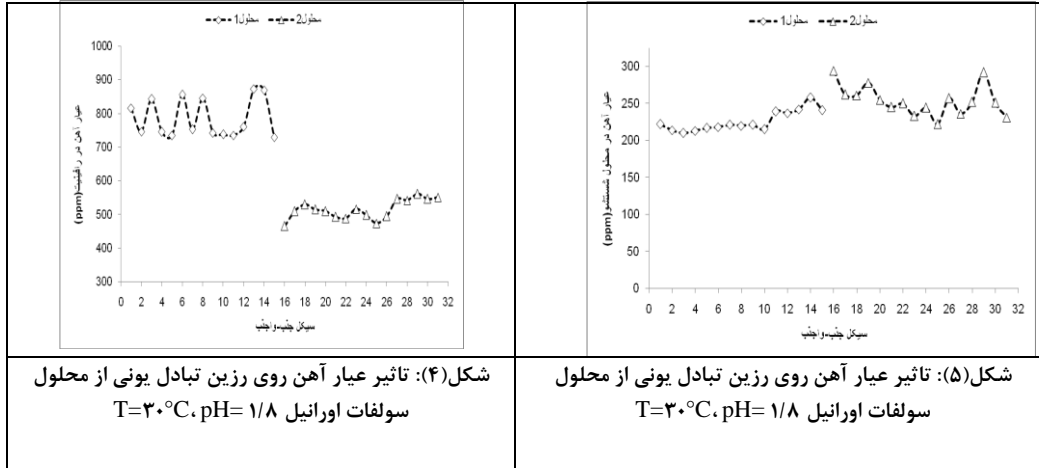
نتایج نشان می دهد که با افزایش سیکل جذب-واجذب تغییر ناچیزی در عملکرد رزین ایجاد می گردد. یا به عبارت دیگر عیار اورانیوم در رافینیت بعد از ۱۵ مرحله جذب-واجذب در حدود ۳۰ ppm تغییر می کند. افزایش اورانیوم با تغییر نوع محلول عبوری (محلول ۲) باعث افزایش نامحسوسی در عیار اورانیوم در رافینیت می گردد. اما برعکس در مرحله شستشو افزایش محسوس عیار اورانیوم در محلول شستشو دهنده بعد از مرحله ۱۵ ام قابل مشاهده است (شکل ۳). نکته جالب عدم تغییر قابل توجه در کارایی رزین در مراحل پیاپی جذب و واجذب می باشد. می توان گفت مرحله احیای مجدد بعد از هر مرحله جذب-واجذب می تواند دلیل خوبی برای عدم کاهش کارایی رزین می باشد.

۳-۳- تاثیر آهن بر روی سیکل جذب-واجذب رزین

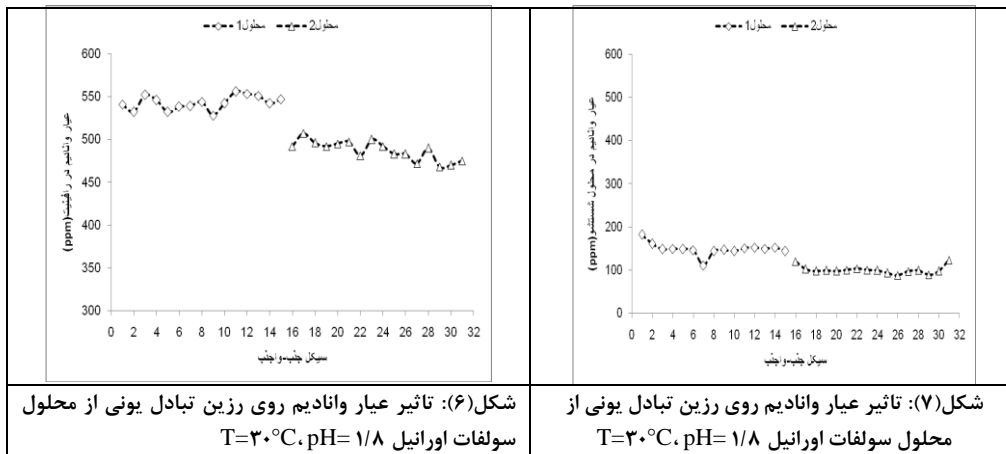
شکل ۴ تاثیر تغییرات آهن موجود در محلول را برای ۳۱ مرحله جذب-واجذب نشان می دهد. تغییر نا محسوس تغییرات آهن در رافینیت و کاهش عیار آهن در محلول شستشو را می توان از شکل ۵ استنباط کرد. در هر دو محلول شستشو عیار آهن در رافینیت به مقدار اولیه نزدیک می باشد و رزین در حضور کمپلکس

19 th Iranian's Nuclear Conference

سولفات اورانیل تمایل چندانی به جذب آهن ندارد. با کاهش عیار آهن از محلول ۱ به محلول ۲، کاهش عیار آهن در رافینیت و محلول شستشو نیز مشاهده می گردد. بنابراین گرچه آهن یکی از ناخالصی های مهم در محلول می باشد، اما با تنظیم pH و دمای محلول، همچنین احیای مجدد محلول می توان از سمی شدن رزین توسط این عنصر جلوگیری کرد.



۳-۴- بررسی تاثیر غلظت وانادیم بر روی رزین تبادل یونی



شکل ۶ و ۷ تغییرات عیار وانادیم را در رافینیت بعد از جذب توسط رزین و محلول شستشو دهنده نشان می دهد. عدم جذب مناسب وانادیم روی رزین و بالا بودن عیار این عنصر در رافینیت می تواند حائز اهمیت باشد. نتایج نشان می دهد که وانادیم در $pH=1/8$ بطور مناسب روی رزین جذب نمی گردد ولی به راحتی از روی رزین شسته می شود. نسبت جدایش بالای اورانیوم و وانادیم یکی از دستاوردهای بالای استفاده از رزین های تبادل آنیونی می باشد. همچنین می توان از شکل استنباط کرد که در طول ۳۱ مرحله پیاپی

جذب-واجذب تغییری در عملکرد رزین مشاهده نمیگردد. بنابراین می توان رزین را بعد از مرحله احیا، مجددا بطور کارآمدی مورد استفاده قرار داد.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله بازیابی اورانیوم از محلول های حاوی آهن و وانادیوم مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج سینتیک جذب اورانیوم روی رزین نشان می دهد که بعد از زمان یک ساعت تاثیر قابل توجهی در راندمان جذب مشاهده نمی گردد. نتایج آزمایش ها نشان داده است که وجود آهن و وانادیوم در مقادیر بالا نمی تواند بر قدرت انتخابی رزین برای جذب اورانیوم تاثیر محسوسی داشته باشد. بطوریکه بعد از ۱۵ مرحله جذب-واجذب و احیای مجدد، عیار اورانیوم در رافینیت حداکثر به ۵۰ppm می رسد. همچنین وجود ناخالصی ها تاثیر بسزایی در سمی کردن رزین ندارند، چون استفاده از مرحله احیای مجدد باعث واجذب ناخالصی ها می گردد و راندمان جذب اورانیوم بعد از ۳۱ مرحله جذب-واجذب تغییر قابل توجهی نمی کند.

۵- مراجع

- [۱] Industrias Nucleares do Brazil SA—INB. Available from:<www.inb.gov.br>.
[۲] راهنمای جامع فرآوری کانسنگ اورانیوم در مقیاس آزمایشگاهی، دکتر محمود عبدالمهدی
[۳] A textbook of Hydrometallurgy, fathi habashi
[۴] Guillaumont, R., Fanghänel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D. R., Grenthe I., Rand, M. H.: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Elsevier, Heidelberg (۲۰۰۳).
[۵] Hennig, C., Schmeide, K., Brendler, V., Moll, H., Tsushima, S., Scheinost, A. C.: EXAFS investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) sulfato complexes in aqueous solution. Inorg. Chem. ۴۶, ۵۸۸۲ (۲۰۰۷).
[۶] Moll, H., Reich, T., Hennig, C., Rossberg, A., Szabó, Z., Grenthe, I.: Solution coordination chemistry of uranium in the binary $UO_2^{2+}-SO_4^{2-}$ and the ternary $UO_2^{2+}-SO_4^{2-}-OH^-$ system. Radiochim. Acta ۸۸, ۵۵۹ (۲۰۰۰).
[۷] Kumin, R., ۱۹۷۲. Ion Exchange Resins, the Recovery and Purification of Uranium. Huntington, New York, pp. ۱۹۰-۱۹۷.
[۸] Merritt, R.C., ۱۹۷۱. The Extractive Metallurgy of Uranium. Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, USA, ۱۳۷-۱۶۱.
[۹] Huntley, M.W., ۲۰۰۱. Sequential separation of americium, curium, plutonium, neptunium and uranium in various matrices from the electrometallurgic treatment of spent-nuclear fuel. Radiochim. Acta ۸۹, ۶۰۵-۶۱۲.