

استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کربیتول از محلول لیچ لیکور

ایمان دهقان^۱، محمود عبداللهی^{۲*}، احمد غدیری^۳

۱- کارشناس ارشد فراوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، imandehghan30@yahoo.com

۲- استاد، دانشگاه تربیت مدرس، minmabd@modares.ac.ir

۳- کارشناس ارشد، سازمان انرژی اتمی، ah_ghad@yahoo.com

(دریافت ۱۵ آذر ۱۳۹۳، پذیرش ۱ بهمن ۱۳۹۴)

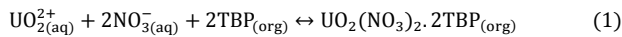
چکیده

یکی از روش های تغلیظ و تخلیص اورانیوم موجود در محلول لیچ، روش استخراج با حلال است. روش متداول برای استخراج حلالی اورانیوم از اسید نیتریک، استخراج با تری بوتیل فسفات (TBP) می باشد. در این پژوهش از حلال دی بوتیل کربیتول (DBC) جهت استخراج اورانیوم از محلول لیچ لیکور در غلظت های مختلف حلال، اسید نیتریک، دما و مدت اختلاط مختلف استفاده شده است و تاثیر این پارامترها و اثر متقابل آن ها در میزان استخراج اورانیوم بررسی شده است. شرایط بهینه برای استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC، اسید نیتریک ۳۰٪، فاز آلی شامل ۶۰٪ دی بوتیل کربیتول و ۴۰٪ کروزین، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و مدت اختلاط ۴ دقیقه بدست آمد که در این شرایط حداکثر استخراج اورانیوم در یک مرحله برابر ۴۶/۰۷٪ بود در حالی که در دو مرحله استخراج اورانیوم به حدود ۵۲ درصد رسید. لازم به ذکر است که با سه مرحله استخراج می توان بازیابی اورانیوم را به حدود ۷۰ درصد رساند.

واژه های کلیدی: اورانیوم، اسید نیتریک، دی بوتیل کربیتول

۱-مقدمه

می توان محصولات تجزیه شده را جدا نمود. ۳- فشار بخار محلول (TBP و کروزین) کم، و نقطه جوش آن بالا بوده، به طوریکه اقدامات احتیاطی جهت نگهداری و استفاده از آن آسان تر است. واکنش شیمیایی تشکیل کمپلکس در استخراج حلالی اورانیوم توسط TBP مطابق معادله ۱ می باشد [۳] و [۴]:

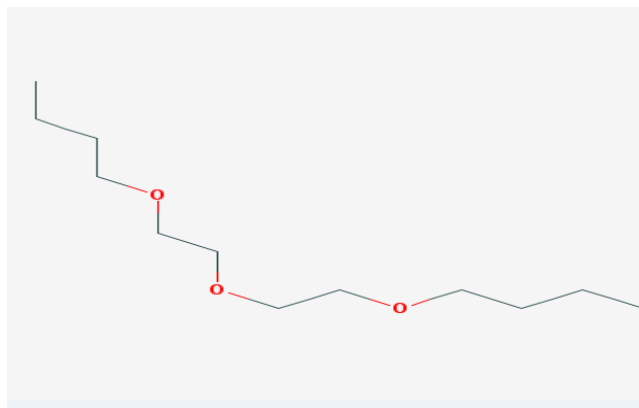


در این مقاله از یک حلال جدید به نام دی بوتیل کربیتول (DBC) که تاکنون بیشتر برای استخراج طلا از محلول لیچ کلریدی استفاده شده است، برای استخراج اورانیوم از محلول های مختلف در محیط آزمایشگاهی استفاده شد. از حلال DBC، تنها در سال ۱۹۶۴ میلادی برای استخراج حلالی اورانیوم استفاده شده است و به دلایل خاصیت انتخابی کمتر برای اورانیوم نسبت به TBP و مقرون به صرفه نبودن موجب شد تا در فرآیند استخراج حلالی اورانیوم از این حلال استفاده نشود. اما امروزه تحریم های موجود در صنعت چرخه سوخت هسته ای برای حلال TBP، موجب شده است تا استخراج حلالی اورانیوم توسط حلال های دیگر از جمله DBC تحقیق شود. شرایط استخراج حلالی اورانیوم از محلول لیچ لیکور توسط دی بوتیل کربیتول (DBC) بررسی شده و شرایط بهینه برای آن بدست آمده است. کربیتول ها اترهای منو یا دی آلکیل دی اتیلن گلیکول ها می باشند، آنها از اکسید اتیلن و اترهای منو آلکیل اتیلن گلیکول مشتق شده اند، مانند دی بوتیل کربیتول که در استخراج طلا از محلول HCl، استخراج اورانیوم و پلوتونیوم از محلول HNO₃ به کار می رود [۵] و [۶]. خواص فیزیکی و ساختار مولکولی دی بوتیل کربیتول به ترتیب به صورت جدول ۱ و شکل ۱ می باشد.

یکی از روش های تغلیظ و تخلیص اورانیوم موجود در محلول لیچ روش استخراج با حلال است. استخراج حلالی شامل ۲ مرحله است: مرحله اول استخراج اورانیوم از محلول لیچ حاوی اورانیوم با یک حلال آلی که به طور کامل با هم مخلوط شده و اورانیوم به طور انتخابی به فاز آلی منتقل می شود. مخلوط حلال آلی با حل کردن یک ماده شیمیایی آلی به نام استخراج کننده و یک رقیق کننده کننده (اختیاری) به دست می آید. حلال با اورانیوم کمپلکسی را که قابلیت انحلال زیادی در فاز هیدروکربنی دارد تشکیل می دهد. مرحله دوم یا مرحله شستشو، شامل انتقال اورانیوم از فاز آلی به فاز آبی است. این عمل با تماس فاز آلی باردار با یک ماده شیمیایی مناسب انجام می گیرد [۱]. دونوع استخراج کننده ی مهم برای بازیابی اورانیوم از محلول سولفات وجود دارد: اولین نوع آنها استخراج کننده های اسیدی از خانواده ی اسید دی آلکیل فسفریک، بعنوان مثال دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید می باشد که در آن اورانیوم بصورت کاتیونی استخراج می شود. نوع دوم، استخراج کننده های بازی می باشند. آلکیل آمین هایی با وزن ملکولی زیاد مهم ترین موادشیمیایی از این گروه هستند این ماده قدرت انتخابی قوی نسبت به اورانیوم دارد. بعلاوه اورانیوم استخراج شده می تواند با استفاده از محلول کلرید سدیم ویا کربنات سدیم مجدداً و براحتی استریپ گردد [۲]. استخراج حلالی اورانیوم در محلول اسید نیتریک به طور معمول توسط تری بوتیل فسفات (TBP) انجام می شود. دلایل انتخاب این روش در مقایسه با دیگر روش های خالص سازی به شرح زیر می باشد: ۱- TBP خاصیت انتخابی بالایی نسبت به اورانیوم دارد و ناخالصی ها را تا حد زیادی از اورانیوم دفع می کند. ۲- TBP در شرایط طبیعی عملیات خالص سازی، نسبتاً پایدار است و تجزیه نمی شود که در صورت تجزیه TBP، با روش های ساده شستشو

جدول ۱- خواص فیزیکی دی بوتیل کربیتول (DBC)

فرمول	وزنمولکولی (gr/mol)	نقطه جوش (°C)	نقطه شعله ور شدن (°C)	حلالیت در آب (%)	وزن مخصوص	گرانروی در 20°
C ₄ H ₉ O(C ₂ H ₂ O) ₂ C ₄ H ₉	۲۱۸	۲۵۶	۱۲۷	۰/۳	۰/۸۸۵۳	۲/۳۹



شکل ۱- ساختار دی بوتیل کربیتول (DBC) [۶]

کامل انجام شود. همچنین از نمودار Eh-pH برای شناسایی کمپلکس های مختلف اورانیوم در محلول استفاده شد. برای تهیه این نمودارها علاوه بر منابع مختلف از نرم افزار MinTeq و Medusa استفاده شده است. در نرم افزار MinTeq با مشخص کردن غلظت های مختلف اسید، عناصر موجود در محلول، دما و میزان نیترات اورانیل بکار گرفته شده در محلول، غلظت کمپلکس های تشکیل شده بر حسب غلظت اسید مشخص شد. در نرم افزار Medusa با مشخص کردن عناصر موجود در محلول، غلظت اسید بکار رفته و میزان pH و Eh آزمایش، نمودار پایداری کمپلکس های مختلف در pH و Eh های مختلف بدست آمد.

به دلیل اهمیت بالای اثرات متقابل بین فاکتورها و دقت بالا در بهینه سازی تعداد آزمایش ها، روش CCD از زیر گروه روش های RSM برای انجام آزمایش مورد نظر انتخاب شدند. در روش CCD هر عامل در پنج سطح محوری پایین، فاکتوریل پایین، مرکزی، فاکتوریل بالا و محوری بالا تغییر داده می شوند [۷] و [۸]. در این پژوهش سطوح فاکتورها برای استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC از محلول لیچ با روش CCD مطابق جدول ۳ می باشد و در هر آزمایش میزان استخراج اورانیوم (فلز با ارزش) و وانادیوم (ناخالصی) به روش ICP Mas اندازه گیری می شود. درصد استخراج فلز از محلول آبی توسط دی بوتیل کربیتول به صورت زیر محاسبه شده است:

$$\text{درصد استخراج فلز} = [(x_0 - x_1) / x_0] * 100$$

۲- مواد، تجهیزات و روش آزمایش

۲-۱- مواد

برای تهیه ۵۰۰ ml محلول لیچ لیکور با غلظت اورانیوم ۱۰۰۰ mg/l، ۸/۸۳ gr یک زردی که آنالیز آن به صورت جدول ۲ می باشد، در اسید نیتریک ۳۰٪ لیچ شد. استخراج کننده شامل حلال دی بوتیل کربیتول (DBC) و رقیق کننده کروزمین می باشد.

جدول ۲- آنالیز یک زرد مصرف شده برای تهیه محلول لیچ

عنصر	V	Mo	Mg	U
غلظت (mg/l)	۱۶۴۳	۲۴۰۸	۴۹۸	۵۰

۲-۲- تجهیزات و روش آزمایش

برای انجام آزمایش استخراج حلالی با نسبت فازی A/O=1/1 از تجهیزاتی مانند دکانتور، بشر، پیپت، مگنت، شیکر انکوباتور، اسپاتول، استوانه مدرج و بالن حجمی استفاده شده است. آزمایش های اولیه برای استخراج حلالی اورانیوم در محلول مصنوعی نیتراته نشان داد پارامترهای موثر در این آزمایش غلظت اسید نیتریک، غلظت دی بوتیل کربیتول (DBC)، دما و مدت اختلاط می باشد و سرعت اختلاط فاز آبی و آلی ثابت و برابر ۴۰۰ rpm تعیین شد که در آن اختلاط دو فاز به طور

عملیاتی، نشان دهنده موازنه ی جرم اورانیوم در سیستم استخراجی می باشد. علاوه بر این برای تایید میزان استخراج اورانیوم در هر مرحله از نمودار مک کیب تیل و تعیین راندمان نهایی استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC، یک آزمون عملی استخراج حلالی با روش جریان متقاطع در ۴ مرحله انجام شد. به این صورت که در مرحله اول فاز آبی و آلی در شرایط بهینه یعنی برای مدت ۴ دقیقه، سرعت اختلاط ۴۰۰rpm، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و $A/O=1/1$ با هم مخلوط می شوند تا به حالت تعادل برسند. پس از آن دو فاز از هم جدا می شوند. سپس رافینیت مرحله اول با حلال آلی تازه در مرحله دوم مخلوط می شود. به همین ترتیب استخراج حلالی در مراحل سوم و چهارم انجام می شود و رافینیت هر مرحله آنالیز می شود تا میزان استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کربیتول (DBC) مشخص شود (شکل ۲).

۳- نتایج و بحث

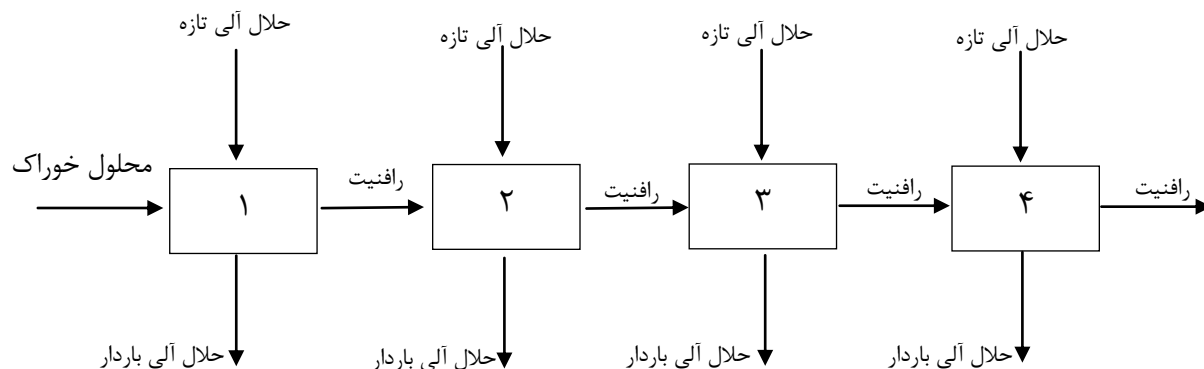
نتایج بدست آمده از آزمایش استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کربیتول (DBC) از محلول لیچ لیکور در شرایط مختلفی از پارامترها در جدول ۴ آمده است. آزمایش های این جدول که در شرایط مختلف (براساس طراحی آزمایش) انجام شده است، دارای نقاط تکراری است و اختلاف نتایج در این نقاط به علت خطای دستگاه آنالیز می باشد.

X_0 غلظت اولیه فلز در محلول آبی و X_1 غلظت فلز در محلول آبی پس از استخراج حلالی توسط حلال می باشد.

جدول ۳- تعیین سطوح فاکتورهای موثر در انجام آزمایش استخراج در محلول لیچ واقعی

فاکتورها	سطح پایین	سطح بالا
A: HNO_3 (%)	۲۰	۳۰
B: DBC(%)	۳۰	۶۰
C: دما(°C)	۲۰	۴۰
D: مدت اختلاط(min)	۴	۱۰

پس از تحلیل نتایج آزمایش ها، با رسم منحنی های ایزوترم استخراج و نمودار مک کیب تیل تعداد تئوری مراحل استخراج مشخص می شود. منحنی ایزوترم استخراج، بیشترین مقدار فلز که از محلول آبی در اثر تماس قرار دادن نسبت های مختلف فاز آلی به آبی قابل استحصال است، مشخص می کند. برای رسم این منحنی، فاز آلی با فاز آبی باردار به نسبت های مختلف در شرایط بهینه ثابت مخلوط می شوند. بعد از تعادل، این دو فاز از هم جدا شده و فلز مورد نظر در هر دو فاز اندازه گیری می شود. سپس خط دوم موسوم به خط عملیاتی روی همان محور مختصات رسم می گردد. خط دوم، خطی مستقیم با شیبی معادل با نسبت حجمی فاز آبی به فاز آلی رسم می شود. خط



شکل ۲- آزمون استخراج حلالی با جریان متقاطع در یک سیستم استخراج حلالی ۴ مرحله ای

جدول ۴- نتایج حاصل از آزمایش استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کریبتول (DBC)

std	Run	Block	HNO ₃ (%)	DBC(%)	Temperature (°C)	Mixing time (min)	U(%)	V(%)
۳۰	۱	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۷	۱۷	۶/۸
۱۳	۲	Block1	۲۰	۳۰	۴۰	۱۰	۷	۴
۱۹	۳	Block1	۲۵	۱۵	۳۰	۷	۳/۱	۱/۲
۱	۴	Block1	۲۰	۳۰	۲۰	۴	۱۴	۲
۱۴	۵	Block1	۳۰	۳۰	۴۰	۱۰	۷/۵	۵/۸
۱۸	۶	Block1	۳۵	۴۵	۳۰	۷	۲۷/۳	۲۲/۳۶
۲۸	۷	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۷	۱۲	۲۱
۵	۸	Block1	۲۰	۳۰	۴۰	۴	۹/۲	۲
۹	۹	Block1	۲۰	۳۰	۲۰	۱۰	۱۶	۲
۱۶	۱۰	Block1	۳۰	۶۰	۴۰	۱۰	۳۲	۲۰
۶	۱۱	Block1	۳۰	۳۰	۴۰	۴	۸	۳
۳	۱۲	Block1	۲۰	۶۰	۲۰	۴	۲۹	۱۱
۲۱	۱۳	Block1	۲۵	۴۵	۱۰	۷	۲۷/۴	۱۰/۹
۲۵	۱۴	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۷	۱۳/۲	۱۱
۲۶	۱۵	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۷	۱۷	۱۲

ادامہ جدول ۴

std	Run	Block	HNO3 (%)	DBC (%)	Temperature(°C)	Mixing time (min)	U (%)	V (%)
۷	۱۶	Block1	۲۰	۶۰	۴۰	۴	۲۲/۲	۴/۶
۲۷	۱۷	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۷	۱۳	۱۷/۵۷
۱۱	۱۸	Block1	۲۰	۶۰	۲۰	۱۰	۲۹/۴	۱۲
۲۲	۱۹	Block1	۲۵	۴۵	۵۰	۷	۹	۱/۷۸
۱۲	۲۰	Block1	۳۰	۶۰	۲۰	۱۰	۵۰	۳۰
۱۷	۲۱	Block1	۱۵	۴۵	۳۰	۷	۶/۵	۸/۹
۱۰	۲۲	Block1	۳۰	۳۰	۲۰	۱۰	۲۱	۳
۱۵	۲۳	Block1	۲۰	۶۰	۴۰	۱۰	۲۰	۲/۲
۲	۲۴	Block1	۳۰	۳۰	۲۰	۴	۲۰	۲/۸
۴	۲۵	Block1	۳۰	۶۰	۲۰	۴	۴۹	۱۳
۲۴	۲۶	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۱۳	۱۵	۱۸
۲۰	۲۷	Block1	۲۵	۷۵	۳۰	۷	۴۰/۱۵	۴۰
۸	۲۸	Block1	۳۰	۶۰	۴۰	۴	۳۹	۲۰
۲۳	۲۹	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۱	۷	۱۷/۲
۲۹	۳۰	Block1	۲۵	۴۵	۳۰	۷	۶	۱۸

۳-۱- تحلیل آماری نتایج

با توجه به جدول ۵ مقدار P value برای نقصان در برازش مدل خطی پیشنهادی معادله برابر ۰/۴۷۱۴ بدست آمد که این مقدار بیانگر این است که LOF در مقایسه با خطای خالص معنی دار نمی باشد و مدل خطی کفایت می کند و نیاز به درجات بالاتر مدل نمی باشد. ضرایب پارامترها در این حالت براساس شدت اهمیت پارامترها در آزمایش قابل مقایسه است. همچنین با توجه به جدول ۵ پارامترهای موثر برای استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC به ترتیب اهمیت غلظت استخراج کننده، دما و غلظت اسید نیتریک می باشد.

بعد از انجام آزمایش و وارد کردن نتایج در نرم افزار Dx7، برای تحلیل از مدل های چند جمله ای درجه دو و سه و اثرات متقابل دو یا سه جمله ای استفاده شد. با استفاده از روش گام به گام مشخص شد که توان های بالای پارامترهای عملیاتی و اثرات متقابل آنها در سطح اعتماد ۹۵٪ بی معنی هستند و رابطه جهت توضیح مدل پیشنهادی بین پارامترهای استخراج حلالی اورانیوم ارائه می شود:

$$(U \text{ Extraction})^{0.38} = +0.0548\text{HNO}_3 + 0.0403\text{DBC} - 0.031\text{Temperature} \quad (2)$$

جدول ۵- آنالیز واریانس برای مدل خطی

ANOVA for Response Surface Linear Model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F	
Model	۱۲/۹۲	۳	۴/۳۱	۳۰/۵۳	<۰/۰۰۰۱	significant
A-HNO ₃	۱/۸۱	۱	۱/۸۱	۱۲/۸۰	۰/۰۰۱۴	
B-DBC	۸/۸۱	۱	۸/۸۱	۶۲/۴۲	<۰/۰۰۰۱	
C-Temperature	۲/۳۱	۱	۲/۳۱	۱۶/۳۷	۰/۰۰۰۴	
Residual	۳/۶۷	۲۶	۰/۱۴			
Lack of Fit	۳/۰۵	۲۱	۰/۱۵	۱/۱۷	۰/۴۷۱۴	not significant
Pure Error	۰/۶۲	۵	۰/۱۲			
Cor Total	۱۶/۵۹	۲۹				

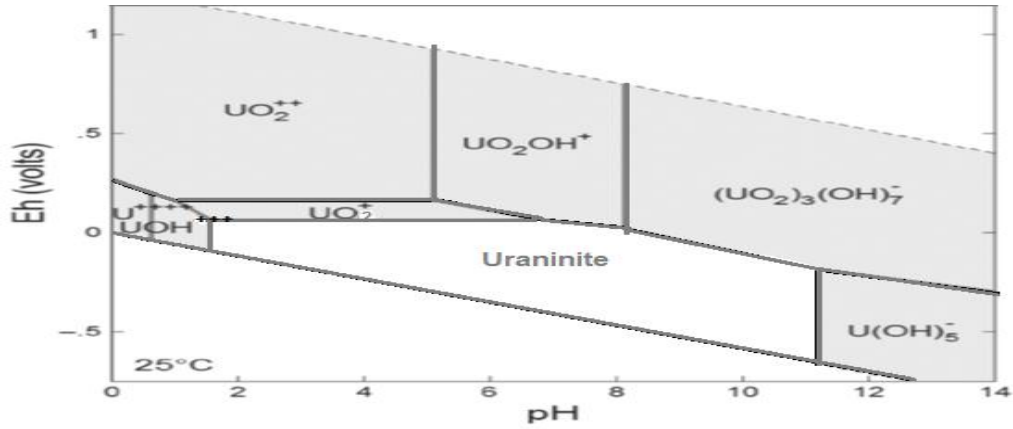
۳-۲- تاثیر غلظت اسید نیتریک

نیتریک نقش مهمی در تشکیل کمپلکس های مختلف اورانیوم در pH های متفاوت دارد به طور مثال در شکل ۴ که با استفاده از

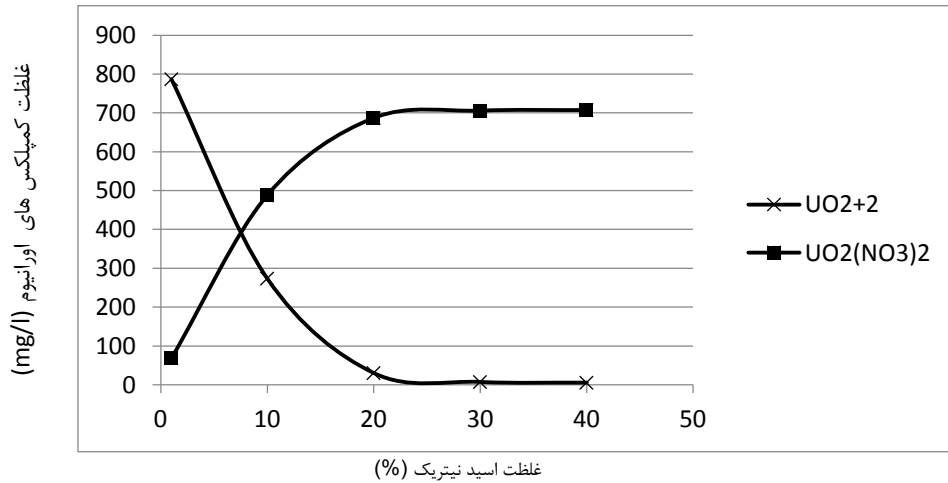
پایداری کمپلکس های اورانیوم دار در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در غلظت ۰/۰۱M مطابق شکل ۳ می باشد. غلظت اسید

افزایش استخراج حلالی اورانیوم می شود به عبارت دیگر با افزایش غلظت اسید نیتریک جذب کمپلکس $UO_2(NO_3)_2$ توسط DBC افزایش می یابد و موجب افزایش استخراج اورانیوم می شود.

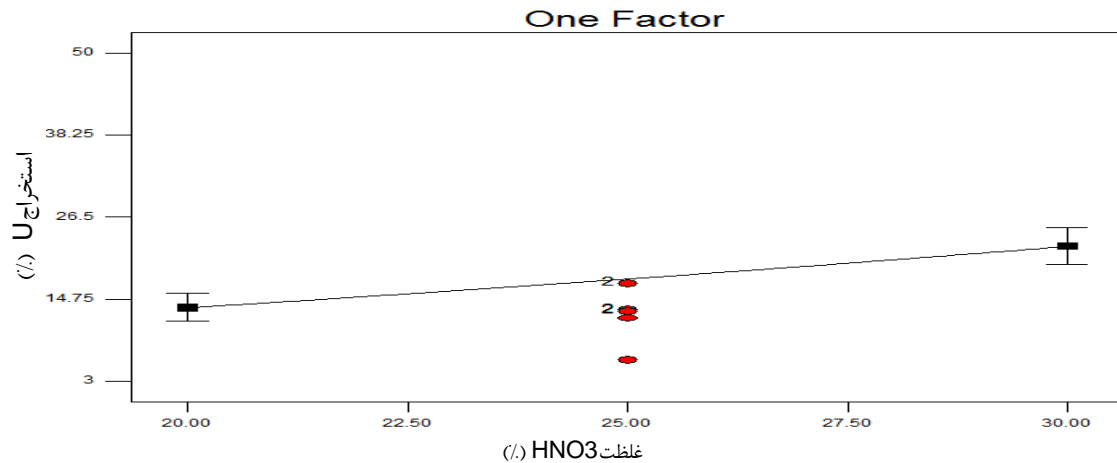
نرم افزار Minteq بدست آمده است، در غلظت های پایین (کمتر از ۳ درصد) کمپلکس UO_2^{+2} در محلول اسید نیتریک پایدار می باشد اما در غلظت های بالای اسید نیتریک بجای کمپلکس UO_2^{+2} ، کمپلکس $UO_2(NO_3)_2$ در محلول پایدار می باشد. با توجه به شکل ۵ افزایش غلظت اسید نیتریک موجب



شکل ۳- پایداری کمپلکس های مختلف اورانیوم در محلول اسید نیتریک ۰.۱M [۹]



شکل ۴- تاثیر غلظت اسید نیتریک در تشکیل کمپلکس های اورانیوم در محلول آبی



شکل ۵- تاثیر غلظت اسید نیتریک بر روی استخراج حلالی اورانیوم

۳-۳- تاثیر دما

با توجه به شکل ۶ افزایش دما موجب کاهش استخراج حلالی اورانیوم می شود. از آنجا که واکنش بین نیترات اورانیل و دی بوتیل کربیتول (DBC) با مکانیسم انتقال زوج یون انجام می شود، افزایش دما سبب گسستن پیوند آلی-فلزی شده و بر میزان استخراج اثر منفی می گذارد.

۳-۴- تاثیر استخراج کننده (DBC)

با توجه به شکل ۷ افزایش غلظت استخراج کننده، افزایش استخراج حلالی اورانیوم را به دنبال دارد. علاوه بر این آزمایش -ها نشان داد که در غلظت های خیلی بالای DBC (۷۰ و ۸۰ درصد) استخراج اورانیوم افزایش پیدا نمی کند بلکه مقداری هم کاهش دارد بنابراین مصرف بالای استخراج کننده مقرون به صرفه نیست و غلظت مناسب آن ۶۰٪ می باشد.

در مرحله استریپ برای تعیین محلول شستشوی مناسب، در شرایط ثابت (جدول ۶)، از یک محلول سنتتیک که حاوی فقط ۱۰۰۰ ppm اورانیوم بود توسط حلال دی بوتیل کربیتول (DBC) اورانیوم به میزان ۶۴۲ mg/l استخراج شد. سپس از چند محلول شیمیایی شامل اسید سولفوریک ۲ درصد و کربنات سدیم ۱۰ درصد و آب مقطر برای شستشوی محلول آلی غنی از اورانیوم استفاده شد که در نهایت، میزان استریپ محلول آلی غنی از اورانیوم توسط آب مقطر بیشتر از اسید سولفوریک و کربنات سدیم بود (جدول ۷). علاوه بر این مطابق شکل ۱، ساختار حلال دی بوتیل کربیتول (DBC) دارای سه اکسیژن با زوج الکترون آزاد است که این زوج الکترون ها کمپلکس های خنثی از نظر الکتریکی را در محلول جذب می کند و تنها کمپلکس های خنثی اورانیوم دار پایدار در محلول نیز $UO_2(NO_3)_2$ می باشد و با توجه به استریپ حلال غنی از اورانیوم توسط آب مقطر، DBC به احتمال قوی اورانیوم موجود در محلول را با مکانیسم انتقال زوج یون استخراج می کند.

جدول (۶) شرایط آزمایش استریپ محلول آلی غنی از اورانیوم

مدت اختلاط	دما	سرعت اختلاط	A/O	غلظت اورانیوم در فاز آلی
Δ min	۲۰°C	۴۰۰rpm	1/1	۶۴۲mg/l

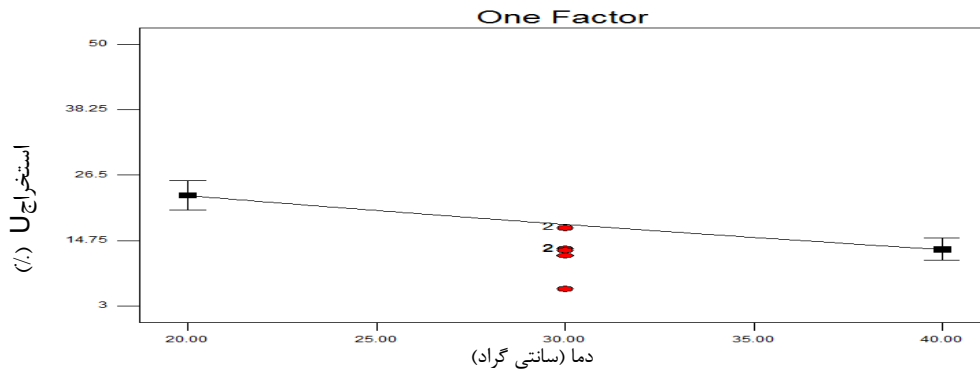
جدول (۷) نتایج آزمایش استریپ محلول آلی غنی از اورانیوم

میزان استریپ (%)	غلظت اورانیوم در محلول استریپ (mg/l)	غلظت اورانیوم در فاز آلی (mg/l)	محلول استریپ
۵۳	۳۶۳/۲	۶۴۲	آب مقطر
۴۹	۳۱۳/۲	۶۴۲	اسید سولفوریک ۲٪
۴۸	۳۱۰	۶۴۲	کربنات سدیم ۱۰٪

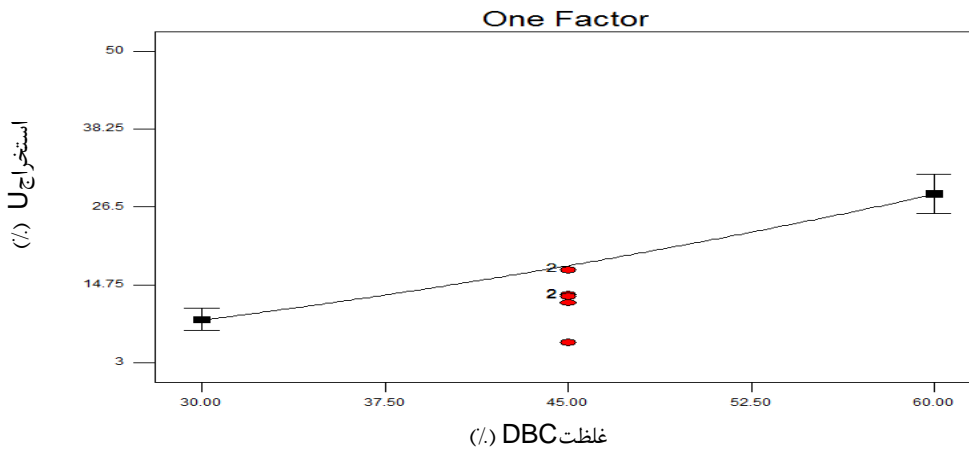
افزایش هر دو پارامتر موجب افزایش استخراج حلالی اورانیوم میشود.

۳-۵- تاثیر متقابل غلظت اسید نیتریک و غلظت DBC بر روی استخراج حلالی اورانیوم

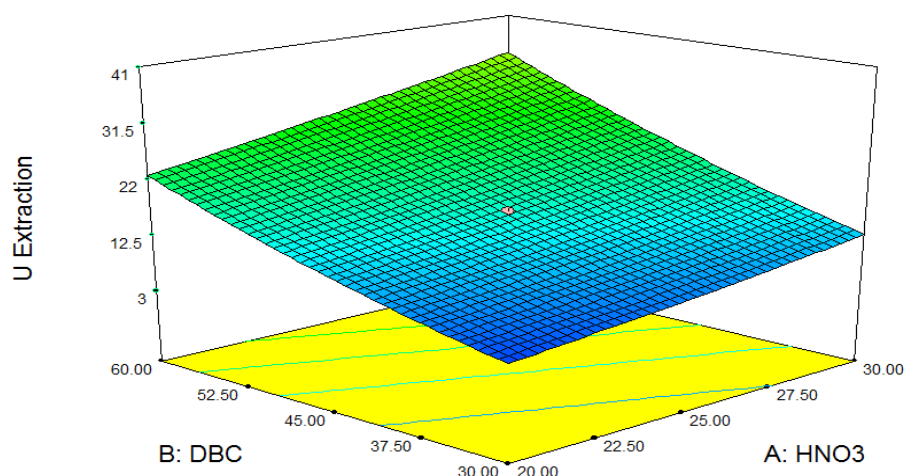
اثر متقابل غلظت اسید نیتریک و DBC بر روی استخراج اورانیوم از فاز آبی به فاز آلی در شکل ۸ نشان داده شده است. که



شکل ۶- تاثیر دما بر روی استخراج حلالی اورانیوم



شکل ۷- تاثیر استخراج کننده (DBC) بر روی استخراج حلالی اورانیوم



شکل ۸- تاثیر متقابل غلظت اسید نیتریک و غلظت DBC بر روی استخراج حلالی اورانیوم

استخراج وانادیوم به کمترین مقدار خود یعنی ۹/۸۴٪ می رسد به عبارت دیگر با افزایش غلظت دی بوتیل کریبتول (DBC)، علاوه بر اورانیوم، استخراج ناخالصی های موجود در محلول لیچ بیشتر می شود اما اگر به جای کاهش غلظت استخراج کننده، مدت اختلاط از ۹/۹۸ دقیقه به ۴ دقیقه کاهش پیدا کند استخراج اورانیوم از ۴۷/۳۵٪ فقط به میزان ۱/۳۶٪ کاهش می یابد و در این حالت استخراج وانادیوم ۱۳/۲۱٪ می باشد. این امر برای کاهش مدت اختلاط به عنوان یک پارامتر مهم تاثیر فراوانی دارد (جدول ۱۰).

۳-۶- تعیین شرایط بهینه

برای تعیین شرایط بهینه در استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کریبتول از محیط واقعی، باید استخراج عناصر استخراج شده از فاز آبی به فاز آلی اولویت بندی شود. اگر هدف اصلی آزمایش فقط حداکثر استخراج عنصر اورانیوم از محلول باشد مقادیر بهینه پارامترها به صورت جدول ۸ می باشد و اگر هدف آزمایش علاوه بر استخراج اورانیوم کاهش ناخالصی ها مانند وانادیوم باشد، شرایط بهینه آزمایش به صورت جدول ۹ می باشد. که مطابق آن، با کاهش غلظت استخراج کننده به میزان ۶/۶٪،

جدول ۸- شرایط بهینه آزمایش استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC (هدف: حداکثر استخراج اورانیوم)

غلظت اسید نیتریک (٪)	غلظت DBC (٪)	دما (°C)	مدت اختلاط	استخراج وانادیوم (٪)	استخراج اورانیوم (٪)
۳۰	۶۰	۲۰/۲	۹/۹۸	۳۰	۴۳/۴۷

جدول ۹- شرایط بهینه آزمایش استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC (هدف: حداکثر استخراج اورانیوم و کاهش استخراج ناخالصی)

غلظت اسید نیتریک (٪)	غلظت DBC (٪)	دما (°C)	مدت اختلاط (min)	استخراج وانادیوم (٪)	استخراج اورانیوم (٪)
۳۰	۵۳/۴۰	۲۰	۱۰	۹/۸۴	۳۹/۲۸

جدول ۱۰- شرایط بهینه آزمایش استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC (هدف: حداکثر استخراج اورانیوم، کاهش استخراج وانادیوم و کاهش مدت اختلاط)

غلظت اسید نیتریک (%)	غلظت DBC (%)	دما (°C)	مدت اختلاط	استخراج وانادیوم (%)	استخراج اورانیوم (%)
۳۰	۶۰	۲۰	۴	۱۳/۲۱	۴۶/۰۷

حلالی اورانیوم توسط DBC در هر یک از این شرایط سه مرتبه انجام شد. در نهایت نتایج استخراج حلالی اورانیوم در هر یک از شرایط بهینه مطابق جداول ۱۱ تا ۱۳ بدست آمد.

پس از تعیین مقادیر بهینه غلظت اسید نیتریک، غلظت استخراج کننده، دما و مدت اختلاط توسط نرم افزار با سه هدف مختلفه جهت اعتبار سنجی آزمایش ها (جداول ۸، ۹ و ۱۰)، استخراج

جدول ۱۱- نتایج استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC در شرایط بهینه (هدف: حداکثر استخراج اورانیوم)

شماره آزمایش	غلظت اورانیوم در خوراک (mg/l)	غلظت اورانیوم در رافینیت (mg/l)	استخراج اورانیوم (%)	استخراج وانادیوم (%)
۱	۱۲۵۷۰	۶۶۲۴	۴۷/۳	۳۰
۲	۱۲۵۷۰	۶۶۷۰	۴۶/۹۳	۲۹
۳	۱۲۵۷۰	۶۶۰۵	۴۷/۴۵	۲۹

جدول ۱۲- نتایج استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC در شرایط بهینه (هدف: حداکثر استخراج اورانیوم و کاهش استخراج وانادیوم)

شماره آزمایش	غلظت اورانیوم در خوراک (mg/l)	غلظت اورانیوم در رافینیت (mg/l)	استخراج اورانیوم (%)	استخراج وانادیوم (%)
۱	۱۲۹۸۰	۷۶۸۰	۴۰/۸۳	۱۰/۸۳
۲	۱۲۹۸۰	۷۷۱۰	۴۰/۶	۱۱
۳	۱۲۹۸۰	۷۷۲۰	۴۰/۵	۱۰/۵

جدول ۱۳- نتایج استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC در شرایط بهینه (هدف: حداکثر استخراج اورانیوم، کاهش استخراج وانادیوم و کاهش مدت اختلاط)

شماره آزمایش	غلظت اورانیوم در خوراک (mg/l)	غلظت اورانیوم در رافنیت (mg/l)	استخراج اورانیوم (%)	استخراج وانادیوم (%)
۱	۱۲۷۵۰	۷۰۵۰	۴۴/۷	۱۴/۵
۲	۱۲۷۵۰	۶۹۳۰	۴۵/۶	۱۴/۳
۳	۱۲۷۵۰	۶۹۱۵	۴۵/۷۶	۱۳/۸

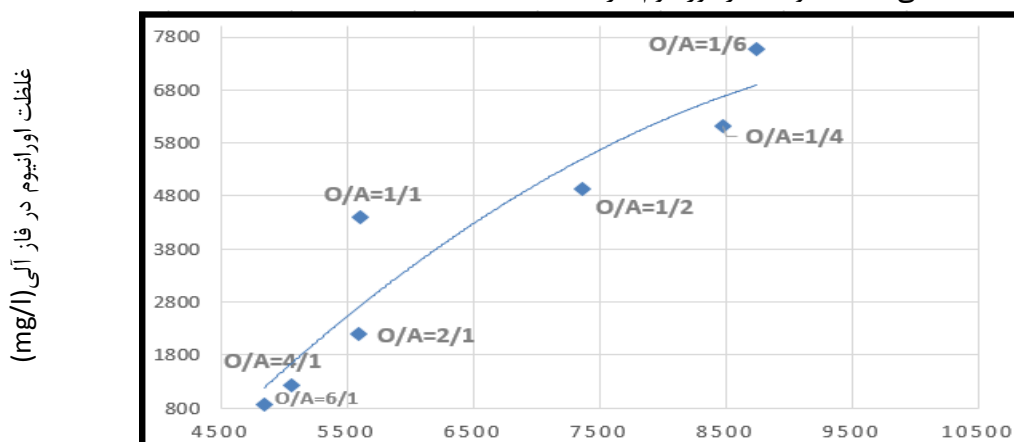
۳-۷- محاسبه تعداد مراحل استخراج حلالی (نمودار مک کیب-تیل)

برای تهیه نمودار مک کیب-تیل جهت پیش بینی تعداد مراحل با جریان متقابل برای رسیدن به درجه ی استخراج مطلوب اورانیوم، می توان از ایزوترم استخراج استفاده نمود. مطابق شکل ۹ ابتدا ایزوترم استخراج در نسبت های (O/A) برابر با ۱:۶، ۱:۴، ۱:۲، ۱:۱، ۲:۱، ۴:۱، ۶:۱ رسم شد. سپس خط دوم که موسوم به خط عملیاتی می باشد، به روش زیر رسم شد:

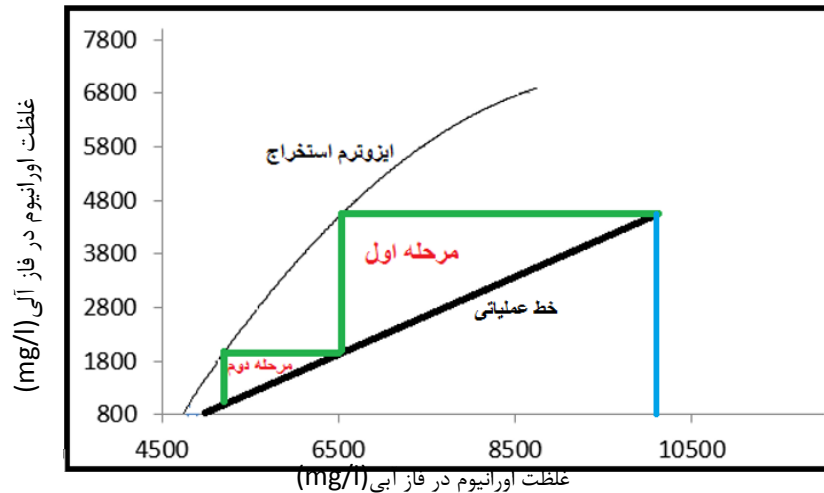
یک نقطه به مختصات X برابر با غلظت اورانیوم در رافنیت نهایی (۴۸۰۰ mg/l) و Y برابر با غلظت اورانیوم در فاز آلی تازه که صفر است تعیین شد. سپس با شیب نسبت فاز آبی به آلی برابر (O/A=1/1) روی محور مختصات حاوی ایزوترم رسم شد. همچنین از نقطه X₀ یعنی غلظت اولیه فلز اورانیوم در

خوراک (۱۰۰۰۰ mg/l)، عمود بر محور افقی رسم کرده تا خط عملیات را قطع کند. از تقاطع این خطوط، خطی افقی در جهتی که ایزوترم استخراج را قطع کند، رسم شد. سپس از تقاطع خط افقی با ایزوترم استخراج خط عمودی در جهتی که خط عملیاتی را قطع کند، به صورت پله ای رسم شد و این عمل تا رسیدن به پایین ترین نقطه خط عملیاتی ادامه یافت. (مطابق شکل ۱۰).

با توجه به شکل ۱۰ با نسبت O/A=1/1 تعداد تئوری مراحل استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC دو مرحله بدست آمد. میزان اورانیوم در رافنیت پس از دو مرحله به ۴۸۰۰ mg/l رسید و با توجه به نمودار مک کیب-تیل میزان استخراج حلالی اورانیوم پس از دو مرحله ۵۲٪ می باشد.



شکل ۹- نمودار ایزوترم استخراج برای استخراج اورانیوم از فاز آبی به فاز آلی در شرایط بهینه (اسید نیتریک ۳۰٪، دی بوتیل کریبتول ۶۰٪، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و مدت اختلاط ۴ دقیقه)

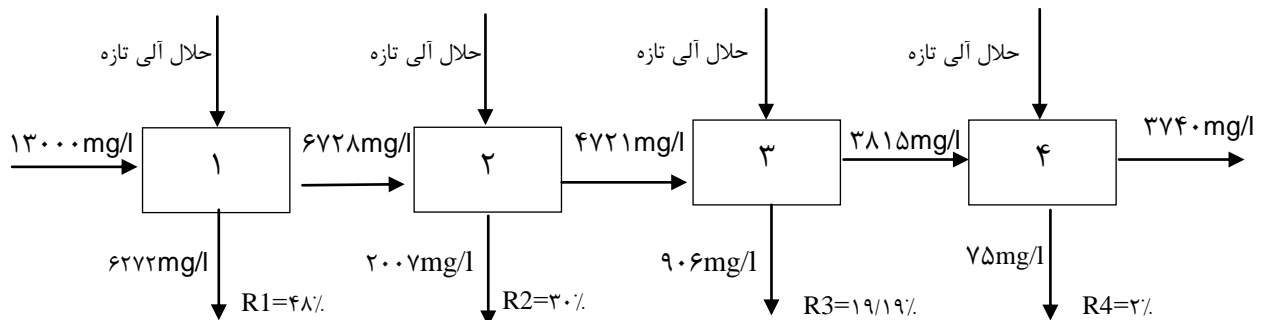


شکل ۱۰- تعیین تعداد مراحل استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کربیتول توسط نمودار مک کیب-تیل با $O/A=1/1$

شکل ۱۱ می باشد. با توجه به نتایج، پس از ۴ مرحله راندمان استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC ۷۱/۲۳٪ می باشد. با توجه به اینکه در مرحله چهارم فقط ۲ درصد اورانیوم استخراج شده است لذا راندمان استخراج اورانیوم با حذف مرحله چهارم به حدود ۷۰ درصد می رسد.

۴-آزمون استخراج حلالی با جریان متقاطع

استخراج کامل یک ماده حل شده در یک مرحله، زمانی امکان پذیر است که یک حجم بی نهایت بزرگی از حلال به کار برده شود. به همین دلیل از استخراج چند مرحله ای استفاده می شود. نتایج میزان استخراج در هر مرحله و راندمان نهایی استخراج حلالی اورانیوم توسط دی بوتیل کربیتول که مجموع راندمان استخراج حلالی اورانیوم در هر مرحله می باشد، مطابق



$(R)=71/23\%$ راندمان نهایی استخراج حلالی اورانیوم پس از ۴ مرحله

شکل ۱۱- آزمون استخراج حلالی با جریان متقاطع در یک سیستم استخراج حلالی ۴ مرحله ای

۴-نتیجه گیری

استخراج کننده ۶۰٪ و مدت اختلاط ۴ دقیقه می باشد که در این شرایط استخراج حلالی اورانیوم ۴۶/۰۷٪ می باشد.

شرایط بهینه برای استخراج حلالی اورانیوم با DBC ، غلظت اسید نیتریک ۳۰٪، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد، غلظت

phosphoric acid by oxalic acid-Hydrometallurgy
81- 214-218

[۴] محمود عبدالهی، فرهاد عزیز افشاری و پرویز محمودی مشعوف-
راهنمای جامع فرآوری کانسنگ اورانیوم در مقیاس آزمایشگاهی
(ترجمه) - ۱۳۸۸-انتشارات جهاد دانشگاهی

[۵] سپیده جوانشیر، محمود عبدالهی، حسین ابولقاسمی و احمد
خدادادی دربان- بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر استخراج با حلال
طلا در فرآیند پیوسته با استفاده از میکسر-ستلر آزمایشگاهی-نشریه
علمی پژوهشی مهندسی معدن-شماره ۱۵- سال ۱۳۹۱

[6] H.A.C.Mckay and R.J.W.Streeton - 1964 -
Extraction of Uranium(IV) Nitrate by tri-n-butyl
- Phosphate and by DibutylCarbitol-Journal of
Inorganic and Nuclear Chemistry-vol 27- 879-884

[7] M.J.Anderson and P.J. Whitcomb-2000-*DOE*
simplified:practical tools for effective
experimentation: Productivity OR,

[8] D.Garcia and D.Philips, *Principles of*
experimental design and analysis, Texas:Chapman
and Hall , 1995

[۹] Naoto TAKENO-2005-*Atlas of Eh-pH*
diagrams ,Intercomparison of thermodynamic
databases- - Geological Survey of Japan Open File
Report- No.419

افزایش غلظت اسید نیتریک و استخراج کننده (دی بوتیل
کریبتول) موجب افزایش استخراج حلالی اورانیوم می شود ولی
افزایش دما سبب گسستن پیوند آلی- فلزی شده و بر میزان
استخراج اثر منفی می گذارد.

کاهش غلظت دی بوتیل کریبتول (DBC) علاوه بر کاهش
ناخالصی ها موجب کاهش جذب اورانیوم از محلول لیچ می
شود اما کاهش مدت اختلاط علاوه بر کاهش ناخالصی ها، تاثیر
چندانی در میزان جذب اورانیوم ندارد.

تعداد تئوری مراحل استخراج حلالی اورانیوم توسط DBC، دو
مرحله می باشد و استخراج اورانیوم پس از دو مرحله ۵۲٪
می باشد. همچنین میزان استخراج حلالی اورانیوم به روش
جریان متقاطع پس از ۴ مرحله ، ۷۱/۲۳٪ می باشد.

۵-منابع

[1] A.L. Smirnov a, S.Yu.Skripchenko - (2013) -
Uranium stripping from tri-n-butyl phosphate by
hydrogen peroxide solutions- Hydrometallurgy 137
- 18-22

[2] James E. Quinn, Deborah Wilkins -*Solvent*
extraction of uranium from saline leach liquors
using DEHPA/Alamine 336 mixed
reagent, Hydrometallurgy, Volumes 134-135,
March 2013, Pages 74-79

[3] D.K. Singh, S.L. Mishra, H. Singh - (2006) -
Stripping of iron (III) from the D2EHPA+TBP
extract produced during uranium recovery from