



جداسازی یون‌های UO_2^{2+} و F^- توسط گاما-آلومینا از محلول‌های حاوی NO_3^- و F^-

کاظم فاطمی، رسول سیاری*، حمیدرضا مهاجرانی، محمدرضا رضوانیان‌زاده، محمدرضا قاسمی، رضا شفیعی، امید قیصری
شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۴۳۵۵۱-۱۴۳۷۶، اصفهان - ایران

چکیده: در کار پژوهشی‌ای که مقاله‌ی حاضر حاصل آن است، جداسازی یون‌های اورانیل و فلورید از محلول‌های حاوی مقادیر زیاد یون‌های نترات و فلورید به روش‌های بستر متحرک و بستر ثابت توسط گاما-آلومینا مورد تحقیق قرار گرفته است. در این بررسی تأثیر چند پارامتر اساسی از جمله وزن گاما-آلومینا، دانه‌بندی آن و pH محیط بر جداسازی هم‌زمان یون‌های اورانیل و فلورید از محلول‌های حاوی NO_3^- و F^- مطالعه و شرایط عملیاتی بهینه‌سازی شده است. در آزمایش‌های روش ستونی، غلظت اورانیم با استفاده گاما-آلومینای مرک تا حد ۵۰ میکروگرم بر لیتر و با آلومینای صنعتی تا ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت یون‌های فلورید در محلول دور ریز توسط هر دو نوع گاما-آلومینا تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. در فرایند بستر متحرک حداکثر ۳ درصد اورانیم و ۸۵ درصد یون‌های فلورید جذب گاما-آلومینا شد. با جذب شیمیایی یون‌های فلورید از محلول به روش بستر متحرک، شرایط استخراج برای اورانیم با استفاده از روش استخراج حلالی با تری بوتیل فسفات که تا قبل از این جداسازی به تناسب حجم محلول به حدود ۸۰۰ متر مکعب نیتریک اسید نیاز داشت، فراهم شد. این، نشان‌گر اهمیت و کارآیی روش است. اثر پارامترهای جذب بر روی واجدبی یون‌های اورانیل و فلورید نیز نقطه به نقطه بررسی و محدوددهی بهینه‌ی واجدبی این یون‌ها در حضور محلول سدیم کربنات تعیین شد. عملیات بازیابی اورانیم جذب شده در ستون به وسیله‌ی محلول‌های سولفوریک و نیتریک اسید با pH برابر یک و محلول سدیم کربنات و آمونیم بی کربنات به آسانی انجام شد و توسط محلول سدیم کربنات و سولفوریک اسید ۹۹٪ اورانیم از ستون بازیابی شد.

واژه‌های کلیدی: گاما-آلومینا، اورانیم، فلورید، نترات، رزین آنیونی، سیلیکاژل، استخراج حلالی، بستر ثابت، بستر متحرک

Separation of UO_2^{2+} and F^- by γ -Alumina from Aqueous Solutions Containing NO_3^- and F^-

K. Fatemi, R. Sayyari*, H.R. Mohajerani, M.R. Rezvaniyanzadeh, M.R. Ghasemi, R. Shafiei, O. Gheysari
Nuclear Reactors Fuel Company, P.O. Box: 14376-43551, Isfahan-Iran

Abstract: In this research, separation of fluoride and uranyl ions from high content nitrate and fluoride solution, by γ -Alumina in moving and fixed bed methods, has been studied. In this investigation, the effect of some principal parameters such as, alumina weight, its particle size, and pH on the efficiency of separation of these ions from uranium solution, has been optimized. In the moving bed process, in fact, for decreasing pH, the best and economical condition for uranium extraction by solvent extraction process with TBP has been made available, and therefore it leads to save 800m³ HNO₃ as a good advantage. In addition, in the fixed bed process, at an optimum pH, the concentration of uranyl and fluoride ions in the final raffinate decreased for uranium in a range of 50 ppb to 1.3 mg/L, and 170 ppb for fluoride. The effect of adsorption parameters on desorption of these ions was investigated and optimized by sodium carbonate solution. Uranium desorption from the column by sulfuric and nitric acid and sodium carbonate solution was carried out easily, and by sulfuric and sodium carbonate solution 99% recovery was obtained.

Keywords: γ -Alumina, Uranium, Fluoride, Nitrate, Anionic Resin, Column Bed, Moving Bed, Silicagel, Solvent Extraction

*email: r_sayyari@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۸۸/۹/۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۹/۹/۱۲



۱- مقدمه

متداول‌ترین روش‌های صنعتی استخراج اورانیم از محلول‌ها روش‌های تبادل یون، استخراج حلالی و رسوب‌گیری است. در فرایند تولید سوخت هسته‌ای یون‌های نیترات در مرحله‌ی تخلیص کنسانتره‌ی اورانیم همراه اورانیم و یون‌های فلورید در مرحله‌ی تولید UF_6 و UF_4 در محلول‌های این فرایندها یافت می‌شوند. البته بخش اعظم یون فلورید در این محلول‌ها در مرحله‌ی تبدیل و تولید سوخت، از طریق هیدرولیز UF_6 و تولید آمونیم دی‌اورانات و یا تتراآمونیم اورانیل تری کربنات، تولید می‌شود. زمانی که استخراج اورانیم از طریق کمپلکس اورانیل کربنات مدنظر باشد نه تنها یون‌های نیترات، بلکه یون‌های فلورید نیز، به لحاظ اثر بر کاهش جذب، کاهش نقطه‌ی شکست و کاهش ظرفیت، مزاحمت جدی ایجاد می‌کنند [۱]. در مواردی نیز اثر غلظت زیاد یون‌های نیترات حاصل از نیتریک اسید بر میزان جذب اورانیم بر روی رزین‌های تبادل یونی و کاهش ضریب توزیع آن گزارش شده است [۱ و ۲]. وجود یون‌های کلرید و فلورید در فرایند استخراج اورانیم موجب هم‌استخراجی آهن با اورانیم می‌شود [۲].

در منابع علمی اطلاعاتی راجع به جذب و استخراج اورانیم از محلول‌های سولفات، نیترات و کربنات با رزین‌های تبادل یونی و حلال‌های آلی منتشر شده است، ولی برای جذب اورانیم از سیستم فلورید-اورانیل منابع محدودی وجود دارد. جذب اورانیم از محلول صاف شده‌ی رسوب آمونیم دی‌اورانات حاوی یون فلورید زیاد بر روی رزین آنیونی در مرجع [۳] گزارش شده است. برای جداسازی اورانیم از محیط کربناته‌ی حاوی یون‌های فلورید زیاد نتیجه‌ی مطلوبی به روش رسوب‌گیری در قالب پتنت گزارش شده است [۴]. در پتنت دیگری اورانیم از محلول حاوی یون فلورید با رسوب دادن یون‌های F^- به صورت MgF_2 و تجزیه‌ی گرمایی آن با سولفوریک اسید جداسازی شده است [۵]. اما در حضور هر دو یون، گزارشی برای جذب اورانیم توسط رزین‌های تبادل یونی حداقل توسط مؤلفین مقاله یافت نشد. تلاش‌های تجربی ما برای استخراج اورانیم در حضور یون‌های فلورید و نیترات فراوان نشان داد که هر یک از سه روش صنعتی پاسخ متفاوتی را ارائه می‌دهد. استخراج حلالی با تری‌بوتیل فسفات با مصرف غیرمعقول نیتریک اسید همراه است

و رزین‌های تبادل یونی به خاطر غلظت زیاد یون‌های فلورید و غلظت نامناسب یون‌های نیترات کارآیی لازم را ندارند، و روش رسوب‌گیری نیز به علت غلظت کم یون‌های اورانیل در حضور غلظت زیاد یون‌های فلورید و همچنین به علت ریز بودن ذرات رسوب روشی نامناسب است. بر پایه‌ی این نتایج، گاما-آلومینا که رفتاری شبیه به رزین‌های تبادل یونی در جذب یون‌های اورانیل و به ویژه یون‌های فلورید دارد و تمایلی به جذب یون‌های نیترات از خود نشان نمی‌دهد، در این مقاله مورد تحقیق قرار گرفته است. آلومینا با ترکیب شیمیایی (Al_2O_3) به دو شکل تک‌بلوری و چندبلوری تهیه می‌شود. معمولاً شکل هگزاگونال آن (آلفا آلومینا) با سطح غیرفعال به خاطر سختی و پایداری حرارتی بالا در کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. گاما آلومینا (شکل مکعبی) که پایداری کم‌تری نسبت به نوع آلفا دارد به صورت چندبلوری با خلل و فرج زیاد تهیه و در واکنش‌های سطحی (کاتالیست‌های شیمیایی و جذب سطحی) استفاده می‌شود. البته مهم‌ترین خواص گاما آلومینا در صنایع مختلف در نقش جاذب و کاتالیزور شناخته شده است.

در صنعت هسته‌ای از گاما آلومینا برای جذب گاز اورانیم هگزا فلورید، بهبود واکنش در رآکتور تولید UF_6 ، فرایند جذب زیستی اورانیم و لانتانیدها و در مطالعه‌ی رفتار جذب اورانیم و مولیبدن از محیط ۱۲ نرمال نیتریک اسید استفاده شده است [۶، ۷ و ۸]. آلومینیم اکسید آغشته به ذرات UF_6 ، برای بازیابی اورانیم در نمک مذاب Na_2AlF_6 حل و اورانیم موجود به صورت UO_2 بازیابی می‌گردد [۹]. در شیمی تجزیه برای رفع مزاحمت یون‌های فسفات در فرایند جداسازی اورانیم و توریم، از اکسید آلومینیم استفاده می‌کنند [۲]. آلومینا معمولاً در تکنیک کروماتوگرافی نیز کاربرد دارد [۱۰]. بررسی‌های متعددی نیز در زمینه‌ی جداسازی عناصر نادر خاکی و توریم از اورانیم به روش کروماتوگرافی جذب با استفاده از آلومینا-هیدروفلوریدریک اسید گزارش شده است [۱۱]. در بعضی از موارد محصول نامرغوب UF_6 را در حضور آلومینیم هیدروکسید در نیتریک اسید حل می‌کنند و فلورید محلول را به صورت AlF_3 رسوب داده و از محلول اورانیم جداسازی می‌نمایند [۱۲].



۲- بخش تجربی

محلول مورد بررسی در این تحقیق از مخلوط کردن محللول‌های سه استخر با مشخصات شیمیایی متفاوت تهیه و توسط نیتریک اسید، pH آن روی ۳ تنظیم شد. نتایج تجزیه‌ی عنصری آن در جدول ۱ آورده شده است.

۱-۲ معرفی‌ها و مواد شیمیایی

گاما آلومینای صنعتی به صورت کلوخه‌ای از بازار تهیه و پس از پودر شدن، توسط الک‌های ۱۰، ۱۸، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۷۰ مش دانه‌بندی و مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی یون‌های فلورید اورانیم و اورانیم از محللول توسط گاما آلومینای مرک و صنعتی به شکل اکسید به روش‌های بستر متحرک و بستر ثابت ستونی و هم‌چنین با عملیات پیوسته در هر دو روش با حداقل چهار آزمایش به شیوه‌ی تک‌مرحله‌ای انجام شد. در این جداسازی‌ها یک عامل متغیر و بقیه‌ی عوامل ثابت در نظر گرفته شدند. واجدبی اورانیم از ستون با محللول‌های مختلف انجام شد و به دنبال آن عمل جذب اورانیم توسط رزین آنیونی نیز انجام پذیرفت. در این روش‌ها میزان جذب اورانیم و فلورید از محللول توسط گاما آلومینا براساس غلظت‌های اولیه و باقی‌مانده‌ی آن‌ها در محللول صاف شده و در محللول خروجی از ستون محاسبه شد. روش‌ها و تکنیک‌های استفاده شده برای تعیین مشخصات شیمیایی کلیه‌ی محللول‌ها از قبیل محللول یون‌های فلورید شامل روش تیتراسیون وانادومتری با دقت اندازه‌گیری زیر ۱۰۰ ppm، تکنیک‌های پلاسما جفت‌شده‌ی القایی (ICP) با دقت اندازه‌گیری کوچک‌تر از ۱ ppm، شمارگر سوسوزن مایع مدل Quntulus 1220 با دقت اندازه‌گیری کوچک‌تر از ۱ ppm برای اندازه‌گیری یون‌های اورانیل و دستگاه اسپکتروفتومتری (مدل سنترا ۶ GBC) برای اندازه‌گیری یون‌های نیترات و روش کج‌لدال برای اندازه‌گیری یون‌های آمونیم بوده است.

۲-۲ عملیات جداسازی یون‌های فلورید از محللول اورانیم نیترات در شرایط هم‌زنی و بستر متحرک

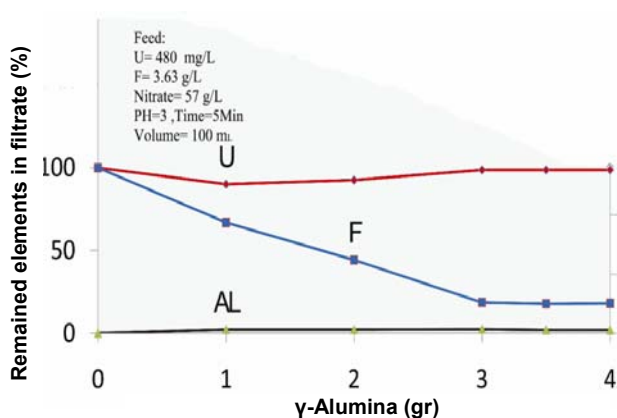
جداسازی یون‌های فلورید از محللول اورانیم با استفاده از گاما آلومینای مرک و صنعتی به شکل اکسید و در شرایط هم‌زنی با دور ثابت انجام پذیرفت. عوامل مؤثر بر فرایند جداسازی چون وزن اکسید آلومینیم، pH محللول و زمان تماس محللول با اکسید با دست کم چهار آزمایش بهینه‌سازی شدند. اثر تعداد مراحل تماس حجم ثابتی از محللول با اکسید، و اثر حجم‌های مختلف محللول نیز در شرایط بهینه شده مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

۱-۲-۲ اثر مقدار آلومینا

به محللول در حال هم‌زنی وزن‌های مختلفی از گاما آلومینا اضافه شده و پس از مدتی توسط کاغذ صافی از محللول جداسازی شد. pH، غلظت اورانیم، غلظت یون‌های فلورید باقی‌مانده در محللول صاف شده و غلظت Al حل شده در آن اندازه‌گیری و میزان جذب یون‌های فلورید و اورانیم توسط گاما- آلومینا محاسبه شد (شکل ۱). برای جلوگیری از جذب اورانیم حتی به میزان بسیار ناچیز استفاده از دست کم ۴ گرم آلومینا در آزمایش‌های بعدی توصیه می‌شود.

۲-۲-۲ اثر pH

با افزودن مقدار بهینه‌ی اکسید آلومینیم به محللول‌ها و هم‌زدن آن‌ها با دور ثابت اثر pH در محدوده‌ی pH از ۱ تا ۶ بر میزان یون‌های اورانیل و فلورید باقی‌مانده و بر میزان Al^{3+} در محللول صاف شده مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. نتایج حاصل از این عملیات در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- تأثیر مقدار گاما آلومینا بر میزان عناصر باقی‌مانده در محللول صاف شده در فرایند بستر متحرک.

جدول ۱- مشخصات مخلوط محللول‌های مورد بررسی

U^{6+}	F^-	NO_3^-	HCO_3^-	pH	Na	NH_4^+	ناخالصی‌های فلزی
۴۸۰ تا	۷٫۵ تا	۷۶ تا	<۱۳ (gr/L)	۷٫۸۵ تا	۲۰ (gr/L)	۵ (gr/L)	کم مقدار
۴۶۴ (gr/L)	۳٫۶ (gr/L)	۵۷ (gr/L)		۷٫۵۵			

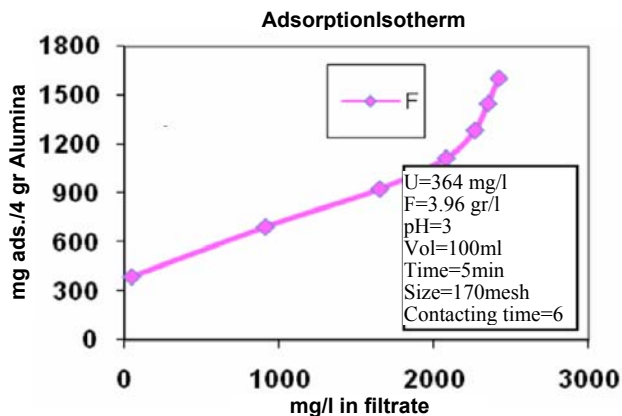


جدول ۲- نتایج اثر مدت زمان تماس محلول با گاما آلومینا در شرایط

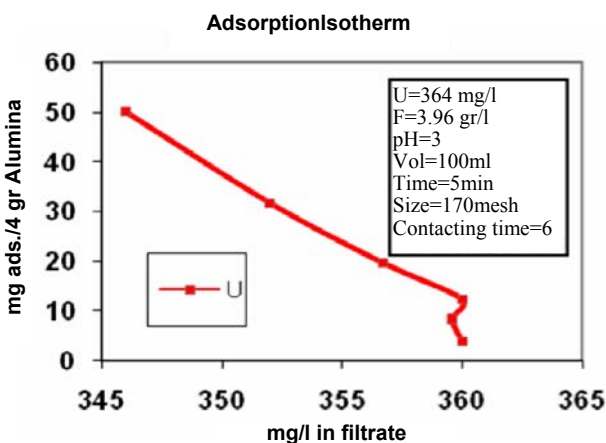
بهینه مقدار آلومینا و pH محیط

زمان (دقیقه)				٪ جذب
۳۰	۱۰	۵	۱	
۹۹٫۳	۹۸٫۹	۹۹	۹۸٫۷	یونهای فلورید
۷٫۷	۶	۱٫۳	۱٫۱	یونهای اورانیم

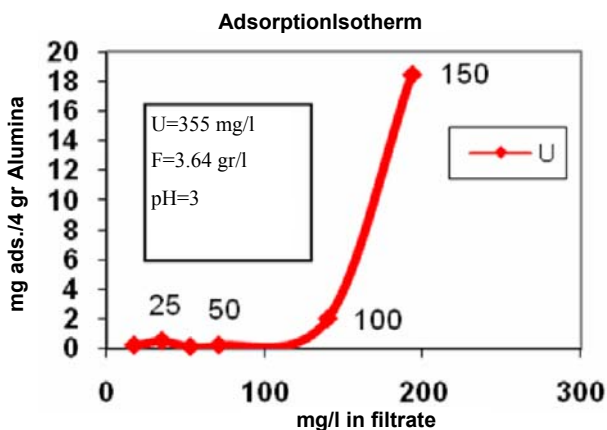
$U^{2+}=367mg/L, F^{-}=3.90gr/L, Al_2O_3=4gr, pH=3, Vol=100mL$



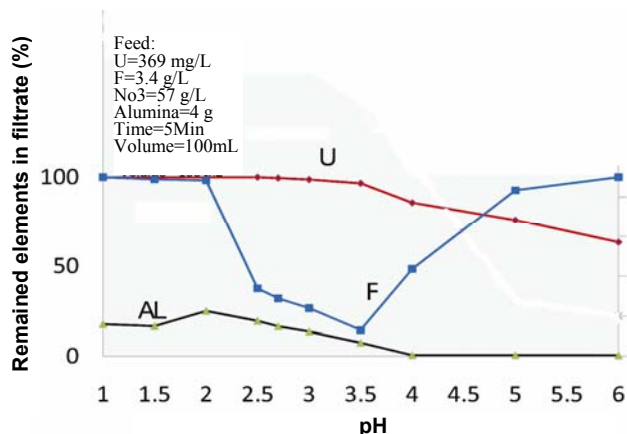
شکل ۳- ایزوترم جذب یونهای فلورید از محلول طی هفت مرحله تماس در فرایند بستر متحرک.



شکل ۴- ایزوترم جذب یونهای اورانیل از محلول، طی شش مرحله تماس در فرایند بستر متحرک.



شکل ۵- ایزوترم جذب یونهای اورانیم از محلول در نسبت‌های فازی مختلف در فرایند بستر متحرک (اعداد روی منحنی نشان‌دهنده نسبت‌های فازی می‌باشند).



شکل ۲- تأثیر pH محلول بر درصد عناصر باقی‌مانده در محلول صاف شده در فرایند بستر متحرک (برای بزرگ‌نمایی، مقدار AL^{3+} در محلول باقی‌مانده در عدد ۲۰ ضرب شده است).

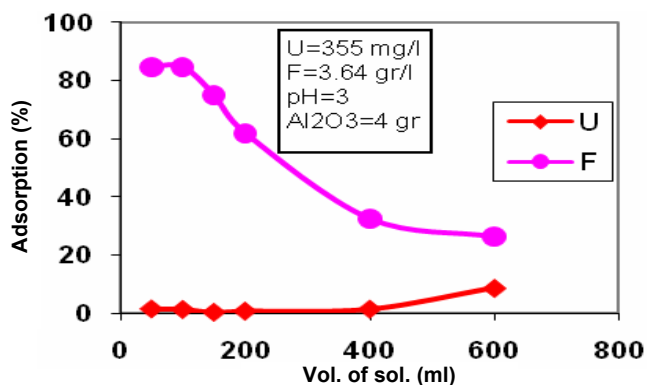
۲-۲-۳ اثر زمان

هدف از این آزمایش‌ها تعیین زمان تماس مناسب بین اکسید آلومینیم و محلول است. برای این منظور آزمایش‌هایی در زمان‌های مختلف (با مقدار بهینه‌ی آلومینا و pH بهینه) انجام و مقدار اورانیم و فلورید در محلول صاف شده در هر آزمایش اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۲ داده شده است.

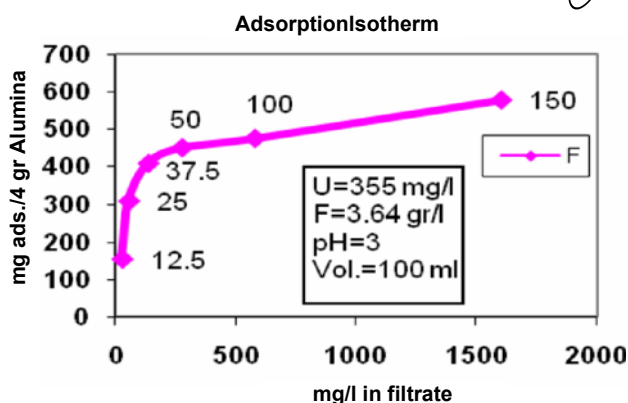
همان‌طور که از جدول ۲ پیدا است، در مدت ۱ تا ۵ دقیقه میزان جذب و جداسازی شیمیایی یونهای فلورید از اورانیم و از محلول، توسط اکسید آلومینیم به ۹۹٪ می‌رسد. در این مدت، شرایط جذب اورانیم روی اکسید آلومینیم فراهم نمی‌گردد. از این رو زمان ۱ تا ۵ دقیقه برای این دو یون زمان بهینه انتخاب شد.

۲-۳-۱ ایزوترم‌های جذب

هدف از این بررسی تعیین ایزوترم‌های مربوط به جذب می‌باشد. این ایزوترم‌ها رابطه بین غلظت‌های اورانیم و یون فلورید در محلول صاف شده و در اکسید آلومینیم را در حالت تعادل در عملیات بستر متحرک نشان می‌دهند. از روی آن‌ها می‌توان ضریب توزیع این یون‌ها را محاسبه کرد. ایزوترم‌های مربوط به جذب در نسبت‌های فازی ثابت (حجم ثابت) و نسبت‌های فازی مختلف (حجم‌های متفاوت محلول) در چند مرحله با شرایط یکسان، به ترتیب، در شکل‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند.



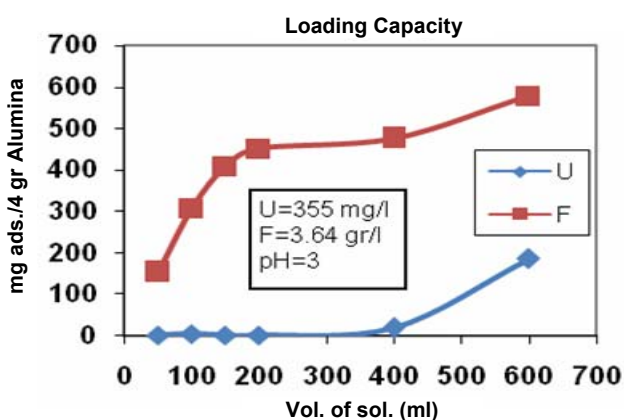
شکل ۷- درصد جذب یون‌های اورانیل و فلورید از حجم‌های مختلف محلول در فرایند بستر متحرک (به منظور بزرگ‌نمایی، مقدار جذب اورانیم روی گاما آلومینا در عدد ۱۰ ضرب شده است).



شکل ۶- ایزوترم جذب یون‌های فلورید از محلول در نسبت‌های فازی مختلف در فرایند بستر متحرک (اعداد روی منحنی نشان‌دهنده‌ی نسبت‌های فازی هستند).

۲-۴ اثر حجم محلول بر فرایند جذب (تعیین ظرفیت آلومینا)

برای بررسی این عامل، حجم‌های مختلفی از محلول حاوی مقادیر متفاوتی از یون‌های فلورید، اورانیل و نیترات در آزمایش‌های مجزا با (وزن بهینه شده‌ی) گاما آلومینا در شرایط هم‌زنی با تعداد دور یکسان مخلوط شدند. نتیجه‌ی این عملیات در قالب منحنی ایزوترم جذب در شکل‌های ۵ و ۶ و درصد جداسازی یون‌ها در شکل ۷ و ظرفیت جذب یون‌ها توسط گاما آلومینا در شکل ۸ ارایه شده است که اثر حجم بر فرایند جذب آن‌ها را تفسیر می‌نماید.



شکل ۸- تغییرات ظرفیت جذب آلومینا برای یون‌های فلورید و اورانیل متأثر از حجم‌های مختلف محلول (به منظور بزرگ‌نمایی، میزان جذب اورانیم روی آلومینا در عدد ۱۰ ضرب شده است).

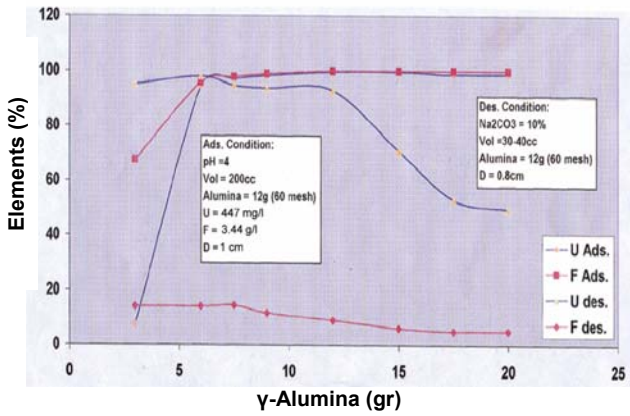
۳- عملیات جذب یون‌های اورانیل و فلورید از محلول نیترات با ستون بستر ثابت

عملیات ستونی به لحاظ ساده بودن، در فرایندهای جداسازی، تخلیص و تغلیظ اورانیم حایز اهمیت‌اند. واکنش‌ها در این گونه فرایندها تابع قوانین انتقال جرم، میزان نفوذپذیری یون و قدرت واکنش‌دهندگی مواد است که از اثر متقابل خصوصیات مواد در بستر با کیفیت شیمیایی و فیزیکی محلول به وجود می‌آید. عواملی چون زمان تماس، اندازه‌ی دانه‌بندی، وزن ماده‌ی جاذب، غلظت یون‌ها و چگالی در هر دو فاز بر میزان پیشرفت واکنش‌ها دخالت دارند. در این عملیات از گاما آلومینا به شکل اکسید آلومینیم که رفتاری نزدیک به رفتار رزین‌های تبادل یونی دارد، استفاده شد و اثر پارامترهای pH محلول، مقدار گاما آلومینا، دانه‌بندی بر میزان جذب و هم‌چنین تأثیر این عوامل نقطه به نقطه با استفاده از کربنات سدیم ۱۰٪ بر بازده و اجزایی یون‌های جذب شده در ستونی از جنس شیشه به قطر یک سانتی‌متر مطالعه و بهینه‌سازی شد. بهینه‌سازی این عوامل به شیوه‌ی تک‌مرحله‌ای با متغیر بودن یک عامل و با ثابت نگه داشتن عوامل دیگر انجام شد.

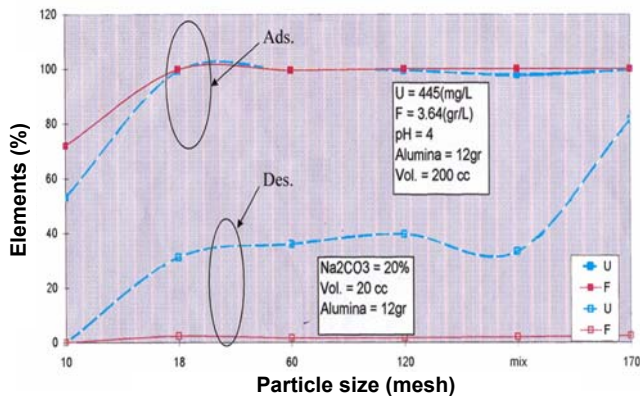
۳-۱ اثر pH

اثر pH محلول بر بازده جداسازی یون‌های اورانیل و یون‌های فلورید و بر غلظت Al^{3+} در محلول خروجی از ستون در محدوده‌ای از pH با عبور دادن ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول مورد بررسی از گاما آلومینا به شکل اکسید آلومینیم مرکب و صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این عملیات در جدول ۳ نشان داده شده است.

تأثیر افزایش pH بر بازده جذب این یون‌ها از محلول در حالی مشهود است که غلظت Al^{3+} در محلول خروجی از ستون به طرز قابل توجهی در $pH=4$ کاهش نشان می‌دهد و غلظت اورانیم نیز در این pH به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. براساس این نتایج، pH برابر ۴ به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج اثر pH، مقدار آلومینا و دانه‌بندی بر میزان جذب و واجذب آن‌ها در شکل‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ ارایه شده است.



شکل ۱۰- اثر مقدار آلومینا بر بازده جذب یونهای اورانیل و فلورید از محلول، و بر بازده واجذبی این یونها از ستون با محلول کربنات سدیم (۱۰٪) در فرایند ستونی بستر ثابت.



شکل ۱۱- اثر دانه بندی گاما آلومینا بر میزان جذب یونهای اورانیل و فلورید از محلول، و بر فرایند واجذبی آنها از ستون.

۳-۳ اثر مقدار اکسید آلومینیم

برای بررسی اثر مقدار اکسید آلومینیم، ۲۰۰ میلی لیتر محلول نیترات حاوی یونهای اورانیل و فلورید با pH=4 از ستونی از وزنهای مختلفی از اکسید آلومینیم عبور داده شد و در هر آزمایش عمل واجذبی یونهای جذب شده از ستون نیز انجام پذیرفت. نتایج به دست آمده از این بررسی در شکل ۱۰ آمده است.

۳-۳ اثر دانه بندی

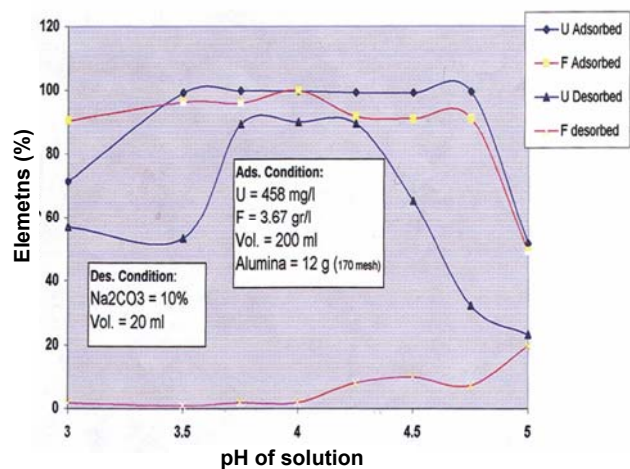
پس از آماده سازی دانه بندیهای مختلف (مش ۱۰ تا ۱۷۰) از اکسید آلومینیم مقدار ۱۲ گرم از هر کدام و ۱۲ گرم از مخلوط آنها به نسبت های ۵۰٪ (مش ۱۷۰)/۲۰٪ (مش ۱۲۰)/۱۵٪ (مش ۶۰) و ۱۵٪ (مش ۱۸) به داخل ستونی منتقل و ۲۰۰ میلی لیتر از محلول نیترات حاوی یونهای اورانیل و فلورید با pH بهینه از آن عبور داده شد. به دنبال آن عملیات شستشوی (واجذبی) عناصر جذب شده از ستون صورت گرفت. نتایج به دست آمده از این عملیات در شکل ۱۱ ارایه شده است.

جدول ۳- نتایج اثر pH بر بازده جذب و جداسازی یونهای اورانیل و فلورید از محلول توسط گاما آلومینا در فرایند ستونی بستر ثابت و بر غلظت Al^{3+} در محلول خروجی

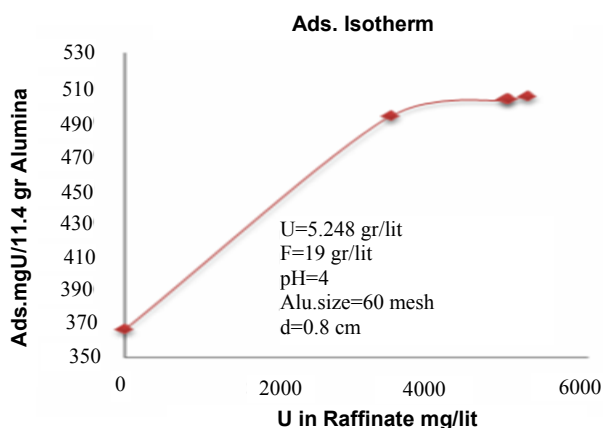
pH محلول	U^{6+}		F^-		میزان Al^{3+} در محلول خروجی از ستون mg/L
	در محلول عبور داده شده از ستون mg/L	جذب در ستون %	در محلول خروجی از ستون mg/L	جذب در ستون %	
۱,۷۳	۴۱۰ (۱)	۰	۱۳۰۰	۷۲,۵	۸۴۹
۲,۵	۱۹۶ (۱)	۵۴	۱۰۵۰	۷۷,۶	۹۰۶
۳,۱	۱۴۷ (۱)	۶۶,۸	۷۷۰	۸۳,۶	۹۴۱
۳,۵	۸۶ (۱)	۷۹,۸	۴۵۰	۹۰,۴	۹۸۰
۳,۷۵	۱,۳ (۲)	۹۸,۸	۱۲۷	۹۶	
۴	۱ < (۲) ۰,۰۵ (۳)	۹۹,۸	۵۵	۹۸,۹	< ۱
۴,۲۵	۱ < (۲) ۰,۰۸۵ (۳)	۹۹,۸	۴۰۰	۹۳	
۴,۵	۱ < (۲) ۰,۰۷۴۱ (۳)	۹۹,۸	۲۵۰	۹۴,۷	< ۱
۵	۱,۱ (۳)	۹۹,۸	۴۵۰	۹۰,۴	۲
۵,۵	۱,۳ (۲)	۹۹,۸	۵۰۰	۸۹,۴	

$Al_2O_3 = 11,4gr$, $Vol = 200ml$, $NO_3^- = 55-141gr/l$, $U^{6+} = 442-414mg/L$, $F = 4,7gr/l$

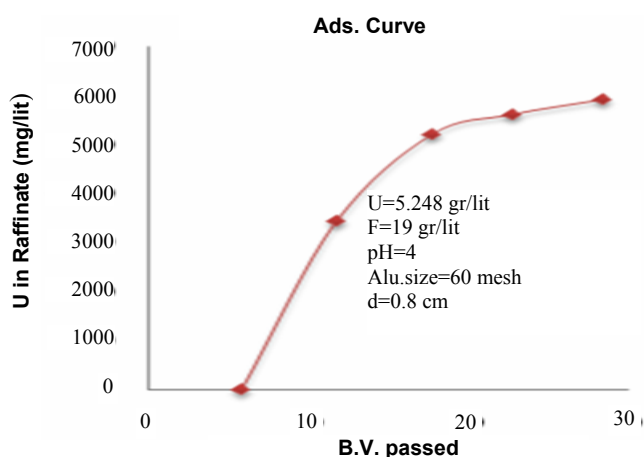
* این آزمایش با آلومینای صنعتی انجام شده است. (۱) به روش تیتراسیون (۲) با تکنیک ICP (۳) با تکنیک Quantulus



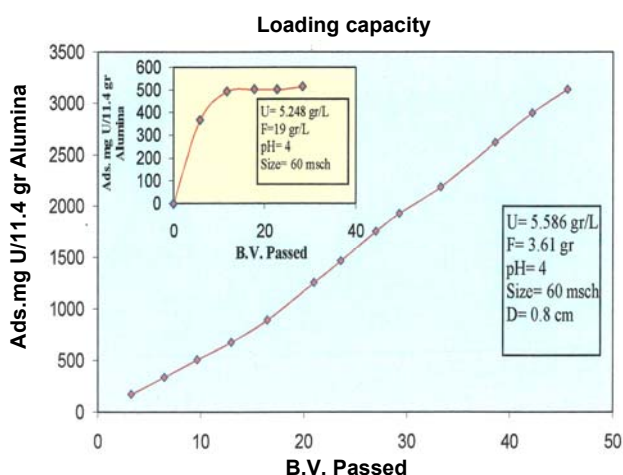
شکل ۹- اثر pH محلول بر میزان جذب یونهای اورانیل و فلورید توسط آلومینا و بر فرایند واجذبی هم زمان این یونها با محلول کربنات سدیم ۱۰٪ در عملیات ستونی بستر ثابت.



شکل ۱۲- ایزوترم جذب یون‌های اورانیل از محلول حاوی فلورید در فرایند ستونی بستر ثابت.



شکل ۱۳- غلظت یون‌های اورانیل در محلول خروجی از ستون (Raffinate) متأثر از حجم عبوری از بستر گاما آلومینا در فرایند ستونی بستر ثابت.



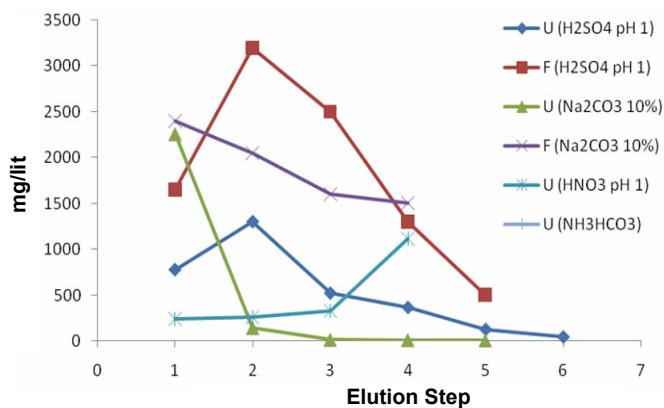
شکل ۱۴- مقایسه‌ی تأثیر غلظت یون‌های فلورید بر ظرفیت جذب گاما آلومینا برای یون‌های اورانیل در فرایند ستونی بستر ثابت.

۴- تعیین کارآیی اکسید آلومینیم در شرایط متفاوت

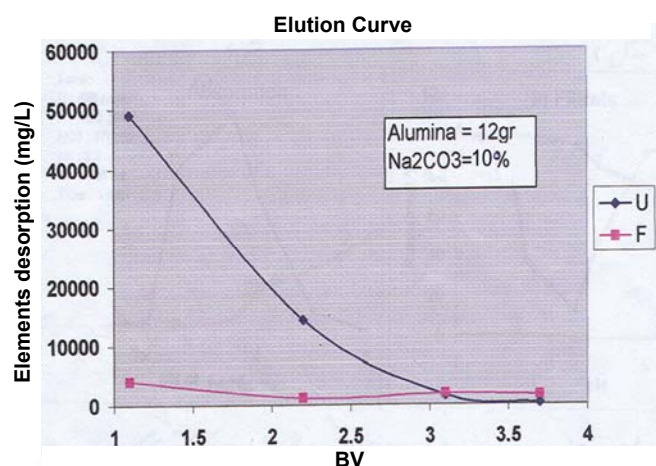
برای این منظور ۱۲ گرم (وزن بهینه شده در آزمایش‌های قبل) اکسید آلومینیم (با مش ۱۷۰) به ستون منتقل و در هر دور ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول با مشخصات شیمیایی مختلف از آن عبور داده شد. بلافاصله عمل عاری‌سازی از اورانیم با محلول کربنات سدیم ۱۰٪ انجام شد و ستون برای آماده شدن برای دور بعدی با آب مقطر نیز شسته شد. میزان یون‌های اورانیل و فلورید باقی‌مانده در ستون، در محلول کربنات و در محلول خروجی در هر دور محاسبه گردید. ۱۲ گرم اکسید آلومینیم در هفت دور کاری (چهار دور در pH بهینه و سه دور در pHهای مختلف) توانست میزان قابل توجهی از یون‌های اورانیل و ۹۲٪ یون‌های فلورید را از اکثر محلول‌ها جذب نماید که بیان‌گر کارآیی آن در جداسازی این یون‌ها از محلول نیترات با بازده بالا است.

۵- تعیین ظرفیت گاما آلومینا با غلظت‌های مختلفی از یون‌های اورانیل در فرایند ستونی بستر ثابت

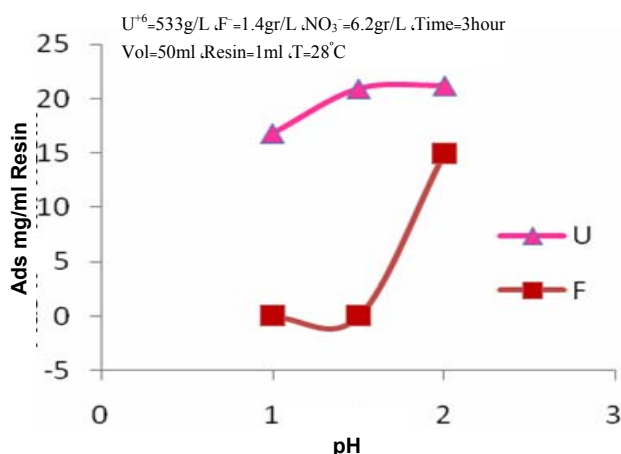
از آن جایی که در شرایط هم‌زنی شرایط جذب اورانیم از محلول بر روی گاما آلومینا فراهم نشد، جذب یون‌های اورانیل در فرایند ستونی بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۱۲ گرم گاما آلومینا وارد ستون شده، از آن حجم‌های متفاوتی از محلول‌های نیترات اورانیل و فلورید عبور داده شد، و میزان جذب اورانیم در ستون محاسبه گردید. از آن جایی که اساساً ظرفیت جذب تحت تأثیر فرایند جذب رقابتی دیگر یون‌های قابل جذب قرار دارد و یونی که غلظت بالاتری دارد با سرعت و میزان بیش‌تری جذب می‌شود، در تعیین ظرفیت جذب اکسید آلومینیم با محلول (۱) یعنی مخلوط استخرها $U=442 \text{ mg/L}$ و $F=361 \text{ gr/L}$ به علت افت سرعت خروج محلول از ستون و تورم ناشی از رشد بلورهای ترکیبات فلوریدی و در نتیجه شکسته شدن ستون، ستون از اورانیم به حالت اشباع نرسید. به این علت عمل اشباع ستون با محلول (۲) با غلظت $U=5586 \text{ gr/L}$ و $F=361 \text{ gr/L}$ و محلول (۳) با غلظت $U=5586 \text{ gr/L}$ و $F=19 \text{ gr/L}$ انجام پذیرفت. علاوه بر منحنی‌های اشباع (شکل ۱۴) در شکل ۱۲ منحنی تعادل و در شکل ۱۳ منحنی جذب برای محلول حالت اخیر ارایه شده است.



شکل ۱۵- بازیابی (شستشوی) مرحله به مرحله ی اورانیم از ستون توسط محلولهای مختلف در عملیات ستونی بستر ثابت.



شکل ۱۶- روند بازیابی (شستشوی) اورانیم از ستون اشباع شده، توسط سدیم کربنات در فرایند ستونی بستر ثابت.



شکل ۱۷- تأثیر پارامتر pH بر میزان جذب یونهای اورانیل و فلورید از محیط سولفوریک اسید توسط رزین سولفات شده بازی آنیونی قوی (207X7CL).

۶- واجذبی اورانیم از ستون

از محلولهای سولفوریک اسید و نیتریک اسید با $pH=1$ و محلولهای سدیم کربنات و آمونیم بی کربنات با غلظت‌های مختلف برای بازیابی مرحله به مرحله ی اورانیم جذب شده در ستون استفاده شد. عملکرد محلول‌های شوینده در شکل ۱۵ مقایسه شده است. به طوری که مشاهده می‌شود بیش از ۹۹٪ اورانیم توسط محلول‌های سدیم کربنات و سولفوریک اسید، ۸۰٪ اورانیم توسط محلول نیتریک اسید و ۶۰٪ اورانیم با غلظت‌های مختلف سدیم بی کربنات از ستون واجذب شده‌اند. بر پایه‌ی این مقایسه‌ها و این که واجذبی اورانیم از ستون در اولین مرحله با بالاترین بازده و به طور کلی با تعداد مراحل کم‌تر انجام می‌شود و نیز درصد کم‌تری از یون‌های فلورید با محلول سدیم کربنات نسبت به محلول‌های دیگر از ستون شسته می‌شود، سدیم کربنات به عنوان مناسب‌ترین عامل شوینده انتخاب شد. در شکل ۱۶ روند بازیابی اورانیم از ستون (در حالت اشباع شده) با سدیم کربنات نشان داده شده است.

۷- عملیات جذب اورانیم از محلول سولفوریک اسید با رزین آنیونی

پس از یک رشته عملیات جذب و جداسازی اورانیم از محلول‌های حاوی یون‌های نیترات و فلورید توسط فرایند ستونی با آلومینا، عملیات بازیابی اورانیم جذب شده از ستون با محلول‌های مختلف انجام شد و در محیط سولفوریک اسید، بهینه‌سازی pH جذب توسط رزین آنیونی 201X7CL، مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۷ بهینه‌سازی pH جذب اورانیم روی رزین آنیونی

برای این منظور، به هر یک از بشرها، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاصل از واجذبی اورانیم از ستون توسط سولفوریک اسید، وارد و pH آن‌ها با استفاده از سولفوریک اسید و محلول سود روی ۱، و ۱/۵ و ۲ تنظیم شد. سپس به هر یک از بشرها، یک میلی‌لیتر رزین سولفات شده ی بازی آنیونی قوی (201X7CL) اضافه گردید و به مدت ۳ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی با تعداد دور در واحد زمان یکسان هم زده شد. بعد از این مدت غلظت اورانیم و فلورید در محلول‌ها تعیین و میزان جذب آن‌ها در رزین محاسبه گردید. نتیجه‌ی این عملیات در شکل ۱۷ آورده شده است.



در انجام پژوهش‌های این روش شناسی بوده است. یافت نشدن گزارش علمی متناسب با کیفیت محلول‌های مورد بحث و یا محلول‌های مشابه، این پژوهش را در ابعاد مختلف توسعه داد. در فرایند بستر متحرک شیب تند منحنی در حالت‌های افزایش و کاهش در جذب شیمیایی یون‌های فلورید مؤید تأثیرپذیری شدید این فرایند از عامل pH است و pH برابر با ۳/۵ نقطه‌ی عطف این تأثیر و در عین حال pH بهینه‌ی جذب با گاما آلومینا است. مقدار Al^{3+} در محلول صاف شده ارتباط مستقیم با pH محلول دارد و به منظور بزرگ‌نمایی مقادیرش در عدد ۲۰ ضرب شده است که بیان‌گر تشکیل کم کمپلکس پایدار آلومینیم با فلورید است. در فرایند بستر متحرک اساساً کاهش غلظت یون‌های فلورید در محلول با کاهش pH در محلول صاف شده یعنی افزایش اسیدیته همراه است که مانع از جذب اورانیم روی ذرات آلومینا می‌گردد و به این خاطر است که تمامی یون‌های اورانیل در محلول صاف شده باقی می‌مانند و مناسب‌ترین شرایط برای رسوب‌گیری آمونیم دی‌اورانات (در صورت ناچیز بودن مقدار Al^{3+}) و استخراج اورانیم با فرایند استخراج حلالی با

۸- جذب مرحله به مرحله یون‌های اورانیل و فلورید از محلول در عملیات پیوسته

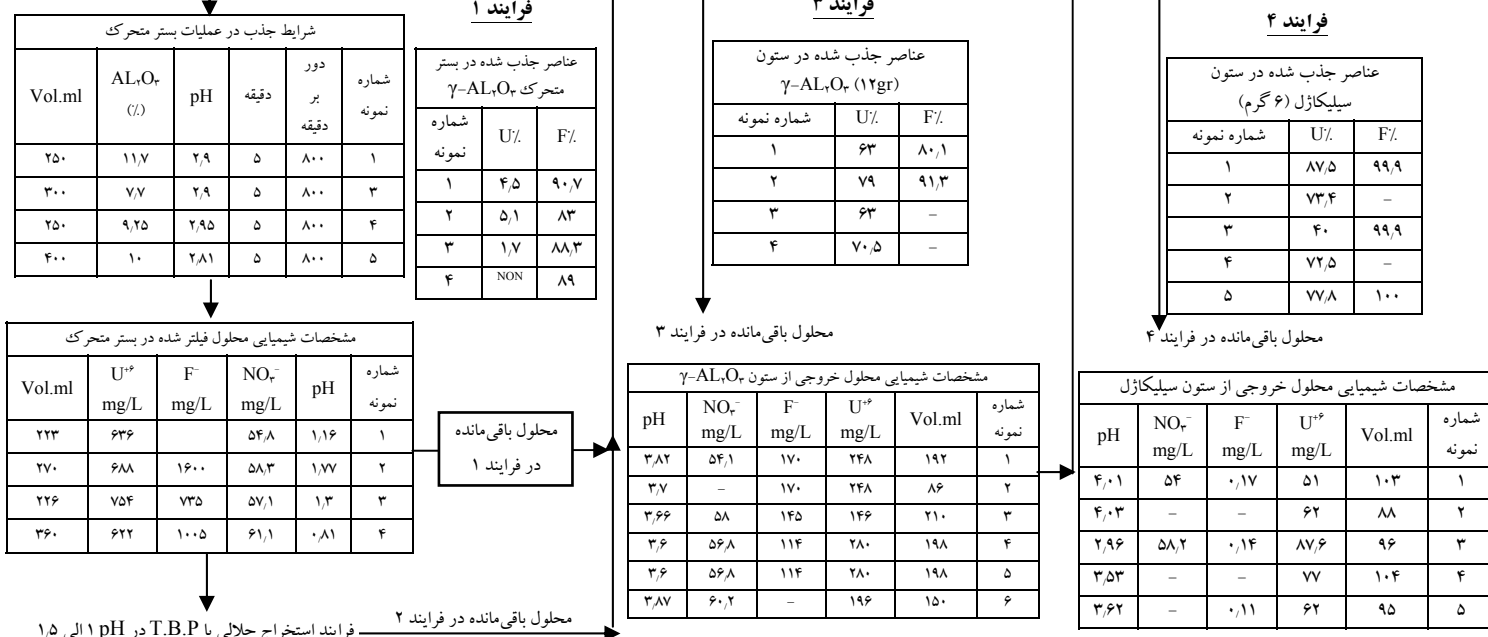
این عملیات مطابق با نمودار طرح‌وار ارائه شده در شکل ۱۸ شامل یک فرایند بستر متحرک با آلومینا و فرایند استخراج حلالی با تری بوتیل فسفات و دو فرایند ستونی بستر ثابت با آلومینا و سیلیکاژل است و محلول حاصل از هر فرایند به عنوان خوراک فرایند بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این عملیات به جز برای فرایند ۱، pH در مراحل بعد خود به خود توسط فرایندهای جذب مرحله‌ی قبل تنظیم می‌شود. غلظت یون‌های اورانیل و فلورید و نترات در هر مرحله از این عملیات براساس موازنه با جرم اولیه در محلول مورد آزمایش نمودار طرح‌وار ۱ تعیین و محاسبه شده است.

۹- نتایج و بحث

تلاش‌های آزمایشگاهی برای دستیابی به پتانسیل اورانیم موجود در محلول مورد بحث این مقاله و استفاده‌ی بهینه از منابع انرژی و کاهش اثرات زیست محیطی یون‌های موجود، عمده‌ترین انگیزه

مشخصات شیمیایی محلول‌های مورد بررسی

شماره نمونه	U^{+6} mg/L	F^{-} g/L	NO_3^{-} g/L	pH
۱	۶۶۶	۷٫۸	۵۵٫۲	۴٫۵
۳	۷۲۵	۹٫۳۹	۵۸	۵٫۲۴
۴	۷۶۷	۶٫۵	۵۷٫۶	۵٫۱۵
۶	۶۲۲	۹٫۶	۶۱٫۵	۲٫۸۱



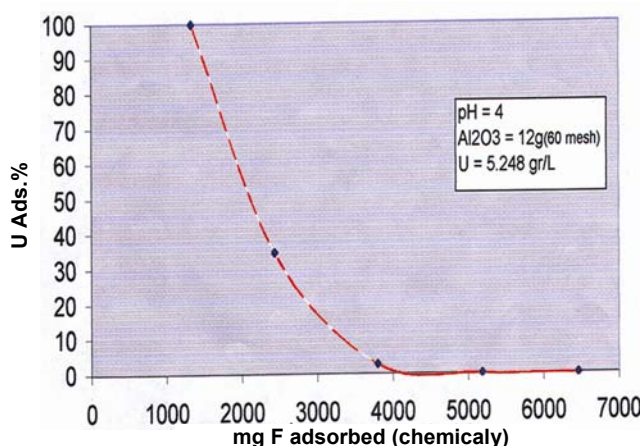
شکل ۱۸- نمودار طرح‌وار جذب مرحله به مرحله یون‌های اورانیل و فلورید از محلول در عملیات پیوسته.



جدول ۴- تأثیر درصد آلومینا بر روند کاهش غلظت یونهای فلورید در محلول صاف شده و رفع مزاحمت‌های زمینه‌ای در تجزیه و تحلیل اورانیم در محلول‌های حاوی فلورید

γ -AL2O3(%)	U^{6+} در محلول صاف شده (mg/l)	F^- در محلول صاف شده (mg/l)
۵	۵۶۸	۱۶۷۵
۷	۶۴۹	۱۰۶۰
۷,۵	۶۹۵	۶۲۰
۷,۵ تکرار آزمایش	۶۹۵	۵۷۰
۸	۶۲۴	۵۵۰
۱۰	۶۵۲	۵۲۵

$U^{6+}=۵۸۲mg/L$, $F^-=۵,۱۶g/L$, $pH=۲,۹۹$, $R.P.M=۸۰۰$, $Tim(دقیقه)=۵۵$



شکل ۱۹- تغییرات میزان جذب یونهای اورانیل به عنوان تابعی از مقدار یونهای فلورید.

بیش تری نسبت به تشکیل آن‌ها در pHهای پایین‌تر نشان می‌دهند. دانه‌بندی آلومینا نیز مطابق شکل ۱۱ بر جذب یونهای اورانیل و فلورید به جز در مورد مش ۱۰ که جذب یونهای فلورید را با بازده بیش تری نشان می‌دهد، در بقیه موارد بی تأثیر است و تنها در مورد مش ۱۷۰ بر بازده واجذب یونهای فلورید مؤثر است. یکی از ویژگی‌های عملیات پیوسته این است که شرایط مناسب برای استفاده از قابلیت سیلیکاژل نیز فراهم می‌گردد به طوری که محلول خروجی از ستون در این مرحله فقط حاوی حداکثر ۱۷۰ ppb یون فلورید به همراه تمام نمک‌های نیترات است که پس از استخراج کامل یونهای اورانیل توسط دوره‌های برگشتی، تهیه نیتریک اسید بر پایه‌ی تجزیه‌ی حرارتی [۱۵] و با استفاده از رزین‌های تبادل کاتیونی اسیدی قوی [۱۶] پیش‌بینی و پیشنهاد می‌شود. در عملیات پیوسته ضریب جداسازی متوسط برای یونهای فلورید با انجام دو آزمایش، ۵۵۴۵۲ و برای اورانیم برابر ۱۰ به دست آمد که در آن

تری بوتیل فسفات بدون استفاده از نیتریک اسید فراهم می‌آید. البته کاهش حدود ۸٪ غلظت یونهای اورانیل در محلول صاف شده و جذب آن‌ها در خلل و فرج گاما آلومینا بر اثر افزایش زمان تماس محلول با آلومینا در شرایط هم‌زنی قابل توجه است. سازوکار کاهش pH در محلول صاف شده در عملیات بستر متحرک احتمالاً با سازوکار تشکیل کاتیون هیدراته‌ی آلومینیم و یا با جانشین شدن مولکول‌های آب با عامل هیدروکسیل همراه کاتیون [۱۳] و پدیده‌ی هیدرولیز به صورت هیدروکسید یا نمک‌های بازی آلومینیم [۱۴] و یا با جذب شیمیایی یونهای فلورید و تشکیل رسوب AlF_3 [۱۲] مربوط است. نتایج به دست آمده در جدول ۴ متضمن این احتمال است که با جدا شدن یونهای فلورید در عملیات بستر متحرک مزاحمت‌های زمینه‌ای برای روش‌های کلاسیک و دستگاهی در تجزیه و تحلیل اورانیم مرتفع می‌گردد.

با عملیات ستونی، غلظت اورانیم محلول در دامنه‌ای از pH از ۴ الی ۴,۵ با میانگین سه آزمایش به ۲۹۰ ppb در محلول صاف شده تقلیل یافت و ضریب جداسازی برای اورانیم ۱۴۷۵ و برای یونهای فلورید ۲۰/۱ به دست آمد. در بستر ثابت (روش ستونی) غلظت Al^{3+} و کاهش آن در محلول باقی‌مانده معیاری از افزایش بازده جداسازی یونهای اورانیل و فلورید از محلول است. در شکل ۱۹ تأثیر میزان یونهای فلورید جذب شده بر درصد جذب یونهای اورانیل مشاهده می‌شود.

اختلاف زیاد بین دو حجم متناظر با نقطه‌ی شکست و نقطه‌ی اشباع در منحنی جذب شکل ۱۳ مؤید جذب ضعیف اورانیم بر روی آلومینا است. آزمایش‌های متعدد در فرایند ستونی برای تعیین ظرفیت جذب آلومینا از محلول‌های اورانیم با غلظت پایین و یونهای فلورید با غلظت بالا نشان داد که حداکثر ظرفیت آلومینا، صرف جذب شیمیایی یونهای فلورید می‌گردد و ستون (به دلیل اختلاف غلظت زیاد این دو یون) از اورانیم اشباع نمی‌شود و پدیده‌ی سیمانی شدن از ناحیه‌ی جذب یونهای فلورید رخ می‌دهد که تخلیه‌ی ستون را با مشکل مواجه می‌سازد. بنابراین در این گونه محلول‌ها ادامه‌ی عملیات جذب برای اشباع شدن ستون از اورانیم توصیه می‌شود. مناسب‌ترین شرایط برای این حالت، زمانی است که عمل جذب، تا حداکثر ظرفیت آلومینا که پدیده سیمانی شدن رخ ندهد انجام شود. ترکیباتی که در pHهای بالا در فرایند جذب مسئول کاهش غلظت یونهای فلورید از محلول هستند، در محلول سدیم کربنات انحلال



آلومینا وابسته است. گاما آلومینا در فرایند ستونی بستر ثابت ($\text{pH}=4$) قادر است، اورانیم موجود در محلول را حتی با جذب رقابتی از محلول فلورید زیاد، به طور قابل توجهی خارج نماید و غلظت اورانیم در محلول دور ریز نهایی را تا حد $1/3$ میلی گرم الی 50 میکروگرم بر لیتر کاهش دهد. اما pH های بالاتر از 4 و به ویژه $\text{pH}=4/5$ با وجود جذب بالای یون‌های فلورید و اورانیم، عمدتاً به خاطر افزایش واجدبندی یون‌های فلورید توصیه نمی‌شود. روند جذب نشان می‌دهد که افزایش بیش تر وزن اکسید در افزایش جذب این یونها مؤثر نیست. افزایش وزن اکسید آلومینیم عمدتاً بر میزان بازده واجدبندی این یونها مؤثر است. منحنی‌های فرایند جذب مؤید آن‌اند که درشت‌ترین دانه‌بندی نیز تمایل به واکنش با یون‌های محلول دارد و در این رقابت تمایل یون‌های فلورید به جذب، از یون‌های اورانیل بیش تر است. در فرایند ستونی بستر ثابت غلظت Al^{3+} در محلول خروجی به عنوان معیاری از رفتار و میزان جذب اورانیم و فلورید از محلول توسط گاما آلومینا تشخیص داده شد. در فرایند ستونی یون‌های نیترات از محلول و از یون‌های اورانیل و فلورید جداسازی می‌گردد و شرایط مناسب جذب و تغلیظ اورانیم پس از واجدبندی از ستون، روی رزین‌های تبادل یونی و سیلیکاژل فراهم می‌آید. منحنی‌ها بیان‌گر آن‌اند که در $\text{pH}=2$ ، 21% یون‌های فلورید از محلول جذب رزین می‌شود و در $\text{pH}=1/5$ ، 79% یون‌های اورانیل در حالی جذب رزین می‌شوند که شرایط جذب برای یون‌های فلورید میسر نیست. گاما آلومینا در فرایند ستونی نسبت به بستر متحرک توان جداسازی بالاتری برای یون‌های فلورید از محلول دارد.

با عملیات پیوسته، مناسب‌ترین شرایط برای جداسازی کامل یون‌های فلورید از محلول نیترات فراهم می‌آید. عملیات بازیابی اورانیم جذب شده از ستون با محلول‌های متعارف با سهولت انجام گرفت. محلول‌های سولفوریک اسید و سدیم کربنات بالاترین بازده (بزرگ‌تر از 99%) را ارائه دادند.

بخشی از یون‌های فلورید همراه اورانیم از ستون جدا شسته می‌شوند که این، غیرقابل اجتناب است. با تنظیم pH محیط سولفوریکی روی $1/5$ می‌توان مانع از جذب یون‌های فلورید بر روی رزین شد. در این روش شناسی اثر مزاحمت یون‌های فلورید و نیترات بر فرایندهای استخراج اورانیم برطرف شده و ادامه‌ی عملیات نگهداری یون‌های نیترات در محلول نهایی و آمایش آن آسان‌تر گردید.

مهم‌ترین نقش را سیلیکاژل داشته است. برای جذب یون‌های اورانیل و فلورید نسبت به آن چه که کارشناسان چینی برای فرایند جذب با سیلیکاژل (یون‌های اورانیل و فلورید، به ترتیب، کم‌تر از 100 میلی گرم و 3 گرم بر لیتر)، پیشنهاد نموده‌اند، شرایط مناسب‌تری از نظر غلظت یون فلورید (کم‌تر از 300 میلی گرم بر لیتر) و همچنین غلظت بیش تر یون اورانیل در این پژوهش فراهم شده است. جذب، تغلیظ و تخلیص یون‌های اورانیل توسط رزین‌های تبادل یونی مهم‌ترین هدف این روش‌شناسی بوده است که نتایج مثبت جذب آن از محیط سولفوریک اسید روی رزین سولفاته شده صحت مسیر انتخاب شده در این روش‌شناسی را تأیید می‌کند، و مؤید آن است که با تنظیم pH می‌توان، مانع از جذب یون‌های فلورید از محلول شد (شکل ۱۷). اورانیمی که روی رزین سولفاته در pH برابر $1/5$ جذب می‌شود، در مرحله‌ی بازیابی عاری از یون‌های فلورید است و برای کاربردهای بعدی قابل استفاده خواهد بود.

۱۰- نتیجه‌گیری

بازده جذب و جداسازی یون‌های اورانیل و فلورید از محلول بستگی به شرایط استفاده از آلومینا دارد. در فرایند بستر متحرک اورانیم موجود در محلول رقیب جدی برای جذب شیمیایی یون‌های فلورید نیست و حداکثر تا 85% یون فلورید از محلول جداسازی می‌گردد. در $\text{pH}=3/5$ جداسازی یون‌های فلورید به حداکثر مقدار خود می‌رسد و $3/5\%$ اورانیم نیز از محلول خارج می‌شود. در این فرایند کاهش pH مانع از جذب اورانیم روی ذرات آلومینا می‌شود و در این حالت هم به طور خود به خود مناسب‌ترین pH و اقتصادی‌ترین شرایط برای استخراج اورانیم از محیط‌های نیترات حاوی فلورید زیاد، توسط فرایند استخراج حلالی با تری بوتیل فسفات فراهم می‌آید. در بستر متحرک عوامل pH و مقدار گاما آلومینا مسئول بازده جداسازی یون‌های فلورید از اورانیم و از محلول است. در فرایند بستر متحرک نسبت فازی ثابت و تعداد مراحل تماس محلول با آلومینا در اشباع شدن آلومینا از یون‌های فلورید محلول، دو عامل مهم و مؤثر به شمار می‌روند. در فرایند ستونی ضمن عبور محلول از ستون، یون‌های اورانیل با ساز و کار فیزیکی و یون‌های فلورید با ساز و کار شیمیایی جذب ذرات آلومینا می‌شوند. میزان بازده جذب یون‌ها در هر دو حالت به عوامل pH ، وزن و اندازه‌ی ذرات گاما



زحمت حروف چینی و تنظیم مقاله را به عهده داشته‌اند
سپاسگزاری می‌شود.

تشکر و قدردانی

از گروه تجزیه‌ی دستگاهی به ویژه آقای پویان شهبازی و گروه تجزیه به روش‌های شیمیایی که زحمات تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ها را به عهده داشتند و از سرکار خانم الناز رنگرزی که

References:

1. Gmelin Handbook of inorganic chemistry uranium supplement volume D3, Anionexchange, 182-183/274/357-358 (1982).
2. J. Korkisch, F. Hecht, Hand buch der analytischen chemie Quanti tave bestimmung und trennungsmethoden (III) von uranium, 48-49/250/303 (1972).
3. J.A. Seneda, "Recovery of uranium from the filtrate of ammonium Durante, prepared from uranium HexaFluoride," Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 838 -841 (2001).
4. Z. Halit, Dokuzoguz, Lynchburg "Process for Uranium Separation and Preparation of $UO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$," US, Patent 3, 980, 757 (1976).
5. Echigo, "Process for separately recovering uranium and hydrofluoric acid from waste liquor containing uranium and fluorine US-patent 4, 769, 180 (1988).
6. "Production of yellow cake and Uranium Fluorides," Proceedings of International Atomic Energy Vienna, 170-171 (1980).
7. L. Philip, Liyengar and C Venkobacher, Biosorption of U. La. Pr, Nd. EU and Dy by pseudomonas Jeruginosa, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 25, 1-7 (2000).
8. E I Bayoumi, S, Hladik, O, Muenza R, Adsorption behavior of ^{99}Mo and uranium on alumina in nitric aid. Isotope praxis, Volume 9. No. 4, 131-132 (1973 April).
9. Azuma Tatsuhiro, Sendai Akira, Yamazaki Seiichiro, Method for Collecting in Alumina Particle Containing Uranium and Method for Decontamination Treatment, Publication Number, JP2005331276, Applicant Kawasaki Heavy IND LTD.
10. Encyclopedia of Chromatography Edited by Jack Cazes, Florida Atlantic University Boca Raton, Florida, 9 (2001).
11. Alcidio Abroa, Choromatographic separation and concentration of thorium and rare earths from uranium using alumina-hydrofluoric acid preparation of carrier radiothurin and contribution to the fission rare earths, IEA NO 217 (Jun 1970).
12. C.K. Gupta, H. Singh, Uranium Resource Processing "Secondary Resource," 282 (2003).
13. W. Fresenius, G. Jander, Quantitive Bestimmungs-und trennungs method (III) Aluminum, 30, 52 (1972).
14. A.A. Samadi, "Principle of modern chemistry," 452-451, Paris (16. Dec.1974).
15. Gmelin Hand buch der anorganischen chemie Uranium Erganzungband A3. 104 (1981).
16. J.E. Salman, D.k. Hale. Ion Exchange A laboratory manual, 7 (1959).