



بررسی تأثیر متغیرهای فرایندی بر بهره‌ی رسوب‌دهی آمونیوم اورانیل کربنات از محلول‌های اورانیل نیترات و آمونیوم کربنات

محمدحسن صادقی^۱، محمد اتوکش^{۲*}، محمدرضا قاسمی^۱، امین زارعان^۱

۱. شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

۲. دانشکده‌ی مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۱۱۱۴-۱۴۵۶۵، تهران - ایران

چکیده: آمونیوم اورانیل کربنات یکی از محصولات میانی در فرایند تبدیل کیک زرد به گاز هگزا فلوراید اورانیم است که با تزریق محلول آمونیوم کربنات به محلول اورانیل نیترات تولید می‌شود. بهره‌ی رسوب‌دهی آمونیوم اورانیل کربنات، مهم‌ترین پارامتر این فرایند محسوب می‌شود، زیرا مورفولوژی و توزیع اندازه‌ی ذرات پودر آمونیوم اورانیل کربنات تولیدی در این فرایند به علت تبدیل شدن به هگزا فلوراید اورانیم اهمیت چندانی ندارد. در این پژوهش، به صورت تجربی تمامی پارامترهای فرایندی اثرگذار بر بهره‌ی رسوب‌دهی آمونیوم اورانیل کربنات در این فرایند بررسی، تحلیل شده است. نتایج نشان داد که پارامترهای دبی محلول آمونیوم کربنات، زمان ماند، سرعت هم‌زن، الگوی تزریق محلول آمونیوم کربنات، و دمای رسوب‌دهی تأثیر چندانی بر کارایی رسوب‌دهی ندارند. افزایش پارامترهای نسبت مولی آمونیوم کربنات به اورانیل نیترات، درصد وزنی محلول آمونیوم کربنات، و غلظت اورانیم محلول اورانیل نیترات، سبب افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی می‌شود. هم‌چنین افزایش نسبت مولی یون-های کربنات به آمونیوم در محلول آمونیوم کربنات سبب کاهش بهره می‌شود.

کلیدواژه‌ها: آمونیوم اورانیل کربنات، اورانیل نیترات، آمونیوم کربنات، بهره‌ی رسوب‌دهی

Study on Effects of Process Variables on the Yield of Ammonium Uranyl Carbonate Precipitation from Uranyl Nitrate-Ammonium Carbonate Solutions

M.H. Sadeghi^{1,2}, M. Outokesh^{2*}, M.R. Ghasemi¹, A. Zarean¹

1. Nuclear Reactor Fuel Manufacturing Company, AEOL, P.O.Box: 81465-1589, Esfahan - Iran

2. Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, P.O.Box: 14565-1114, Tehran - Iran

Abstract: Ammonium uranyl carbonate (AUC), an intermediate material in the process of conversion of yellowcake to uranium hexafluoride, was produced by injection of an aqueous solution of ammonium carbonate (AC) into uranyl nitrate solution. The target parameter in optimization of this process was the yield of the precipitation, as morphology and size distribution of AUC play no role in its post processing to UF₆. The aim of the current study was the experimental investigation of the effects of the process variables on the yield of AUC precipitation. The results showed that the flow rate and flow pattern of the injection of the AC solution, aging time, impeller speed, and temperature had little effects on the yield of AUC precipitation. On the other hand, the yield was increased by increasing the ammonium carbonate to uranyl nitrate molar ratio, ammonium carbonate concentration, and uranyl nitrate concentration. However, it decreased by increasing the molar ratio of CO₃²⁻ to NH₄⁺ ions in the ammonium carbonate solution.

Keywords: Ammonium Uranyl Carbonate, Ammonium Carbonate, Uranyl Nitrate, Yield of Precipitation



۱. مقدمه

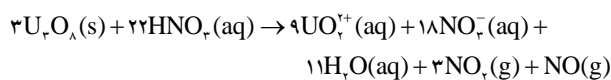
شده، بررسی جامع تمامی پارامترهای اثرگذار بر بهره‌ی رسوب-دهی AUC انجام نشده، و تنها در دو مرجع [۴، ۹] برای برخی از این پارامترها مطالعه شده است. ضمن آن‌که مرجع [۹] از نمک آمونیوم کربنات جامد به شکل عامل رسوب‌دهنده استفاده کرده است.

در این پژوهش، تمامی پارامترهای اثرگذار بر بهره‌ی رسوب‌دهی AUC به صورت تجربی بررسی، و نحوه‌ی تأثیر آن-ها تحلیل شده است. هدف، بهینه‌سازی فرایند نبوده، و به همین علت از طراحی آزمایش استفاده نشده است. پارامترهای فرایندی بررسی شده در این پژوهش شامل: دبی محلول AC، زمان ماند، دور هم‌زن، نسبت مولی C/U، درصد محلول AC، نسبت مولی C/N، الگوی تزریق محلول AC، غلظت محلول UNH، و دما بوده‌اند.

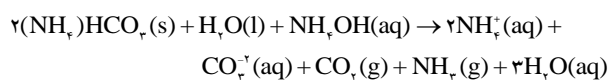
۲. روش انجام آزمایش

کیک AUC یکی از محصولات میانی در فرایند تبدیل کیک زرد (اکسید اورانیم) به گاز هگزا فلوراید اورانیم است. در این فرایند ابتدا کیک زرد در اسید نیتریک حل، و محلول UNH حاصل طی فرایند استخراج حلالی خالص‌سازی می‌شود. محلول UNH خالص، سپس، در راکتور رسوب‌گیری با محلول آمونیوم کربنات واکنش داده و رسوب AUC تشکیل می‌شود. طرح این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. واکنش‌هایی که به صورت کلی طی این فرایند رخ می‌دهند عبارتند از:

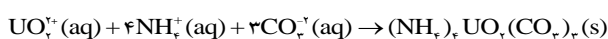
انحلال کیک زرد در اسید نیتریک:



آماده‌سازی محلول AC:



رسوب‌گیری AUC:



آمونیم اورانیل کربنات (AUC) از محصولات میانی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای است که از رسوب‌گیری محلول‌های اورانیل نیترات (UNH) و یا اورانیل فلوراید، با محلول آمونیوم کربنات (AC)، و یا مخلوط گازی دی‌اکسید کربن- آمونیاک، تولید می‌شود. کیک AUC پس از تولید، در یک فرایند چند مرحله-ای، در نهایت تبدیل به هگزا فلوراید اورانیم و یا دی اکسید اورانیم به ترتیب برای غنی‌سازی و یا ساخت قرص و صفحه‌ی سوخت، خواهد شد.

فرایند تولید AUC برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ میلادی و در آلمان ارائه شد، و سپس در کشورهایی چون آلمان، سوئد، کره، و آرژانتین به تولید صنعتی رسید [۱]. تاکنون روش‌های مختلفی به منظور رسوب‌دهی AUC از محلول UNH ارائه شده است که عبارتند از: تزریق محلول AC به محلول UNH [۲-۴]، تزریق گازهای NH₃ و CO₂ به محلول UNH [۳، ۵]، استفاده هم‌زمان از محلول AC و گازهای NH₃ و CO₂ برای رسوب-دهی از محلول UNH [۶-۸]، تزریق محلول UNH به محلول AC [۱]، افزودن نمک جامد آمونیوم کربنات به محلول UNH [۹]، فرایند هم‌زمان استخراج حلالی UNH و رسوب‌دهی از فاز آلی کروسن/ تری بوتیل فسفات با استفاده از محلول AC به عنوان فاز آبی [۱۰].

پارامتر هدف مهم در این فرایند، بهره‌ی رسوب‌دهی AUC از محلول UNH است. پایین بودن بهره‌ی رسوب‌دهی به معنای ورود اورانیم به محلول زیر فیلتر و افزایش هزینه‌ی بازیابی آن است. بنابراین شناخت نحوه‌ی تأثیر پارامترهای فرایندی بر بهره‌ی رسوب‌دهی AUC امری ضروری است.

تاکنون، پژوهش‌های زیادی در مورد بررسی اثر شرایط رسوب‌دهی بر روی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی AUC انجام شده است. روفایل [۵] الگوی پراش پرتو ایکس^(۱) و طیف فروسرخ^(۲) AUC رسوب‌دهی شده در شرایط مختلف را ارائه کرده است. ایونگ و همکارانش [۱] رابطه‌ی بین ترکیب شیمیایی و مورفولوژی AUC را بررسی کرده‌اند. تا‌اجون و همکارانش [۶] تأثیر شرایط فرایندی بر میزان کلوخگی رسوب AUC را مطالعه کرده‌اند. یی‌مینگ و همکارانش [۲] و نیز تل و اِرال [۴] نحوه‌ی اثرگذاری شرایط رسوب‌دهی بر توزیع اندازه‌ی ذرات AUC را بررسی کرده‌اند. اما در هیچ‌کدام از مراجع منتشر

بهره با دو رقم اعشار در مقاله، خطای بهره‌ی اعلام شده حدود ۰/۰۲٪ است. هر آزمایش حداقل ۱۰ مرتبه تکرار، و داده‌های با انحراف زیاد، حذف شدند.

۳. یافته‌ها و بحث

۳.۱ دبی محلول AC تزریقی

در بررسی تأثیر دبی محلول AC، پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، درصد محلول AC، زمان ماند (min)، دما (°C)، و دور هم‌زن (rpm) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵، ۹/۷، ۰/۵، ۴۰/۵، ۲۰۰، ۲۲ و ۲۵۰ بودند. در جدول ۱ مقادیر مختلف دبی محلول AC در نظر گرفته شده، و نیز حجم و غلظت محلول زیر فیلتر، و بهره‌ی فرایند ارائه شده است. در این آزمایش‌ها، تزریق محلول AC با نرخ یکنواخت انجام شده است.

نتایج نشان می‌دهد افزایش دبی محلول AC تأثیر چندانی بر بهره‌ی رسوب‌دهی AUC ندارد. بنابراین از آن‌جا که کاهش دبی محلول AC سبب افزایش زمان فرایند خواهد شد، بهتر است رسوب‌گیری در دبی‌های متوسط و بالا انجام شود. داده‌های مرجع [۴] نیز نشان می‌دهند که دبی محلول AC تأثیر قابل توجهی بر بهره‌ی رسوب‌دهی و اندازه‌ی ذرات AUC ندارد، و نتایج ارائه شده نیز گویای روند تغییر مشخصی نیست.

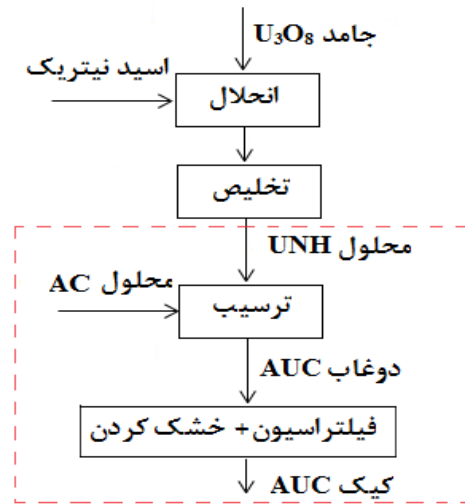
۳.۲ زمان ماند

منظور از زمان ماند (Aging)، زمان پس از پایان تزریق محلول AC تا زمان پایان رسوب‌دهی است. در بررسی تأثیر زمان ماند، مقادیر پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، درصد محلول AC، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و دور هم‌زن (rpm) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵، ۹/۷، ۰/۵، ۴۰/۵، ۱، ۲۲ و ۲۵۰ انتخاب شده بودند. در جدول ۲ با در نظر گرفتن مقادیر مختلف زمان ماند و نیز حجم و غلظت محلول زیر فیلتر، و بهره‌ی فرایند ارائه شده است.

جدول ۱. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در مقادیر مختلف دبی محلول AC

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	دبی محلول AC (ml/min)
--------	---------------------	------------------	-----------------------

ملاح و همکارانش [۷] واکنش شیمیایی غالب در رسوب‌دهی AUC را بر مبنای تحلیل ترمودینامیکی مشخص و سینتیک آن واکنش تعیین کرده‌اند.



شکل ۱. طرح فرایند تبدیل کیک زرد به پودر AUC

رسوب تولید شده در این روش پس از خشک شدن به صورت پودر است و کیفیت مورفولوژی ذرات آن در صورتی که بخواهد به هگزا فلورید اورانیم تبدیل شود جزء مشخصه‌های مهم آن به شمار نمی‌آید، زیرا در نهایت تبدیل به گاز می‌شود. مورفولوژی AUC در فرایند تولید قرص سوخت اهمیت پیدا می‌کند جایی که چگالی و تخلخل قرص اهمیت فراوانی دارد.

در آزمایش‌ها ابتدا ۴۰ ml محلول UNH با غلظت ۹۴ g U/l و حاوی ۲٪ اسید آزاد در بشر شیشه‌ای ریخته شد. سپس محلول AC با حجم، درصد، نسبت C/N، و نرخ معین به محلول UNH تزریق شد. به منظور ایجاد اختلاط مناسب، از مگنت مغناطیسی در دوغاب واکنش استفاده شد. مقدار pH نهایی دوغاب ۹ تا ۱۰ بود، که برابر pH بهینه برای رسوب‌دهی AUC است [۹].

پس از پایان واکنش، دوغاب AUC با استفاده از فیلترهای پلی‌استایرین ۵ μm تحت خلأ فیلتر شد، و کیک مرطوب حاصل به وسیله‌ی هوا در دمای محیط خشک شد. در ادامه، تمامی پارامترهای اثرگذار بر بهره به صورت تجربی بررسی شد. در هر مورد، به منظور تعیین بهره، غلظت اورانیم در محلول زیر فیلتر، با استفاده از تیتراسیون وانادومتري^(۳) اندازه‌گیری شد. دقت روش تیتراسیون وانادومتري ۱۰ ppm است. با توجه به ارائه‌ی مقادیر



نظر گرفتن مقادیر مختلف سرعت هم‌زن نیز حجم و غلظت مایع زیر فیلتر، بهره‌ی فرایند ارائه شده است.

۱	۵۸	۲,۶۵	۹۵,۹۱
۲	۵۸	۲,۷۴	۹۵,۷۷
۳	۵۸	۲,۸۰	۹۵,۶۸
۴	۵۸	۲,۸۵	۹۵,۶۰

جدول ۲. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در مقادیر مختلف زمان ماند

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	زمان ماند (min)
۹۶,۱۹	۲,۴۷	۵۸	۵
۹۶,۰۱	۲,۵۹	۵۸	۷۵
۹۵,۹۶	۲,۶۲	۵۸	۱۲۵
۹۵,۹۱	۲,۶۵	۵۸	۱۶۵

جدول ۳. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در مقادیر مختلف سرعت هم‌زن

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	سرعت هم‌زن (rpm)
۹۵,۹۶	۲,۶۲	۵۸	۱۰۰
۹۵,۹۱	۲,۶۵	۵۸	۲۵۰

نتایج نشان می‌دهد، کاهش سرعت هم‌زن تقریباً تأثیری بر بهره‌ی رسوب‌دهی ندارد. به عبارتی به نظر می‌رسد که نیازی به استفاده از سرعت‌های بالای هم‌زن نیست. سرعت و طول هم‌زن کافی است در حدی باشد که رسوبات تشکیل شده حین واکنش ته راکتور، ته‌نشین نشود و اختلاط کامل^(۴) باشد. اگر سرعت و طول هم‌زن به گونه‌ای انتخاب شود که محصول میانی این فرایند (آمونیم دی‌اورانات ADU) ته راکتور، ته‌نشین شوند و اختلاط کامل نباشد، رسوبات ADU ته‌نشین شده به AUC تبدیل نخواهند شد و محصول نهایی ترکیبی از AUC و ADU خواهد بود. در مرجع [۴] نیز نشان داده شده است که دور هم‌زن، تأثیر قابل توجه‌ای بر بهره‌ی رسوب‌دهی و اندازه‌ی ذرات AUC ندارد. در نتایج این مرجع نیز، با افزایش سرعت هم‌زن بهره‌ی رسوب‌دهی اندکی کاهش یافته است.

۴.۳ نسبت مولی C/U

منظور از C/U، نسبت مولی یون کربنات در محلول AC به یون اورانیل در محلول UNH است. در آزمایش‌های این قسمت، حجم محلول UNH ثابت در نظر گرفته شد و به منظور تنظیم نسبت‌های C/U مختلف، از حجم‌های مختلف محلول AC استفاده شد.

ترکیب شیمیایی AUC وابسته به نسبت مولی C/U است [۲]. آستانه‌ی نسبت مولی C/U برای تولید AUC با درجه‌ی هسته‌ای برابر ۵ است. گرچه در برخی از گزارش‌ها به تولید جزئی آمونیم اورانات در نسبت‌های کم‌تر از ۷/۵ نیز اشاره شده است و نسبت‌های بالاتر از ۷/۵ را برای تولید AUC مناسب می‌دانند [۱].

نتایج نشان می‌دهد، تغییرات زمان ماند نیز مانند دبی محلول AC تأثیر اندکی بر بهره‌ی رسوب‌دهی داشته، و افزایش آن سبب کاهش اندک بهره‌ی رسوب‌دهی AUC شده است. بنابراین پس از پایان تزریق محلول AC، نیازی به زمان ماند زیاد برای تکمیل واکنش نیست. به نظر می‌رسد کاهش اندک بهره‌ی رسوب‌دهی مشاهده شده در زمان‌های ماند بالا به علت انحلال مجدد اندکی از رسوب AUC تشکیل شده در دوغاب واکنش باشد.

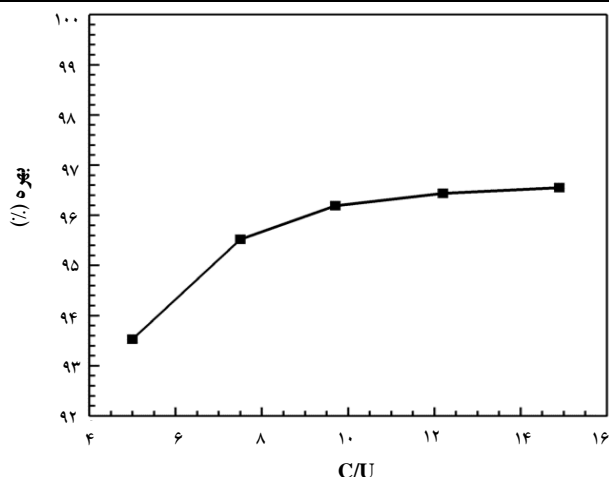
۳.۳ سرعت هم‌زن

در یک راکتور هم‌زن‌دار با قطر پروانه‌ی معین، مصرف توان با توان ۳ از تعداد دور آن افزایش می‌یابد. از این رو استفاده از سرعت‌های بیش از ۲۵۰ rpm در این آزمایش‌ها غیرمنطقی به نظر می‌رسید. هم‌چنین با توجه به ابعاد ظرف واکنش، طول هم‌زن، و مشخصات رسوب، در سرعت‌های کم‌تر از ۱۰۰ rpm، اختلاط کامل انجام نمی‌شد. از این رو در این قسمت، فقط دو سرعت ۲۵۰ rpm و ۱۰۰ rpm بررسی شدند.

در بررسی تأثیر سرعت هم‌زن، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، درصد محلول AC، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵، ۹، ۷، ۰، ۵، ۴۰، ۵، ۱، ۲۲ و ۵ بود. در جدول ۳ با در

جدول ۴. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در مقادیر مختلف نسبت مولی C/U

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	حجم محلول AC (ml)	نسبت مولی C/U
۹۳٫۵۳	۵٫۴۷	۴۴٫۵	۱۸	۵
۹۵٫۵۲	۳٫۰۶	۵۵٫۰	۲۷	۷٫۵
۹۶٫۱۹	۲٫۴۷	۵۸٫۰	۳۵	۹٫۷
۹۶٫۴۴	۲٫۰۳	۶۶٫۰	۴۴	۱۲٫۲
۹۶٫۵۵	۱٫۶۲	۸۰٫۰	۵۴	۱۴٫۹



شکل ۲. تغییرات بهره‌ی رسوب‌دهی AUC به ازای تغییرات نسبت مولی C/U. شرایط عملیات: غلظت محلول UNH (gU/l)، تعداد دور هم‌زن (rpm)، نسبت مولی C/N، درصد محلول AC، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۱۰۰، ۰٫۵، ۴۰٫۵، ۱، ۲۲ و ۵.

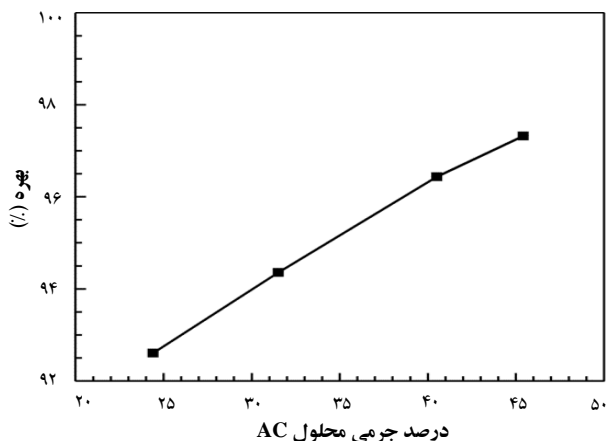
افزایش نسبت مولی C/U با وجود افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی سبب افزایش حجم پساب تولیدی، و نیز افزایش زمان فرایند خواهد شد. بنابراین به نظر می‌رسد در مجموع نسبت مولی C/U در حدود ۱۲ برای رسوب‌دهی مناسب باشد.

۵.۳ درصد جرمی محلول AC

درصد جرمی آمونیوم کربنات در محلول AC مورد استفاده، یکی از عوامل مهم در رسوب‌دهی AUC با استفاده از این روش است. هرچه درصد جرمی آمونیوم کربنات پایین‌تر باشد، ساخت محلول AC راحت‌تر، مصرف آب بیشتر، و حجم پساب نهایی بیشتر خواهد بود. در دمای محیط، ساخت محلول AC با بیش از ۴۰ درصد وزنی آمونیوم کربنات به دلیل اشباع شدن محلول امکان‌پذیر نیست. ولی در آزمایش‌های این قسمت، از محلول ۴۵ درصد وزنی آمونیوم کربنات که در دمای ۴۰°C تهیه شده است نیز استفاده شد. رسوب‌دهی AUC در غلظت‌های آمونیوم کربنات بالاتر از ۲۰۰ g/l (معادل محلول ۱۹٫۳ درصد AC) رخ

در آزمایش‌های این قسمت، حد پایین نسبت C/U، عدد ۵ در نظر گرفته شده است.

در بررسی تأثیر نسبت مولی C/U، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، دور هم‌زن (rpm)، نسبت مولی C/N، درصد محلول AC، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۱۰۰، ۰٫۵، ۴۰٫۵، ۱، ۲۲ و ۵ بود. در جدول ۴، با در نظر گرفتن مقادیر مختلف نسبت مولی C/U و نیز حجم فیلتریت، غلظت فیلتریت، بهره‌ی فرایند ارائه شده است. در شکل ۲، نحوه‌ی تغییرات بهره‌ی فرایند نسبت به تغییرات C/U نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، افزایش نسبت مولی C/U سبب افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی شده است. به نظر می‌رسد علت این افزایش، پیشرفت و تکمیل واکنش تولید AUC باشد. شیب تغییرات بهره، در مقادیر پایین نسبت C/U زیاد است و با افزایش نسبت C/U این شیب به سمت صفر میل می‌کند. با افزایش محلول AC، پیشرفت واکنش تولید AUC بیش‌تر و در مقابل انحلال‌پذیری AUC با افزایش غلظت آمونیوم کربنات در محیط واکنش کاهش می‌یابد [۴]. هم‌چنین با افزایش حجم محلول، مقدار یون‌های اورانیل، کربنات، و آمونیوم در محلول تعادلی نهایی بیش‌تر خواهد بود (عامل سوم). در ابتدا و با افزایش مقدار محلول AC، (نسبت C/U)، دو عامل اول غالب بوده، و بیش‌ترین افزایش را داشته است. بعد از تکمیل واکنش و کنار رفتن عامل اول، با افزایش مقدار محلول AC، از طرفی انحلال‌پذیری AUC کاهش، و از طرف دیگر حجم کل افزایش می‌یابد به طوری که نتایج، حاکی از برتری جزئی عامل دوم و افزایش اندک بهره است. احتمال دارد که با افزایش بیش‌تر استفاده از محلول AC (نسبت مولی بیش‌تر از ۱۵) عامل سوم بر عامل دوم غلبه کند و بهره با شیب اندک کاهش یابد. از آن‌جا که در فرمول واکنش رسوب‌گیری AUC (در مقدمه)، ضریب یون اورانیل ۱ و ضریب یون کربنات ۳ است، در ثابت تعادل واکنش مربوطه، تأثیر یون کربنات با توان سوم، و تأثیر یون اورانیل با توان اول نمایش داده شده است، بنابراین افزایش غلظت یون کربنات تأثیر شدیدتری بر افزایش بهره‌ی رسوب‌گیری دارد.



شکل ۳. تغییرات بهره‌ی رسوب‌دهی AUC به ازای تغییرات درصد جرمی محلول AC. شرایط عملیات: غلظت محلول UNH (gU/l)، دور هم‌زن (rpm)، نسبت مولی C/N، نسبت مولی C/U، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۱۰۰، ۰.۵، ۱۲.۲، ۱، ۲۲ و ۵.

۶.۳ نسبت مولی C/N

منظور از نسبت مولی C/N، نسبت مولی یون کربنات به یون آمونیوم در محلول AC مورد استفاده است. برای آماده کردن محلول AC در آزمایش‌های این قسمت، حجم کل محلول AC تولیدی و جرم پودر آمونیوم بی‌کربنات استفاده شده برابر همان مقادیر مربوط به تولید محلول ۴۵ درصد وزنی در آزمایش‌های قسمت قبلی اتخاذ شدند، ولی نسبت آب به محلول آمونیاک به میزان ۲۰٪ متغیر بود. از این‌رو غلظت یون کربنات محلول آماده شده در آزمایش‌های این قسمت برابر ۴۵٪ غلظت یون کربنات محلول مورد استفاده در قسمت قبلی، ولی غلظت یون آمونیوم متفاوت بود. تولید محلول AC با نسبت مولی C/N کم‌تر از ۰.۴ امکان‌پذیر نبود.

در بررسی تأثیر نسبت مولی C/N، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، دور هم‌زن (rpm)، غلظت کربنات محلول AC (molCO₃²⁻ / l)، نسبت مولی C/U، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵.۷، ۱۰۰، ۵.۳۹، ۱۲.۲، ۱، ۲۲ و ۵ بود. در جدول ۶ با در نظر گرفتن مقادیر مختلف نسبت مولی C/N، و نیز حجم و غلظت مایع زیر فیلتر، بهره‌ی فرایند ارائه شده است. در شکل ۴، نحوه‌ی تغییرات بهره‌ی فرایند نسبت به تغییرات نسبت مولی C/N نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، افزایش نسبت مولی C/N سبب کاهش بهره می‌شود. با

می‌دهد [۱۰]، از این‌رو حد پایین درصد محلول AC مورد بررسی ۲۴.۴ در نظر گرفته شده است.

در بررسی تأثیر درصد جرمی محلول AC، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، دور هم‌زن (rpm)، نسبت مولی C/N، نسبت مولی C/U، دبی محلول AC (ml/min)، دما (°C)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۱۰۰، ۰.۵، ۱۲.۲، ۱، ۲۲ و ۵ بود. در جدول ۵ با در نظر گرفتن مقادیر مختلف درصد جرمی محلول AC، و نیز حجم و غلظت محلول زیر فیلتر، بهره‌ی فرایند ارائه شده است. در شکل ۳، نحوه‌ی تغییرات بهره‌ی فرایند نسبت به تغییرات درصد جرمی محلول AC نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، افزایش درصد وزنی آمونیوم کربنات در محلول AC سبب افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی شده است. در اصل با ثابت نگه داشتن نسبت‌های مولی C/U و C/N، تعداد مول آمونیوم کربنات یکسانی در هر چهار آزمایش شرکت داشته، و تنها حجم آب موجود در محیط واکنش تغییر کرده است. بنابراین

می‌توان نتایج این بخش را براساس میزان حلالیت AUC تولید شده در حجم کل تفسیر کرد، زیرا در هر نسبت C/U معین، درصد پیشرفت واکنش و حلالیت AUC مشخصی تعریف می‌شود. از این‌رو درصدهای بالاتر محلول AC، به معنای حضور کم‌تر آب در محیط واکنش و انحلال کم‌تر AUC تولید شده است. در نتیجه سبب تولید حجم کم‌تر پساب با غلظت اورانیم کم‌تر خواهد شد و این به معنای بهره‌ی بالاتر رسوب‌دهی است.

جدول ۵. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در مقادیر مختلف درصد وزنی محلول AC

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	حجم محلول AC (ml)	درصد محلول AC
۹۲.۶۱	۲.۸۸	۹۶.۵	۷۰.۶	۲۴.۴
۹۴.۳۶	۲.۶۵	۸۰.۰	۵۳.۶	۳۱.۵
۹۶.۴۴	۲.۰۳	۶۶.۰	۴۴.۰	۴۰.۵
۹۷.۳۲	۱.۶۵	۶۱.۰	۳۵.۷	۴۵.۴



توجه دیگر مسئله، حضور یون OH^- بیش‌تر در محلول‌های AC با نسبت C/N کم‌تر است (مشهود از مقدار pH این محلول-ها) که سبب اتلاف یون کربنات کم‌تری در ابتدای واکنش به منظور خنثی‌سازی اسید آزاد محلول UNH خواهد شد. حضور یون کربنات بیش‌تر در مرحله‌ی واکنش تولید AUC، به معنای پیشرفت بیش‌تر واکنش و افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی است. در نسبت‌های C/N بالا، ترکیباتی با فرمول شیمیایی $(\text{NH}_4)_x \text{UO}_2(\text{CO}_3)_y$ که در آن x بیش‌تر از ۴ و y کم‌تر از ۳ است، تولید می‌شوند.

۷.۳ الگوی تزریق محلول AC

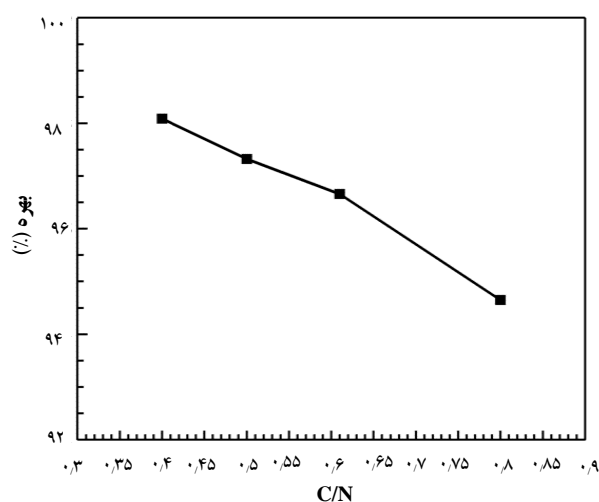
در آزمایش‌های قبلی، تزریق محلول AC با نرخ ثابت انجام شده است. در این قسمت، تأثیر تزریق محلول AC با نرخ غیریکنواخت بر بهره‌ی رسوب‌دهی با فرض یکسان بودن زمان تزریق تمام محلول AC در آزمایش‌ها بررسی شده است. شکل ۵، الگوهای تزریق در نظر گرفته شده را نشان می‌دهد. در تمامی توابع، ابتدا نرخ جریان کم‌تر از ۱ ml/min است و به آرامی این نرخ افزایش پیدا می‌کند، دلیل این امر جلوگیری از ایجاد کف بیش از حد در ابتدا و حین خنثی‌سازی اسید آزاد محلول UNH است.

در بررسی الگوی تزریق محلول AC، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، دور هم‌زن (rpm)، غلظت کربنات (CO_3^{2-}) محلول AC (mol/l)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، دما ($^{\circ}\text{C}$)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵/۷، ۱۰۰، ۵/۳۹، ۱۲/۲، ۰/۴، ۲۲ و ۵ بود. جدول ۷، الگوهای تزریق در نظر گرفته شده و نیز حجم و غلظت محلول زیر فیلتر و بهره‌ی فرایند را ارائه می‌کند. نتایج نشان می‌دهد، الگوی تزریق محلول AC تأثیر چندانی بر بهره ندارد. هم‌چنین، تزریق آرام‌تر محلول AC در ابتدای واکنش سبب کاهش اندک بهره‌ی رسوب‌دهی می‌شود، زیرا محلول AC تزریق شده با حجم بیش‌تر در اواخر واکنش، زمان کم‌تری برای تکمیل واکنش رسوب‌دهی در اختیار دارد.

ثابت نگه‌داشتن نسبت مولی C/U، تعداد مول کربنات یکسانی در هر چهار آزمایش شرکت داشته، و تنها مقدار یون آمونیوم محلول تغییر کرده است. با توجه به فرمول شیمیایی AUC، $(\text{NH}_4)_4 \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ، و حضور تعداد یون آمونیوم بیش‌تر نسبت به یون کربنات در یک ملکول AUC (نسبت C/N در یک ملکول AUC برابر ۰/۷۵ است)، در ثابت تعادل واکنش رسوب‌گیری AUC، تأثیر یون کربنات با توان سوم، و یون آمونیوم با توان چهارم نمایش داده می‌شود، بنابراین افزایش غلظت یون آمونیوم تأثیر شدیدتری بر افزایش بهره‌ی رسوب‌گیری دارد.

جدول ۶. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در مقادیر مختلف نسبت مولی C/N

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	نسبت مولی C/N
۹۸،۰۹	۱،۱۸	۶۱	۰،۴۰
۹۷،۳۲	۱،۶۵	۶۱	۰،۵۰
۹۶،۶۶	۲،۰۶	۶۱	۰،۶۱
۹۴،۶۵	۳،۳۰	۶۱	۰،۸۰



شکل ۴. تغییرات بهره‌ی رسوب‌دهی AUC به ازای تغییرات نسبت مولی C/N. شرایط عملیات: غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، دور هم‌زن (rpm)، غلظت کربنات محلول AC $(\text{mol CO}_3^{2-} / \text{l})$ ، نسبت مولی C/U، دبی محلول AC (ml/min)، دما ($^{\circ}\text{C}$)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵/۷، ۱۰۰، ۵/۳۹، ۱۲/۲، ۰/۴، ۲۲ و ۵.



نسبت مولی C/N، دبی محلول AC (ml/min)، و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۹۴، ۳۵/۷، ۱۰۰، ۵/۳۹، ۱۲/۲، ۰/۴، ۱ و ۵ بود. در جدول ۸ دماهای در نظر گرفته شده و نیز حجم و غلظت مایع زیر فیلتر و بهره‌ی فرایند ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد، افزایش دمای فرایند رسوب‌دهی سبب افزایش ناچیز بهره شده است. حلالیت AUC در دماهای بالاتر، بیش‌تر است [۹]. افزایش غلظت اورانیم در محلول زیر فیلتر در دماهای بالاتر می‌تواند به دلیل افزایش حلالیت کمپلکس‌های اورانیم در این دماها باشد. رسوب‌دهی در دماهای بالاتر هم‌چنین سبب افزایش تبخیر موادی چون آمونیاک و آب از محیط واکنش می‌شود، به نحوی که نتایج حاکی از کاهش ۵۰ درصدی حجم محلول زیر فیلتر در دمای

۶۵°C نسبت به دمای ۲۲°C است. از آن‌جا که ترکیبات اورانیم فراریت بسیار اندکی داشته، و غلظت اورانیم در بخارهای حاصل از تبخیر در حد چند ppm است، تبخیر مزبور در عمل باعث افزایش غلظت اورانیم در محلول زیر فیلتر می‌شود که مفهوم آن خطا در برآورد بهره‌ی واقعی فرایند است.

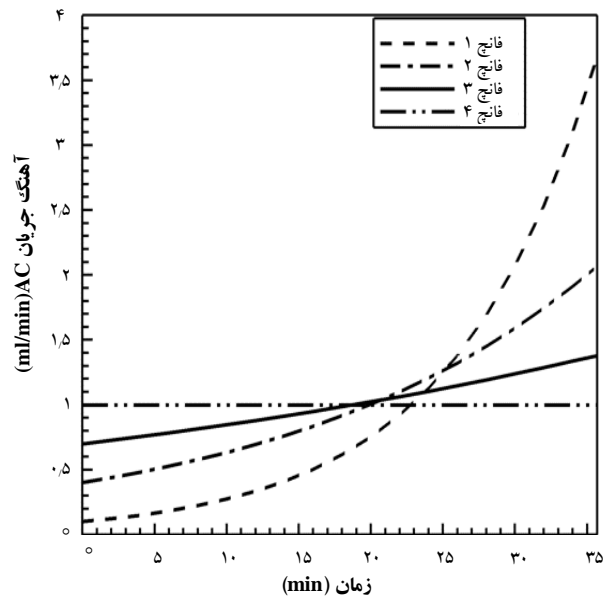
از طرفی بر طبق داده‌های مراجع، واکنش رسوب‌گیری AUC گرماگیر است، و افزایش دما سبب پیشرفت بیش‌تر واکنش و به عبارت دیگر افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی خواهد شد [۱۰].

جدول ۸. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در دماهای مختلف فرایند رسوب‌دهی

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	دمای رسوب‌دهی (°C)
۹۸،۰۹	۱،۱۸	۶۱	۲۲
۹۸،۲۲	۱،۲۶	۵۳	۳۵
۹۸،۲۸	۱،۴۷	۴۴	۵۰
۹۸،۳۳	۲،۰۳	۳۱	۶۵

از طرف دیگر، کاهش دما سبب کاهش اندازه‌ی ذرات AUC خواهد شد [۲]. کاهش اندازه‌ی ذرات، درصد عبور ذرات از فیلتر در مرحله‌ی فیلتراسیون تحت خلأ، دوغاب را افزایش می‌دهد. افزایش عبور ذرات از فیلتر به معنای کاهش مصنوعی بهره‌ی فرایند است.

تأثیر متقابل سه عامل افزایش حلالیت، افزایش حد پیشرفت واکنش، و افزایش اندازه‌ی ذرات، یک‌دیگر را تا حدودی خنثی می‌کنند و در عمل، بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در محدوده‌ی دمای مورد بررسی، تابع صعودی خیلی ملایمی از دما خواهد بود.



شکل ۵. توابع تزریق محلول AC.

جدول ۷. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در الگوهای مختلف تزریق محلول AC

شماره‌ی تابع	الگوی تزریق محلول AC (ml/min)*	حجم فیلتریت (ml)	غلظت فیلتریت (gU/l)	بهره %
۱	۰،۱exp (۰،۱۰۱ t)	۶۱	۱،۵۳	۹۷،۵۲
۲	۰،۴exp (۰،۰۴۶ t)	۶۱	۱،۳۲	۹۷،۸۶
۳	۰،۷exp (۰،۰۱۹ t)	۶۱	۱،۳۰	۹۷،۸۹
۴	۱	۶۱	۱،۱۸	۹۸،۰۹

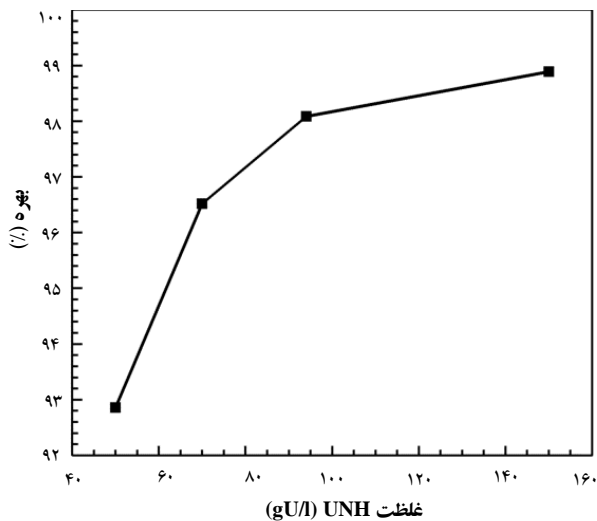
* متغیر t بیان‌کننده‌ی زمان (min) است.

در انتخاب الگوی مناسب تزریق محلول AC در مقیاس صنعتی باید به کف‌زا بودن واکنش که ناشی از آزادسازی گاز CO₂ در اثر اسیدیته محلول است توجه شود. تزریق آرام‌تر محلول AC، در ابتدا سبب می‌شود کف تولید شده به صورت تدریجی و قابل کنترل باشد. بنابراین با وجود تأثیر ناچیز الگوی تزریق محلول AC بر بهره‌ی رسوب‌دهی، کنترل کف تولیدی حین فرایند در اولویت است و به نظر می‌رسد تزریق آرام‌تر محلول AC در ابتدای واکنش مناسب‌تر باشد.

۵.۳.۸

در این قسمت، رسوب‌دهی AUC در محدوده‌ی دمایی ۲۲ تا ۶۵°C بررسی شده است. افزایش دما بیش از ۶۵°C سبب رسوب‌دهی آمونیوم اورانات همراه با AUC خواهد شد [۵].

در بررسی دمای رسوب‌دهی، مقدار پارامترهای غلظت محلول UNH (gU/l)، حجم محلول AC (ml)، دور هم‌زن (rpm)، غلظت کربنات (CO₃^{۲-}) محلول AC (mol/l)، نسبت مولی C/U،



شکل ۶: تغییرات بهره‌ی رسوب‌دهی AUC به ازای تغییر غلظت‌های محلول UNH. شرایط عملیات: دور هم‌زن (rpm)، غلظت کربنات محلول AC ($\text{mol CO}_3^{2-}/\text{l}$)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، دبی محلول AC (ml/min)، دمای رسوب‌گیری ($^{\circ}\text{C}$) و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۱۰۰، ۵، ۳۹، ۱۲، ۲، ۰، ۴، ۱، ۲۲ و ۵.

نتایج نشان می‌دهد، افزایش غلظت اورانیم در محلول UNH سبب افزایش بهره شده است. علت این امر احتمالاً کاهش حلالیت AUC [۹]، افزایش سرعت واکنش، و افزایش حد پیشرفت واکنش در غلظت‌های بالاتر است. نتایج مرجع [۴] نیز تأییدکننده‌ی روند صعودی بهره با افزایش غلظت محلول UNH است.

توجه به این نکته مهم است که در غلظت‌های بالاتر UNH، حجم پساب کم‌تر و با غلظت پایین‌تر اورانیم تولید خواهد شد. برای مثال سه بیج فرایند رسوب‌دهی با غلظت ۵۰ gU/l حجم پساب معادل ۱۵۳ ml تولید می‌کنند، در حالی که یک بیج فرایند رسوب‌دهی با غلظت ۱۵۰ gU/l، حجم پسابی معادل ۷۳ ml خواهد داشت.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تمامی پارامترهای اثرگذار بر بهره‌ی رسوب‌دهی AUC طی فرایند تزریق محلول AC به محلول UNH، به صورت تجربی بررسی، و نحوه‌ی تأثیر آن‌ها تحلیل شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که:

نتایج مرجع [۴] نیز نشان‌دهنده‌ی افزایش اندک بهره‌ی رسوب‌دهی با دما است.

۹.۳ غلظت اورانیم در محلول UNH

غلظت اورانیم در محلول UNH یکی از عوامل اثرگذار در سرعت واکنش تولید AUC است که در زمان رسوب‌گیری معین در نهایت بر حد پیشرفت واکنش تأثیر خواهد گذاشت. در این قسمت تأثیر غلظت اورانیم در محدوده‌ی ۵۰ تا ۱۵۰ gU/l بررسی شده است. افزایش غلظت اورانیم، سبب کاهش اندازه‌ی ذرات رسوب تولیدی خواهد شد [۲]. بنابراین افزایش غلظت اورانیم و در نتیجه کاهش اندازه‌ی ذرات بیش‌تر از حدی معین (بسته به نوع فیلتر)، سبب ایجاد مشکلاتی در حین فیلتراسیون دوغاب واکنش خواهد شد.

در بررسی ما، غلظت محلول UNH، مقدار پارامترهای دور هم‌زن (rpm)، غلظت کربنات (CO_3^{2-}) محلول AC (mol/l)، نسبت مولی C/U، نسبت مولی C/N، دبی محلول AC (ml/min)، دمای رسوب‌گیری ($^{\circ}\text{C}$) و زمان ماند (min) به ترتیب برابر ۱۰۰، ۵، ۳۹، ۱۲، ۲، ۰، ۴، ۱، ۲۲ و ۵ بودند. در جدول ۹ غلظت‌های محلول UNH در نظر گرفته، و نیز حجم و غلظت محلول زیر فیلتر، و بهره‌ی فرایند ذکر شده است. در شکل ۶ تغییرات بهره‌ی فرایند در غلظت‌های مختلف محلول UNH نشان داده شده است.

جدول ۹. بهره‌ی رسوب‌دهی AUC در غلظت‌های مختلف محلول UNH

بهره %	غلظت فیلتریت (gU/l)	حجم فیلتریت (ml)	حجم محلول AC (ml)	غلظت محلول UNH (gU/l)
۹۲/۸۶	۲۸۰	۵۱	۱۹۰	۵۰
۹۶/۵۲	۱۷۴	۵۶	۲۶۶	۷۰
۹۸/۰۹	۱۱۸	۶۱	۳۵۷	۹۴
۹۸/۸۹	۰۹۱	۷۳	۵۷۰	۱۵۰



- افزایش دبی محلول AC سبب کاهش ناچیز بهره‌ی رسوب‌دهی می‌شود. ولی در مقابل، کاهش دبی محلول AC، سبب افزایش بیش از حد و نامطلوب زمان فرایند خواهد شد. بنابراین دبی‌های متوسط و بالا از لحاظ عملی مناسب‌ترند.
 - افزایش زمان ماند، سبب کاهش اندک بهره‌ی رسوب‌دهی AUC می‌شود. مطالعه‌ی حاضر نشان می‌دهد که پس از پایان تزریق محلول AC، نیازی به زمان ماند زیادی برای کامل شدن واکنش نیست.
 - کاهش سرعت هم‌زن تقریباً تأثیری بر بهره‌ی رسوب‌دهی ندارد و نیازی به استفاده از سرعت‌های بالای هم‌زنی نیست. سرعت و طول هم‌زن کافی است در حدی باشد که رسوبات تشکیل شده حین واکنش ته‌راکتور ته‌نشین نشود و اختلاط کامل باشد.
 - افزایش نسبت مولی C/U سبب افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی می‌شود.
- افزایش درصد وزنی آمونیوم کربنات در محلول AC سبب افزایش بهره‌ی رسوب‌دهی می‌شود.
 - افزایش نسبت مولی C/N سبب کاهش بهره می‌شود.
 - تزریق آرام‌تر محلول AC در ابتدای واکنش سبب کاهش اندک بهره‌ی رسوب‌دهی می‌شود. با این حال، با وجود تأثیر ناچیز الگوی تزریق بر بهره‌ی رسوب‌دهی، کنترل کف تولیدی در ابتدای فرایند در اولویت است و تزریق آرام‌تر محلول AC در ابتدای واکنش مناسب‌تر است.
 - افزایش دمای فرایند رسوب‌دهی سبب افزایش ناچیز بهره می‌شود.
- افزایش غلظت اورانیم در محلول UNH بیش از هر عامل دیگری و سبب افزایش و تأثیر بر بهره می‌شود. به علاوه، میزان پساب تولیدی پس از فیلتراسیون در این حالت کم‌تر خواهد بود.

پی‌نوشت‌ها

1. X-Ray Diffraction
2. Infrared Spectrum

3. Vanadium Titratio
4. Off Bottom

مراجع

- [1] H.K. Eung, S.Ch. Cheong, H.P. Jin, G.K. Seon, Ch. In-Soon, A Study on Morphology and Chemical Composition of Precipitates Produced from $UO_2(NO_3)_2-(NH_4)_2CO_3$ Solution, *J. Nucl. Mater.* **209** (1994) 301-305.
- [2] P. Yi-Ming, M. Che-Bao, H. Nien-Nan, The Conversion of UO_2 via Ammonium Uranyl Carbonate: Study of Precipitation, Chemical Variation and Powder Properties, *J. Nucl. Mater.* **99** (1981) 135-147.
- [3] A. Marajofsky, L. Perez, J. Celora, On the Dependence of Characteristics of Powders on the AUC Process Parameters, *J. Nucl. Mater.* **178** (1991) 143-151.
- [4] H. Tel, M. Eral, Investigation of Production Conditions and Powder Properties of AUC, *J. Nucl. Mater.* **231** (1996) 165-169.
- [5] N.H. Rofail, Infrared and X-Ray Diffraction Spectra of Ammonium Uranyl Carbonate, *Mater. Chem. Phys.* **36** (1994) 241-245.
- [6] K. Tae-Joon, J. Kyung-Chai, H.P. Jin, G.K. Seon, Ch. In-Soon, S.Ch. Cheong, Crystallization Characteristics of Ammonium Uranyl Carbonate (AUC) in Ammonium Carbonate Solution, *J. Nucl. Mater.* **209** (1994) 306-314.



- [7] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, The Precipitation of Ammonium Uranyl Carbonate (AUC): Thermodynamic and Kinetic Investigations, *Hydrometallurgy* **85** (2007) 163-171.
- [8] E.H. Kim, J.J. Park, J.H. Park, I.S. Chang, C.S. Choi, S.D. Kim, Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Uranyl Carbonate, *J. Nucl. Mater.* **209** (1994) 294-300.
- [9] P. Govindan, A. Palamalai, K.S. Vijayan, S. Subbuthai, S. Murugesan, S.V. Mohan, R.V. Subba-Rao, Development of a Reconversion Method for Uranyl Nitrate to Oxide in The Reconversion Step of Reprocessing of Irradiated Fuel, *J. Radio. Nucl. Chem.* **254** (2002) 65-70.
- [10] S. Chegrouche, A. Kebir, Study of Ammonium Uranyl Carbonate Re-Extraction-Crystallization Process by Ammonium Carbonate, *Hydrometallurgy* **28** (1992) 135-147.