



**إذابة اليورانيوم من الحجر الرملي الفوسفاتي والطفلة  
بمنطقة قطراني باستخدام السترات كهديب جديد**

**URANIUM LEACHING FROM PHOSPHATIC SANDSTONE AND  
SHALE OF QATRANI USING CITRATE AS  
A NEW LEACHING REAGENT**

السيد ماضى حسين (هيئة المواد النووية - القاهرة)

رسالة دكتوراه ، كلية العلوم جامعة عين شمس - القاهرة ١٩٨٠

**الخلاصة**

يوجد اليورانيوم بمنطقة قطراني الواقعة في الجنوب الغربي للقاهرة وشمال بحيرة قارون في عدة أنواع من الصخور الرسوبية. وقد تم اختيار كلا من الحجر الرملي الفوسفاتي والطفلة الكربونية لدراسة استخلاص اليورانيوم منهما.

يتلخص الهدف الأساسي لهذه الرسالة في اختبار أحد الأحماض التي يمكنها إذابة اليورانيوم بصورة انتقائية أي عدم المساس بكلا من فوسفات الكالسيوم في الحام الأول ومعادن الكربونات (الكالسييت والدلوميت) في الحام الثاني. وقد وجد أن حمض الستريك يمثل أفضل الاختيارات بسبب قدرته الكبيرة على تكوين معقدات ثابتة مع اليورانيوم في مدى واسع من الأس الهيدروجيني بجانب إمكانية التحكم في ذوبانية مركبات الكالسيوم عن طريق إضافة ملح سترات الكالسيوم والذي يتميز بقدرة على التواجد في حالة غير متأينة (متحدة) في محاليل حمض الستريك.

تتلخص أهم نتائج الإذابة الأولية لحام الحجر الرملي الفوسفاتي باستخدام حمض الستريك فقط في إمكانية إذابة اليورانيوم تماماً وإمكانية الحصول على إذابة تفاضلية لليورانيوم وخامس أكسيد الفوسفور (يذاب اليورانيوم تماماً بينما تكون إذابة خامس أكسيد الفوسفور منخفضة دائماً). وقد امكن في المراحل التالية من الدراسة منع ذوبان خامس أكسيد الفوسفور من الذوبان تماماً وذلك بإمداد

محلول الإذابة بكميات وفيرة من ملح سترات الكالسيوم بحيث تكون كافيته لأن يظل الملح في حالة مناسبة من عدم الإتحاد (التأين) مما يعوق المحلول عن حمل أي كميات إضافية من أيونات الكالسيوم وبالتالي سوف لا يحدث أي تفاعل بين الحمض ومعدن الفوسفات بينما يذوب اليورانيوم انتقائياً عن طريق تكون معقد سترات اليورانيل الذائب. وقد أمكن تطبيق النتائج التي تم الحصول عليها من تلك التقنية علي خامات الفوسفات العادية (البحرية) وذلك علي إحدي عينات فوسفات وادي النيل بمنطقة السباعية.

ومن ناحية أخرى تم تطبيق تلك التقنية المقترحة على خام الطفلة الكربونية الذي تمثل المكونات القابلة للتفاعل فيه مع حمض الستريك أساساً في معدني الكالسيوم والدولوميت. وبعد تحديد الخواص العامة لإذابة هذه الخام في حمض الستريك فقط أمكن بأضافة سترات الكالسيوم إذابة اليورانيوم تماماً مع منع الكالسيوم من الذوبان بصورة كاملة بينما يتحول معدن الدولوميت إلى كربونات كالسيوم غير ذائبة و سترات مغنسيوم ذائبة.

تعرض البحث بعد ذلك لاستخلاص اليورانيوم من محاليل الإذابة وأمكن بالفعل تصميم عمليتين تكنولوجيتين متكاملتين (لوحتي تشغيل) إقتصاديتين يتم فيهما استعادة معظم المواد الداخلة في التفاعل لإعادة استعمالها في إذابة اليورانيوم من دفعات جديدته من الخام: ففي حالة الحجر الرملي الفوسفاتي (لوحته تشغيل رقم ١) يتم معالجة محلول الإذابة بواسطة الكحول المثلي لترسيب كلا من سترات الكالسيوم واليورانييل حيث يتم فصلهما بعد ذلك باستغلال ذوبانية كلاً منهما في الماء حيث يعتبر الأول شحيح الذوبان ، بينما يتميز سترات اليورانيل بذوبانية مرتفعة في الماء. يلي ذلك فصل الكميات الشحيحة من الكالسيوم المصاحبة لليورانيوم بواسطة كربونات الأمونيوم ثم القيام بتبخير المحلول حتي الجفاف تم كلسنة (حرق) الراسب للحصول علي ثالث أكسيد اليورانيل. وبالمثل في حالة خام الطفلة الكربونية (لوحته تشغيل رقم ٢) فقد تم فصل اليورانيوم عن حمض الستريك عن سترات الكالسيوم في محلول الإذابة بنفس الطريقة ويكمن الخلاف هنا في احتواء المحلول علي سترات المغنسيوم والحديد، حيث أمكن فصلهما بنجاح في صورة كربونات غير ذائبة أيضاً بواسطة كربونات الأمونيوم.

### المقدمة

اكتشف اليورانيوم في جمهورية مصر العربية في الجزء الأسفل من رواسب العصر الأوليجوسيني بمنطقة قطرانى الواقعة في الجزء الشمالى من الصحراء الغربية جنوب غرب القاهرة وشمال بحيرة قارون. وقد أتضح أن هذا التمعدين يتخذ عدة صور مختلفة وأن كمية اليورانيوم تتراوح بين ٠.٠٢ إلى ٠.٢١٪. وقد تم اختيار كلا من الحجر الرملي الفوسفاتى والطفلة الكربونية لدراسة استخلاص اليورانيوم منهما بإستخدام السترات كمذيب جديد.

يكمن الهدف الأساسي من هذه الرسالة في اختيار أحد الأحماض التي يمكنها إذابة (Leaching) اليورانيوم إنتقائياً (Selectively) أو بشكل تفاضلي بمعنى عدم المساس بكلًا من فوسفات الكالسيوم ومعادن الكربونات. وقد وجد أن حامض الستريك يمثل أفضل الإختيارات بسبب قدرته الكبيرة على تكوين معقدات (Complexes) ثابتة مع اليورانيوم وذلك في مدى واسع من الأس الهيدروجيني بجانب إمكانية التحكم في ذوبانية مركبات الكالسيوم عن طريق إضافة ملح سترات الكالسيوم(\*) الذي يتميز بقدرته على التواجد في حالة غير متأينة أو متحدة في محاليل حامض الستريك.

هذا وتجدر الإشارة إلى الميزات الإقتصادية عند تطبيق استخدام حمض الستريك في إذابة اليورانيوم والتي تشمل إمكانية إستعادته (Regeneration) من محاليل الإذابة مما يمكن معه إعادة استعماله في إذابة اليورانيوم من دفعات جديدة من الخام.

وكان التحليل الكيميائي لعينه الحجر الرملي الفوسفاتي التي طبقت عليها هذه الدراسة هو :  $SiO_2$  ٦٩,٨١٪،  $P_2O_5$  ٠,٥٠٪،  $CaO$  ٤٩,٤٩٪،  $Fe_2O_3$  ٠,٨٥٪،  $Al_2O_3$  ١,٥٢٪، الفلورين (F) ١,٠٥٪، المواد العضوية ٠,٥٦٪ بالإضافة إلى بعض المواد الشحيحة التي تشمل  $Na_2O$ ،  $K_2O$ ، الكلورين (Cl) وبعض ثاني أكسيد الكربون. أما اليورانيوم فتبلغ نسبته ٩٠,٨ جزء في المليون (٠,٠٩٠٨٪). وبحساب تلك المكونات كمعادن يتضح أن الخام يتكون أساساً من ٢٢,٩١٪ فوسفات ثلاثي الكالسيوم  $Ca_3(PO_4)_2$ ، ٢,١٦٪ فلوريد كالسيوم  $(CaF_2)$ ، ٠,٥٤٪ كالسيت  $(CaCO_3)$ ، ١,١٪ ليمونيت  $(Fe_2O_3 \cdot 3H_2O)$ ، ٠,٥٦٪ مواد عضوية، ٧١,٤٦٪ كوارتز + سليكات.

وكان التحليل الكيميائي لعينة الطفلة الكربونية التي طبقت عليها الدراسة هو:

$SiO_2$  ٦٠,٤٤٪،  $Al_2O_3$  ٣,٠١٪،  $FeO$  ٠,٠٨٪،  $Fe_2O_3$  ١٦,٥٣٪،  $CaO$  ٩,٤٤٪،  $MgO$  ٢,٦٤٪،  $CO_2$  ٩,٨١٪،  $SO_3$  ٠,٨٥٪، المواد العضوية ٢٠,٠٥٪، بينما تبلغ نسبة الأملاح الذائبة ٢٨,٨٪، وأما اليورانيوم فتبلغ نسبته ٢٤٥ جزء في المليون. وبحاب تلك المكونات كمعادن إتضح أن الخام يتكون من:

(\*) إذابة اليورانيوم إنتقائياً من صخور الفوسفات والكربونات الحاملة له بواسطة خليط من حمض الستريك وسترات الكالسيوم.

براءة إختراع رقم ١٧٥١٥/٣٣/١٩٨٤ ملك هيئة المواد النووية، المخترع د/السيد ماضي حسين.

١٦,٦٤٪ أكاسيد حديد، ٩,٣٪ كالسيت، ١١,٩٦٪ دولوميت (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)، ١,٨٣٪ جبس (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O)، ١١,٤٣٪ موننتسموريللونيت (المعدن الطيني)، المواد العضوية ٢٠,٠٥٪، بينما أتضح أن الجزء الخاص بالأملاح الذائبة يشمل: كبريتات الكالسيوم بنسبة ١٥,٦٤٪، كبريتات الماغنسيوم بنسبة ٢٪، كلوريد الصوديوم بنسبة ٧,٦٦٪، كلوريد البوتاسيوم بنسبة ٠,٠٤٪، وأخيراً كلوريد الماغنسيوم بنسبة ٣,٤٥٪.

### كيمياء تفاعل حمض الستريك مع الفوسفات والكربونات واليورانيوم

يعتبر حمض الستريك (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) حمض عضوى قوى ثلاثى القاعدية، وتتضح قوته من ثابت التفكك الأول له ويساوى ٢,٨ × ١٠<sup>-٤</sup> عند ١٨م، أما ثابتى التفكك لذرتى الهيدروجين الثانية والثالثة فهما على الترتيب وعند نفس درجة الحرارة: ١,٧٧ × ١٠<sup>-٥</sup> و ٣,٩ × ١٠<sup>-٦</sup>. وقد وجد أن الأس الهيدروجينى (pH) لمحلول ١.٠ ع للحمض هو ٢,٢.

يكون حمض الستريك العديد من المعقدات المعدنية (التي تعتبر سهلة الذوبان فى الماء) من خلال مجموعة الهيدوكسيل به (-OH) وذلك فى المحاليل المتعادلة أو القلوية. ويعتبر الملح المهم سترات ثلاثى الكالسيوم شحيح الذوبان فى الماء (٩ جرام/لتر ماء)، ولكنه يذوب فى الأحماض، كما أنه صعب الذوبان فى الماء الساخن عنه فى الماء البارد، كما يعتبر كلا من سترات الألومنيوم والحديد قابلة للذوبان فى الماء.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن الإسهام الرئيسى لهذا العمل هو استغلال الخاصية المهمة لحمض الستريك فى إمكانية عمل معقدات يورانيومية ثابتة، وأن الملح الكالسيومى له يتواجد فى حالة متحدة (Associated)، وبذلك فإنه من الممكن إذابة اليورانيوم إنتقائياً من الخامات التى تتكون أساساً من مركبات كالكالسيوم قابلة للذوبان فى الحمض. ومن هذه الخامات الفوسفات التى تمثل مشكلة كبيرة عند إذابة محتواها من اليورانيوم. على العكس من ذلك فعند استخدام حمض معدنى فى الإذابة فإن محلول الإذابة الناتج سيتكون أساساً من الفوسفات التى ستجعل عملية استخلاص اليورانيوم من هذا المحلول مكلفه، وذلك زيادة على الكميات الكبيرة التى ستستهلك من الحمض المعدنى. ومن ناحية أخرى فإنه فى الخامات اليورانيومية الغنية بالكربونات سيتم استهلاك كمية مكافئة من الحمض قبل أن يتم تعادلها ثم يبدأ اليورانيوم فى الذوبان.

فى الفقرات التالية سيتم مناقشة كيميائية حمض الستريك تجاه الفوسفات والكربونات واليورانيوم.

#### كيميائية تفاعل حمض الستريك مع الفوسفات :

على الرغم من أن Johnston<sup>(١)</sup> قد ذكر فى عام ١٩٥٢ أنه بعد عمل مسح شامل للمنشورات العلمية لم يتم العثور إلا على عدد ضئيل من المراجع التى تهتم بدراسة التفاعلات التى تحدث بين الأحماض وبين فوسفات الكالسيوم عديم الذوبان<sup>(٢)</sup>، فإن هذا هو الحال نفسه فى عام ١٩٧٨. وعلى العموم فإن تقدير الفوسفات المتاحة المغذى للنبات (Available plant Phosphorous nutrient) باستعمال محاليل حمض الستريك ترجع إلى عام ١٨٩٩ بواسطة البروفيسير P. Wagner<sup>(٣)</sup> (وقد بطل استعمال هذه الطريقة فى معظم دول العالم ولكنها كانت مستعملة فى جنوب أفريقيا إلى سنة ١٩٥٣) على الرغم من أن Krumm (1953)<sup>(٤)</sup> قد أثبت بعض القصور فى هذه الطريقة.

وهناك عدة عوامل تتحكم فى تفاعل حمض الستريك مع الفوسفات، يمكن تلخيصها فيما يلى:

١- تعتبر ذوبانية خامس أكسيد الفوسفور  $P_2O_5$  دالة (Function) للأس الهيدروجينى للمحلول، لذلك فإنه بزيادة الأس الهيدروجينى لمحلول حمض الستريك من ١٥, ٢ إلى ٣, ٢ قبل الرج (بإضافة كميات صغيرة من NaOH)، فإن النسبة الذائبة من  $P_2O_5$  تقل من ٣٨, ٩ إلى ١٨, ٤٪.

٢- تنخفض ذوبانية  $P_2O_5$  بإضافة أيونات الكالسيوم، بإضافة سترات الكالسيوم بنسبة من ٢ إلى ٨٠٪ من وزن الفوسفات، فإن الأس الهيدروجينى للمحلول يرتفع (قبل الرج مع الفوسفات) من ١, ٢ إلى ٣, ٣، كما أن ذوبانية الفوسفات تقل من ٢, ٤ إلى ١, ٨ فقط. لم يضاف كربونات الكالسيوم فى هذه التجربة (لأنها كانت ستؤثر على الأس الهيدروجينى). وفى تجربة أخرى بإضافة كربونات الكالسيوم بنسبة من ٥, ٠ إلى ٨٠٪ فإن نسبة ذوبان الفوسفات تقل من ٤١, ٨٪ إلى الصفر تقريباً. وقد وجد<sup>(٥)</sup> أنه باستخدام ٤ جرام من صخر الفوسفات فى وجود جرام من كربونات الكالسيوم فإن الكمية الذائبة من  $P_2O_5$  كانت ١٣, ٢٪ فقط، بينما فى غياب كربونات الكالسيوم فإن الذوبانية تصل إلى ٤٧, ١٪.

٣- بعد ٤ مرات استخلاص متتالية باستخدام محلول حمض الستريك (٢٪)

تكن Krumm(1953) <sup>(٣)</sup> من إذابة ١, ٩٧٪  $P_2O_5$  من صخر فوسفات Langebean فى جنوب أفريقيا، كما وجد أن ٤-٥ مرات إذابة متتابة أذابت كل  $P_2O_5$  من صخور الفوسفات من مناطق مختلفة من العالم.

٤- أظهرت عينة من الأباتيت المتبلور ( $3Ca_3P_2O_8.CaF_2$ ) سلوك مختلف حيث تم إذابة ١٨٪ من  $P_2O_5$  نتيجة خمسة مرات إذابة متتابة، فى كل مرة ذابت كميات متساوية من  $P_2O_5$  قدرها ٦, ٣٪، وكانت نسب الجير والفوسفات والفلورين هى نفس النسب فى الأباتيت الأصيل.

وعلى العموم فإنه بتعديل شروط الإذابة الخاصة بطريقة Wagner فإنه يمكن الحصول على إذابة أى كمية من الفوسفات.

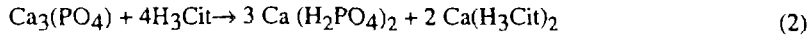
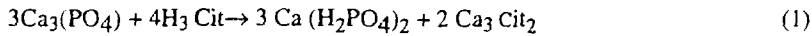
يتضح مما سبق أنه قد تم تحديد القصور فى طريقة Wagner كما طبقت على صخور الفوسفات، ولكنه عجز فى نفس الوقت عن تقديم تفسير لتأثير عدة عوامل أدت إلى نتائج متناقضة.

من المعروف أن معظم الأحماض العضوية تعتبر غير قابلة للتفاعل نسبياً وضعيفة فى إذابة فوسفات ثلاثى الكالسيوم بالمقارنة مع الأحماض المعدنية. وقد لوحظت ظاهرة <sup>(١)</sup> مذهشة (Surprising phenomenon) لم تسجل من قبل وهى المقدره الكبيره لعدد من الأحماض العضوية (كثير منها يتواجد طبيعياً) فى إذابة فوسفات ثلاثى الكالسيوم (بالرغم من ضعف هذه الأحماض كأحماض عضوية). وقد فسّر هذا المؤلف سبب تلك الظاهرة إلى صفات خاصة فى تركيبها. كما وجد أنه على الرغم من أن أيونات الهيدروجين تكون مطلوبة لتعزيز (Promote) التفاعل إلا أنها ليست العامل الرئيسى المؤثر على ذلك. وقد وجد Johnston (1954) <sup>(٤)</sup> أن الأحماض الأليفاتية أقوى فى إذابة فوسفات ثلاثى الكالسيوم عن الأحماض الحلقية، وقد استنتج هذا المؤلف من ذلك أن تلك الخاصية تكون واضحة جداً فى الأحماض العضوية الأليفاتية التى بها مجموعة هيدروكسيل فى الوضع ألفا ( $\alpha$ -hydroxy) وخاصة حمض الستريك. فى عام ١٩٥٩ وجد Johnston and Miller <sup>(٥)</sup> أن مجموعة  $\alpha$ -hydroxy فى حمض الستريك ذات تأثير على قوة الحمض ولكن لم يتم التأكد من أنها ذات أى تأثير على التفاعل. وفى الحقيقة فإن هناك عامل آخر له تأثير مباشر على التفاعل وهو وجود مجموعة كربوكسيل ( $-COOH$ ) ثانية. وقد قرر هذا المؤلف أنه بجانب قوة هذه الأحماض يوجد التأثيران المذكوران سابقاً وهما تأثير مجموعة ( $\alpha$ -hydroxy) وتأثير مجموعة الكربوكسيل الثانية. وفى الواقع فإن

مجموعة الكربوكسيل تزيل أيونات الكالسيوم من المحلول وتسمح للتفاعل بالاستمرار بسرعة أكبر مما هو معتقد على أساس قوة الحمض وحدها وذلك بسبب ظاهرة الاتحاد (Association) أو بمعنى أصح التركيب الخطافي (Chelation) التي تسببها هذه المجموعة. وقد درس Pant and Pathak<sup>(٦)</sup> حديثاً (فى عام ١٩٧٢) تأثير الأحماض الضعيفة والقلويات على إذابة عدد من صخور الفوسفات الهندية، ووجدوا أن أقواها تأثيراً هو حمض الستريك، وقد استنتجوا أن ذلك راجع إلى قوة الإذابة لتلك الأحماض وأيضاً لطبيعة أيوناتها فى تكوين معقدات.

#### ميكانيكية التفاعل الستريك / الفوسفات :

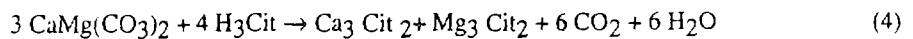
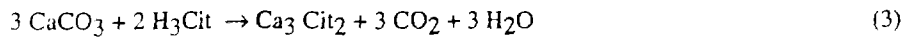
لقد وُجد<sup>(٥)</sup> أن التفاعل بين حمض الستريك (والأحماض العضوية الأخرى) وفوسفات ثلاثى الكالسيوم، يبدو بوضوح أنه تفاعل إذابة حامضية مباشرة. بتحليل الكالسيوم الموجود فى المحلول، وجد المؤلفان أن النسبة المئوية للكالسيوم توجد كفسفات أحادي الكالسيوم  $Ca(H_2PO_4)_2$  وكانت بنسبة ٣٢٪، وذلك حسب التفاعل الآتى (بالنسبة لحمض الستريك) :



وقد تأكد بعد إجراء عدة تجارب فى هذا العمل، أن ستترات ثلاثى الكالسيوم هو الذى يكون سائداً فى المحلول وليس الأحادى أو الثنائى. وقد استغللت هذه الظاهرة المهمة (التي هى مقدرة أيونات الكالسيوم على تكوين مركبات ضعيفة التآين أو متحدة مع أيون السترات) فى التحكم فى ذوبانية الفوسفات (عدم ذوبانيته تماماً) عند معاملة هذه الحامات لإذابة اليورانسيوم منها، وبناء عليه فقد أمكن إذابة اليورانسيوم انتقائياً (Selectively) مع ترك الفوسفات كما هو بدون إذابة.

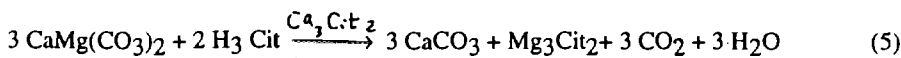
#### كيميائية تفاعل حمض الستريك مع الكربونات :

توجد الكربونات أساساً فى الحامات كالكالسييت ( $CaCO_3$ ) ودولوميت ( $CaMg(CO_3)_2$ ) وتحت الظروف العادية فإن تفاعل حمض الستريك مع هذين المعدنين يكون كالتالى :



وحيث يمثل كاتيون الكالسيوم (فى الكالسييت) نصف المكونات الكاتيونية المولبية فى الدولوميت، فإنه يمكنه أن يمنع تماماً وسهولة تفاعل الكالسييت، بينما يتفاعل الدولوميت جزئياً

بإضافة سترات الكالسيوم. ويعبارة أخرى فإن تفاعل الدولوميت مع حمض الستريك في وجود سترات الكالسيوم يمكن تمثيله بالمعادلة :



وقد أثبتت التجارب التي أجريت على خام الطفلة الكربونية ذلك التفاعل، كما ثبت تميز حمض الستريك في إذابة اليورانيوم من ذلك الخام.

#### كيمياء تفاعل حمض الستريك مع اليورانيوم :

أثبت (Neuman and Havil (1949)<sup>(٧)</sup> أن معقد سترات اليورانيل يكون ثابتاً في كل من المحاليل الحمضية والقاعدية، وأن نسبة اليورانيوم إلى السترات في المعقد تكون بنسبة ١/١ في المدى من الأس الهيدروجيني الواقع بين ٣ و ٥، ٤، وربما تكون النسبة أكبر من ذلك في المحاليل المتعادلة والقاعدية وأن هذا المعقد يتفكك فقط عند الأس الهيدروجيني ٧. وقد اثبت (Neuman and Havil (1951)<sup>(٨)</sup> أن المعقد سترات اليورانيل (١/١) يوجد في المحلول كجزئين ثنائي (Dimer) عند وجود زياده من السترات، كما وجد (Feldman (1951)<sup>(٩)</sup> أنه في المدى من الأس الهيدروجيني من ٢ إلى ٧ فإن أيونات اليورانيل والسترات تتحد لتكون معقدات بالنسبتين  $\text{U}_2\text{R}$ ,  $\text{UR}$  وأن المعقدات ذات النسبة  $\text{UR}$  تعتبر أكثر ثباتاً. وقد وجد Heitner and Bobtelsky<sup>(١٠)</sup> أنه يوجد نوعين من معقدات سترات اليورانيل الأول يوجد بنسبة ١/١ (يورانيل/سترات) ويتواجد في المدى من الأس الهيدروجيني من ٤-٧، والثاني يوجد بنسبة ٣/٢ ويتواجد في المدى من ٧-٩، ويمثل المعقد الأول بالصيغة التركيبية  $[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$  والذي يعتقد أنه ربما يكون في حالة اتزان مع المعقد  $[\text{UO}_2\text{Cit}_2]^{2-}$  عند الأس الهيدروجيني ٦. أما المعقد الثاني فيمثل بالصيغة التالية:  $[(\text{UO}_2)_2\text{Cit}_3]^{4-}$  وهو صعب التكوين.

وعند الأس الهيدروجيني ٩ يتفكك المعقد مكوناً هيدروكسيد اليورانيل. وقد أثبتت (Li et al.<sup>(١١)</sup> أنه في المدى من الأس الهيدروجيني من ٩، ١ إلى ٥، ٢ يتواجد المعقد سترات اليورانيل (١/١) كجزئى أحادى (Monomer) في المحلول. أما حسب (Li and White (1960)<sup>(١٢)</sup> فإن أيون اليورانيل يكون فقط المعقد ١/١ مع السترات.

وقد وجد (Rajan and Martell (1964)<sup>(١٣)</sup> أن ميكانيكية اتحاد أيون اليورانيل (في المدى من الأس الهيدروجيني من ٢ إلى ٤) تكون من خلال تفكك ٣ ذرات هيدروجين من مجموعات الكربوكسيل الموجوده بحمض الستريك، وبناء عليه فإنه في هذا المدى من الأس الهيدروجيني



يكون كلا من  $H_3Cit^-$ ،  $H_2Cit^{2-}$  معقدات مع أيون اليورانيل (ولا يستبعد تكون المعقد  $UO_2HCit^-$  حتى عند الأس الهيدروجيني ٢). قد وجد المؤلفان السابقان أن عملية تكوين الجزيئات الثنائية (Dimerization) في هذا المعقد تحدث عند زيادة تركيز أيون اليورانيل في المحلول.

وأخيراً فقد درس (Ohyoshi et al. (1975)<sup>(١٤)</sup> إمكانية تكون معقدات اليورانيل في وسط من حمض الستريك عند أرقام هيدروجينية منخفضة وعند تركيزات أيون اليورانيل في المدى من  $10^{-1}$  إلى  $10^{-٦}$  مولر (لتفادي عملية البلمرة)، وقد استعملوا سلسلة من المحاليل يوجد فيها  $H_3Cit$  ثابتاً بينما تختلف نسب كلا من  $H_2Cit^{2-}$ ،  $HCit^{3-}$ ، ووجدوا أنه توجد ثلاثة معقدات (بالنسبة ١/١) في المدى من الأس الهيدروجيني من ٢،٢ إلى ٢،٩ وهي:  $(UO_2HCit)^-$ ،  $(UO_2H_2Cit)$ ،  $(UO_2H_3Cit)^+$

### الإذابة الانتقائية لليورانسيوم من خام الحجر الرملي الفوسفاتي باستخدام حمض الستريك

لتنفيذ التقنية الجديدة المقترحة وهي إذابة اليورانسيوم انتقائياً (Selectively) مع ترك الفوسفات (والكربونات) بدون إذابة، فقد تمت أولاً دراسة الخواص العامة لإذابة كلا من اليورانسيوم وخامس أكسيد الفوسفور ( $P_2O_5$ ) بواسطة حمض الستريك من خام الحجر الرملي الفوسفاتي، وذلك بإجراء عدة مجموعات من تجارب الإذابة تم فيها تغيير تركيز حمض الستريك، نسبة الخام/المحلول، زمن الإذابة وأخيراً درجة الحرارة. وقد تبين أن النسبة المئوية لخام أكسيد الفوسفور الذائب تزيد بزيادة كمية الحمض ونقصان وزن عينة الفوسفات عند تثبيت حجم محلول الإذابة، وبالعكس تزيد نسبة الإذابة بزيادة حجم المحلول مع تثبيت كمية الحمض. وعلى هذا فباستخدام نسبة الخام/المحلول ٥/١ وتغيير تركيز الحمض من ٥ إلى ٤٠٠ كيلوجرام/طن خام، أمكن التوصل إلى عدة نتائج نوجزها فيما يلي:

- ١- إمكانية إذابة اليورانسيوم كلياً من خام الحجر الرملي الفوسفاتي بواسطة حمض الستريك.
- ٢- إمكانية تحقيق إذابة تفاضلية (انتقائية) لليورانسيوم بالنسبة لخامس أكسيد الفوسفور.
- ٣- أن تفاعل حمض الستريك مع خام الفوسفات ذو طبيعة محدودة نسبياً وذلك تحت الظروف الخاصة بهذا العمل على الأقل.
- ٤- زيادة إذابة الفوسفات بدرجة بسيطة عند زيادة درجة حرارة محلول الإذابة وخاصة عند استعمال كميات صغيرة من الحمض، وبالعكس فإن تأثير درجة الحرارة كان واضحاً على

إذابة اليورانيوم وخاصة باستعمال كميات كبيرة من حمض الستريك.

عند تشيبت كمية الحمض عند ٥٠، ١٠٠، ٣٠٠ كيلو جرام/طن خام وتغيير نسبة الحام/المحلول من ١/١ إلى ١/١٠، أمكن استنتاج ما يلي :

١- عند نسب الحام/المحلول العالية (١/١ - ٢/١) كانت إذابة كلا من الفوسفات واليورانيوم منخفضة بالرغم من التركيز العالى نسبياً لحمض الستريك.

٢- بتقليل نسب الحام/المحلول إلى أقل ما يمكن لوحظ أن الإذابة تكون عالية بالنسبة لليورانيوم بالرغم من أن تركيز الحمض عند ذلك يكون منخفضاً نسبياً، وعلى العكس فإن ذوبانية الفوسفات تقل بدرجة كبيرة عند درجة حرارة الغرفة أو حتى عند ٦٠م.

٣- لم تصل إذابة الفوسفات في جميع التجارب التي تم تنفيذها إلى نسب معقولة، فقد كانت أعلى نسبة إذابة عند درجة حرارة الغرفة هي ١٦٪ وعند ٦٠م لم تتعدى ٢٢ - ٢٤٪ وذلك باستعمال نسبة خام/محلول ١/١٠٠ عند تركيز الحمض ٣،١ جرام/لتر علي الترتيب.

وهكذا يتضح أن انخفاض نسبة الحام/المحلول تفيذ في إذابة اليورانيوم أساساً وبدرجة أقل جداً في إذابة خامس أكسيد الفوسفور.

في محاولة لتحسين درجة الانتقائية التي أمكت التوصل إليها سابقاً، تم توجيه محاليل الإذابة نحو إذابة دفعات جديدة من الحام، ومن ذلك اتضح إمكانية إغناء (Enrichment) اليورانيوم إلا أن انخفاض النتائج يعود للإنخفاض التدريجي في تركيز الحمض، ومن ناحية أخرى فإن النتائج الثابتة تقريباً لإذابة خامس أكسيد الفوسفور بالرغم من انخفاض تركيز الحمض، لم يمكن تفسيرها إلا كنتيجة لإنخفاض نسبة الحام/المحلول (زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول).

ومن ناحية أخرى فقد وجد أن زمن الإذابة لا يؤثر أيضاً على تحسين إذابة كلا من اليورانيوم أو خامس أكسيد الفوسفور. كما أتضح أن درجة نعومة الحام لا تؤثر في تحسين نسبة إذابة كلا من اليورانيوم أو الفوسفات.

وبالنسبة لدرجة الحرارة فقد اتضح أنها ذات أهمية كبيرة (بجانب المحافظة علي نسب خام/محلول منخفضة) في الحصول على إذابة كاملة لليورانيوم، بينما اتضح أن أهمية تركيز الحمض تعتبر ثانوية نسبياً.

يتضح مما سبق أن النتائج قد تبدو للوهلة الأولى وكأنها متناقضة حيث يلاحظ زيادة محسوسة فى نسبة الإذابة لكلاً من اليورانيوم وخامس أكسيد الفوسفور رغمًا عن انخفاض تركيز الحمض (الذى ينتج عن انخفاض نسبة الخام/المحلول). ولم يمكن فى الواقع تفسير تلك النتائج إلا عن طريق افتراض وجود أحد العوامل التى تظهر لتعذب دورها عند زيادة الأس الهيدروجينى (انخفاض نسبة الخام/المحلول)، ويعتقد أن هذا العامل يمكن أن يعزى إلى ظاهرة الإتحاد (Association) التى يتميز بها ملح سترات الكالسيوم والتى ينتج عنها الانخفاض الشديد فى درجة تأين الملح<sup>(٥)</sup>.

#### **ذويانية سترات الكالسيوم :**

تمت دراسة ذويانية سترات ثلاثى الكالسيوم ( $Ca_3Cit_2$ ) فى تركيبات مختلفة من حمض الستريك، ووجد أنها أعلى مما ينتج عن تفاعل هذا الحمض مع خام الفوسفات، مما أمكن معه إستبعاد أن تكون درجة الذويانية تلك هي السبب فى إيقاف تفاعل حمض الستريك مع خامات الفوسفات، واستطراداً على هذا فإنه لا يمكن القول بأن زيادة تفاعل حمض الستريك مع الفوسفات عند انخفاض نسبة الخام/المحلول يعود لزيادة فى ذويانية سترات الكالسيوم، بل على العكس من ذلك فإن تلك الذويانية تقل كلما قل تركيز الحمض. يؤدى هذا إلى القول بأن اتحاد (عدم تأين) سترات الكالسيوم هو المسئول عن الزيادة فى تفاعل حمض الستريك مع الفوسفات حيث أن هذا الإتحاد سوف ينتج عنه استبعاد سترات الكالسيوم المتكونه من نطاق التفاعل مما يسمح بالمزيد من التفاعل حتى يمكن المحافظة على درجة الإتران.

#### **التحكم فى التفاعل بين حمض الستريك والفوسفات والإذابة الانتقائية لليورانيوم :**

تمت معالجة النتائج والحقائق السابقة حتى يمكن التوصل إلى الظروف التى يمكن معها إذابة كل أو معظم اليورانيوم تفاضلياً أو انتقائياً أى عدم إذابة أى فوسفات، وبناءً عليه فقد تم تطبيق الفكرة التى تم اقتراحها وهى إمداد محلول الإذابة بكمية كبيرة من ملح سترات الكالسيوم بحيث تكون كافية لأن يظل الملح فى حالة مناسبة من عدم الإتحاد (التأين)، ولكى يتم الوصول إلى ذلك فقد كان لابد أن يكون العمل فى وسط تكون فيه نسبة الخام/المحلول كبيره نسبياً. وتحت هذه الظروف سوف لا يستطيع المحلول حمل أى أيونات أخرى من الكالسيوم وبالتالي سوف لا يتم أى تفاعل بين الحمض ومعدن الفوسفات. وتجدر الإشارة فى هذا الصدد إلى أن عدم ذويانية معدن الفوسفات لا يمنع اليورانيوم به من أن يكون سترات اليورانيل الذائبة وقد يرجع هذا إلى أن قابلية تكوين معقد بين اليورانيوم الداسي والسترات

تفوق بكثير القابلية بين اليورانيوم السداسى والفوسفات (١٥)، ومن المفيد أن نذكر هنا ما قاله آتشولر وآخرون فى عام ١٩٥٨ (١٦) من تميز الشبكة البلورية السداسية لمعدن الفوسفات بالانفتاح بحيث تسمح باستيعاب كميات مختلفة من العناصر الشحيحة.

وهكذا أمكن بعد إجراء عدة تجارب التوصل إلى أنه بإضافة ٢٥٠ كيلوجرام/طن خام سترات كالسيوم إلى ٤٦٠ كيلو جرام حمض ستريك /طن خام، والعمل عند نسبة خام/محلول ٣٠/١ وعند درجة حرارة ٧٠°م لمدة ٢,٥ ساعة يمكن إذابة اليورانيوم تماماً وعدم إذابة الفوسفات بالمره. ونظراً إلى أن تلك النتائج قد تم الحصول عليها باستخدام الحجر الرملى الفوسفاتى بمنطقة قطراني الذى يتميز بوجود اليورانيوم به فى الحالة المؤكسدة السداسية، كان من الضرورى دراسة إمكانية تطبيق هذه التقنية على خامات الفوسفات العادية (البحرية) والتي يتواجد معظم اليورانيوم بها فى حالة التأكسد الرباعية. وعلى هذا فقد تم تطبيق النتائج السابقة على خام الفوسفات من وادى النيل بمنطقة السباعية، وأجريت تجارب الإذابة باستخدام حمض الستريك فقط دون الدخول فى تفصيلات الإذابة الانتقائية لانخفاض نسبة اليورانيوم (٤٤ جزء فى المليون) وذلك فى وجود وعدم وجود الحديد كعامل مؤكسد. وقد ثبت أن حوالى ٣٠٪ فقط من اليورانيوم قد ذابت فى الحالة الأولى بينما فى وجود الحديد قد ذاب اليورانيوم كاملاً مما يشير إلى أهمية وجود اليورانيوم فى حالة التأكسد السداسية قبل تكوين معقد مع السترات.

#### الإذابة الانتقائية لليورانيوم من خام الطفلة الكربونية باستخدام حمض الستريك

تم تطبيق التقنية المقترحة للإذابة الانتقائية على خام الطفلة الكربونية فى منطقة قطراني والذى تمثل المكونات القابلة للتفاعل فيه مع حمض الستريك أساساً فى معدنى الكربونات الكالسيوم والدولوميت بجانب بعض أكاسيد الحديد. وقد تمت فى البداية بتحديد الخواص العامة لإذابة هذا الخام فى حمض الستريك فقط، وقد أمكن بالفعل فى نطاق تلك التجارب إذابة اليورانيوم تماماً عند درجة حرارة الغرفة باستخدام ٢٠٠ كيلو جرام حمض ستريك/طن خام استخدم أغلبها فى معادلة حوالى ٥٠، ٧٠٪ من الدولوميت والكالسيوم على الترتيب وكان الرقم الهيدروجينى للمحلول يتجاوز ٥,٥. وقد وجد أن ظروف الإذابة هذه تتحسن باستخدام الخام المغسول منه الأملاح الذئبة حيث تنخفض كمية الحمض اللازمة إلى ١٥٠ كيلو جرام /طن خام لإذابة اليورانيوم تماماً بينما تقل ذوبانية الدولوميت والكالسيوم إلى ٤٨، ٦١٪ على

الترتيب ؛ وقد يرجع السبب فى هذا التحسن إلى الانخفاض النسبى فى نسبة الخام/المحلول مما ينتج عنه زيادة اتحاد سترات الكالسيوم. وبالإضافة إلى هذا فإن إزالة الأملاح الذائبة تمنع التداخلات الناتجة عن تأثير الأيون المشترك والتي تخل بشروط الاتزان.

هذا وعن طريق تثبيت ظروف الإذابة الأخرى وزيادة درجة الحرارة إلى ٦٠م لم نشاهد أى تحسن فى إذابة اليورانسيوم بينما تزيد نسبة الإذابة الكلية لأكسيد الماغنيسيوم وتنخفض ذوبانية أكسيد الكالسيوم وذلك ظاهرياً فقط حيث أن هذا الانخفاض يعود إلى ترسيب الكالسيوم كسترات بارتفاع درجة الحرارة.

تم بعد ذلك دراسة تأثير زمن الإذابة ووجد أنه لا يؤثر على إذابة الكالسيوم عند درجة حرارة الغرفة، بينما تتأثر إذابة الدولوميت فقط عند درجة الحرارة ٦٠م ، هذا ولم تتأثر نسبة اليورانسيوم فى كلتا الحالتين سوى تأثيراً طفيفاً.

وبزيادة نسبة الخام/المحلول إلى ١/١ بدلا من ١٠/١ أمكن التوصل إلى خفض نسبة إذابة أكسيد الكالسيوم إلى أقل من نصف الكمية السابق إذابتها عند نسبة خام / محلول ١٠/١. وقد وجد أن إذابة اليورانسيوم لا تتأثر تقريباً بانخفاض نسبة الخام/المحلول وذلك رغما عن الإنخفاض الحاد فى تركيز حمض الستريك من ١٠٠ جرام/لتر إلى ١٠٤ جرام لتر فقط ، بينما كانت إذابة الكالسيوم ثابتة طوال الوقت عند حوالى ٥١-٥٥٪ . وفى محاولة للتخلص من معادن الكربونات تماما تم إجراء عملية تكليس لعينتين من خام الطفلة الكربونية عند درجتى الحرارة ٥٠٠، ١٠٠٠م ؛ ولكن عند إجراء تجارب الإذابة بعد ذلك انضح عدم ذوبان اليورانسيوم الذى لا بد وأنه قد تحول إلى صورة أخرى (Refractory) تقاوم الذوبان فى حمض الستريك .

#### **التحكم فى التفاعل بين حمض الستريك والكربونات والإذابة الانتقائية لليورانسيوم :**

تم تطبيق التقنية المقترحة لإذابة اليورانسيوم إنتقائياً بواسطة خليط من حمض الستريك وسترات الكالسيوم على خام الطفلة الكربونية بهدف منع الكالسيوم من الذوبان مع تحويل الدولوميت إلى كربونات كالسيوم غير ذائبة وسترات ماغنيسيوم ذائبة بهدف توفير إستهلاك حمض الستريك .

بعد إجراء التجارب أمكن التوصل إلى أنه باستخدام ٣١٢ كيلو جرام حمض ستريك / طن خام مع ٣٧٣ كيلو جرام سترات كالسيوم/طن خام فى نسبه خام / محلول ٦/١ لمدة ساعة

واحدة أمكن إذابة اليورانسيوم إنتقانيا ومنع الكالسيت تماما بينما يتحول الدولوميت إلى كربونات كالسيوم غير ذائبة وسترات ماغنسيوم ذائبة.

وبجانب إمكانية الإذابة الانتقائية لليورانسيوم والمحافظة على الحمض من الاستهلاك فإن من المميزات الأساسية للتقنية المقترحة لإذابة اليورانسيوم بحمض الستريك وسترات الكالسيوم إمكانية استرجاع معظم المواد المستخدمة فى عملية الإذابة لهدف إستعمالها فى إذابة دفعات جديدة من الخام؛ ويتم هذا فى الواقع عن طريق المعالجة الكيميائية المناسبة لمحلول الإذابة الناتج. ونظرا لأن هذا الأخير يتركب كيميائياً من حمض الستريك وسترات الكالسيوم وسترات اليورانيل بالإضافة إلى سترات الماغنسيوم وسترات الحديد فإن فصل الحمض عن الأملاح المصاحبة لابد وأن يكون الخطوة الأولى وذلك عن طريق استخدام الكحول المشلى حيث تتسرب الأملاح بينما يبقى الحمض ذائبا فى المحلول الكحولى ثم باستخدام الخواص الكيميائية المختلفة لتلك الأملاح يمكن فصلها عن بعضها البعض .

### **إستخلاص اليورانسيوم من محاليل حمض الستريك الحاملة له ولوحتي تشغيل إستخلاص اليورانسيوم من الخام الفوسفاتي وخام الطفلة الكربونية**

من النتائج المتحصل عليها والخاصة بإذابة اليورانيم من خامى الحجر الرملى الفوسفاتي وخام الطفلة الكربونية بمنطقة قطرانى ، إتضح أن المحاليل الحاملة لليورانيم الناتجة تتكون من سترات الكالسيوم وزيادة من حمض الستريك بجانب سترات اليورانيل، وفى الواقع يمثل سترات الكالسيوم الموجود فى المحلول الكمية المضافة لمنع فوسفات ثلاثى الكالسيوم أو كربونات الكالسيوم من الذوبان. ونتيجة لوجود الدولوميت وأكاسيد الحديد فى خام الطفلة الكربونية فإن محلول الإذابة الحامل لليورانيم فى هذه الحالة سوف يحتوى على سترات الماغنسيوم والحديد.

وتعتبر الميزة الأساسية لهذه التقنية المقترحة (إضافة سترات الكالسيوم إلى حمض الستريك فى محلول الإذابة) أن سترات الكالسيوم تمنع ذوبان مركبات الكالسيوم، ونتيجة لذلك فإن إستهلاك حمض الستريك سوف يقل بدرجة كبيرة. وهناك ميزة أخرى لهذه التقنية (وتعتبر فى الواقع أهم من مجرد توفير الحمض من الاستهلاك) وهى إذابة اليورانيم من الفوسفات حيث أنه يذوب إنتقانيا (Selectively) بدون إذابة أى كمية من الفوسفات (أو الكربونات). وهذا مهم جداً من ناحية الحفاظ على البيئة حيث يمكن إذابة اليورانيم وتعتبر

هذه عملية غسيل لخام الفوسفات بحمض الستريك مضافاً إليه سترات الكالسيوم حيث يتم إذابة اليورانيوم إنتقائياً مع عدم إذابة أية كمية من الفوسفات ليتم الحصول على اليورانيوم كمنتج ثانوي (By-Product) فى هذه الحالة . ويتم بعد ذلك معالجة الخام الخالى من اليورانيوم بحمض الكبريتيك لإنتاج أسمدة فوسفاتية نظيفة بيئياً . هذا مع العلم أنه فى الطريقة التقليدية لإنتاج الأسمدة الفوسفاتية بمعاملة خام الفوسفات بحمض الكبريتيك مباشرة سوف يذوب اليورانيوم مع الفوسفات مما ينتج عنه إنتاج أسمدة ملوثة باليورانيوم وإذا أريد استخلاص اليورانيوم من هذه المحاليل فستكون عملية معقدة . ويظهر نتيجة لذلك أن كميات ضئيلة سوف تستهلك من حمض الستريك وهى فى الواقع الكمية التى تلزم لتكوين المعقد سترات اليورانيول . ولكى يمكن القول بأن هذه التقنية المقترحة إقتصادياً تماماً ؛ فإنه يجب أن يتم استرجاع حمض الستريك والكمية المضافة من ملح سترات الكالسيوم للتدوير (Recycle) لإذابة اليورانيوم من دفعات جديدة من الخام .

وعلى ضوء المناقشة السابقة فإن محاليل الإذابة الحاملة لليورانيوم تتكون أساساً من حمض الستريك وسترات الكالسيوم وسترات اليورانيول بجانب سترات الماغنسيوم وسترات الحديد . ومن هذا التركيب يتضح أنه يجب فصل الحمض عن الأملاح المصاحبة (Salting-Out) باستخدام الكحول الميثيل (MeOH) . وبعد ذلك تعالج أملاح السترات لفصل سترات اليورانيول وسترات الكالسيوم .

### لوحة التشغيل الأولى

**إذابة اليورانيوم إنتقائياً من خام المحجر الرطب الفوسفاتي**

**(فصل اليورانيوم عن حمض الستريك وسترات الكالسيوم)**

تم تحضير محلول الإذابة الحامل لليورانيوم بتطبيق التقنية المقترحة وذلك باستخدام الخليط المكوّن من ٤٦٠ كيلو جرام حمض الستريك/طن خام ، ٢٥٠ كيلو جرام سترات كالسيوم/طن خام فى نسبة خام/محلول ٣٠/١ وكان زمن الإذابة (التقليب) ٢,٥ ساعة عند درجة الحرارة ٧٠°م وقد كان تركيز محلول الإذابة الناتج كما يلى: ١٥,٣ جرام حمض ستريك/لتر ، ٨,٣ جرام سترات كالسيوم/لتر ، ٣٠ ملليجرام يورانيوم/لتر (على أساس ١/إذابة).

فصل حمض الستريك عن أملاح السترات المصاحبة :

تم تحضير ثلاثة سلاسل من المحاليل لإجراء تجارب فصل الأملاح الذائبة عن الحمض

بالكحول المشيلي (Salting-Out) لتحديد نسبة الكحول/المحلول المائي المناسبة للوصول إلى فصل كامل لأملاح السترات .

١- فى السلسلة الأولى تم إضافة كميات متزايدة من الكحول إلى حجوم متساوية من محلول الإذابة . وبعد ذلك تم تحليل أكسيد الكالسيوم (CaO) فى الراسب بعد فصله بالترشيح؛ وقد تم فصل ٩٨,٣ ٪ من سترات الكالسيوم باستعمال نسبة كحول/محلول مائسى ١/٧ . ويمكن تفسير احتياج سترات الكالسيوم إلى نسب كحول / محلول مائى عاليه إلى أن الملح يوجد فى المحلول بتركيزات منخفضة. ومن الجدير ذكره هنا أن سترات اليورانيل يتم فصله باستخدام نسب كحول/محلول مائى منخفضة نسبياً .

٢- فى السلسلة الثانية تم العمل على نفس محلول الإذابة السابق ولكن بعد تركيزه بالتبخير إلى ثلث حجمه الأصى (3x). فى أثناء عملية التبخير ثم ترسيب حوالى ١٠ ٪ من ملح سترات الكالسيوم وقد تم فصل هذه الكمية بالترشيح . ومن نتائج التحليل لسترات الكالسيوم المفصولة بالكحول المشيلي وجد أن حوالى ٩٩,٥ ٪ من سترات الكالسيوم الموجودة فى المحلول قد تم فصلها باستعمال نسبة كحول/محلول مائى ١/٥ .

٣- فى السلسلة الثالثة تم تبخير المحلول لتركيزه أكثر إلى  $\frac{1}{17}$  من حجمة الأصى (27x). وفى أثناء عملية التبخير تم ترسيب حوالى ٦٤ ٪ من الملح والذى تم فصله بالترشيح؛ وكان تركيز المحلول (الرشيع) هو ٣٨٣ جرام حمض ستريك/لتر ، ٦٠ جرام سترات كالسيوم/لتر ، ٧,٥ جرام يورانيوم / لتر (أو ١٤,٥ جرام سترات يورانيل/لتر) . ومن نتائج تحليل CaO فى الأملاح المفصولة بالكحول المشيلي وجد أن ٩٩,٦ ٪ من الملح قد تم فصلها باستعمال نسبة كحول/محلول مائى ١/٣ .

وعلى ذلك يمكن استنتاج أن تركيز المحلول بالتبخير قبل عملية الفصل بالكحول المشيلي تعتبر مهمة جداً . وبعيداً عن أن عملية التركيز بالتبخير سوف تقلل نسبة الكحول/المحلول المائى المستخدمة ، فإن كمية الكحول المطلقة المستخدمة سوف تنخفض جداً . ولزيادة كفاءة العملية ، يتم استرجاع الكحول بفصله عن الحمض بواسطة التقطير لاستخدامة من جديد .

فصل سترات اليورانيل عن سترات الكالسيوم :

تعتبر كمية الأملاح المفصولة بالكحول هى الجزء الذائب المتبقى (٣٦ ٪) من كمية



سترات الكالسيوم المضافة سابقاً بالإضافة إلى سترات اليورانيل . ولفصل سترات اليورانيل عن سترات الكالسيوم فقد استغلّت ظاهرة الفرق الكبير في ذوبانيتها في الماء ، فبينما تعتبر سترات اليورانيل سهلة الذوبان في الماء فإن سترات الكالسيوم تعتبر شحيحة الذوبان في الماء (لاتزيد الكمية القابلة للذوبان عن ٩ . . جرام/لتر) .

وعلى أساس معاملة طن من الخام فإن الأملاح المفصولة ستكون ٩٠ كيلو جرام سترات كالسيوم، ١,٧٤ كيلو جرام سترات يورانيل (٩ . . كيلو جرام يورانيوم). وعند إذابة هذه الأملاح المفصولة في حوالي ١٠٠ لتر ماء (نسبة ١/١) فإن سترات اليورانيل ستذوب تماماً وأما سترات الكالسيوم فيذوب منه ٩٠ جرام فقط (وتمثل هذه الكمية ٠.١٪ فقط من كمية سترات الكالسيوم المفصولة بالكحول). يتم إضافة كمية سترات الكالسيوم (١,٨٩ كيلو جرام) المفصولة بالكحول إلى كمية سترات الكالسيوم المفصولة بالتبخير سابقاً.

المحلول (الأس الهيدروجيني له ٥) الذي يحتوى على سترات اليورانيل الذائبة (٦,١٧ جرام سترات يورانيل/لتر أو ٩ جرام يورانيوم/لتر) وعلى كمية سترات الكالسيوم الذائبة (٩٠ جرام) يعامل لفصل اليورانيوم عن الكالسيوم بإدخال كربونات الأمونيوم  $(NH_4)_2CO_3$  التي ستسمح بفصل الكالسيوم على شكل كربونات كالسيوم غير ذائب ؛ وذلك بإضافة ٢ كيلو جرام من كربونات الأمونيوم وهي الكمية المكافئة (Stoichiometric) لكلا من سترات الكالسيوم (١,٥ كيلو جرام) وسترات اليورانيل (٥ . . كيلو جرام). يتم بعد ذلك فصل كربونات الكالسيوم المترسبة بالترشيح ويتبقى اليورانيوم في المحلول على شكل المعقد ثلاثي كربونات يورانيل الأمونيوم  $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$  وسترات الأمونيوم وأي زيادة محتملة من كربونات الامونيوم. وعلى الرغم من أن اليورانيوم يوجد في المحلول على هيئة المعقد كربونات يورانيل الأمونيوم الذي يمكن أن يتحلل بسهولة بإمرار البخار الساخن في المحلول<sup>(١٧)</sup>؛ فإنه نتيجة لوجود السترات فإن اليورانيوم لن يترسب لانه يكون سترات اليورانيل الذائب ، لذا فإنه لترسيب اليورانيوم من هذا المحلول فقد تم إتباع طريقتين :

الطريقة الاولى : في هذه الطريقة يتم تبخير المحلول إلى أن يجف تماماً حيث يتبقى سترات اليورانيل بينما تتطاير الأمونيا وثاني أكسيد الكربون . يتم بعد ذلك حرق سترات اليورانيل عند ٥٠٠م ليتم الحصول على بودرة ثالث أكسيد اليورانيوم  $UO_3 \cdot 2H_2O$  (الأكسيد البرتقالي) .

الطريقة الثانية : في هذه الطريقة يتم إمرار البخار في المحلول حيث يتم تطاير الأمونيا وثاني أكسيد الكربون (ويتم استرجاعهما بعد ذلك) ويظل اليورانيوم في المحلول كملح السترات

بجانب بعض حمض الستريك. يتم بعد ذلك إضافة الكحول المشلى لهذا المحلول لترسيب سترات اليورانيل وفصله عن الحمض بالترشيح . ويتم بعد ذلك فصل الحمض عن الكحول بالتقطير حيث يتطاير الكحول عند ٧٠م .

وقد تم تصميم لوحة التشغيل (شكل رقم ١) اعتماداً على النتائج السابقة لإذابة اليورانيوم إنتقائياً(Selectively) من خام الحجر الرملي الفوسفاتي باستخدام خليط من حمض الستريك وسترات الكالسيوم .وعلى أساس ١ طن خام يلزم إضافة ٤٠٠ كيلو جرام حمض ستريك ، ٢٥٠ كيلو جرام سترات كالسيوم فى نسبة خام/محلول ١/٣٠ باستعمال ٢,٥ ساعة كزمن تقليب عند درجة الحرارة ٧٠م . ويحتوى محلول الإذابة الناتج على ١٥,٣ جرام حمض ستريك / لتر ، ٨,٣ جرام سترات كالسيوم /لتر وعلى ٣٠ ملليجرام يورانيوم / لتر . وبعد تبخير هذا المحلول وتركيزه إلى  $\frac{1}{17}$  من حجمته الأصلية (27x) وبعد فصل الأملاح المترسبة بالتبخير ؛ يتم إضافة الكحول المشلى بنسبة كحول/محلول مائى ١/٣ لفصل حمض الستريك عن السترات المتبقية فى المحلول. ويمكن استرجاع الحمض لتدويره (Recycle) للاستعمال من جديد وذلك بعد فصله عن الكحول بالتقطير. يتم إذابة الأملاح المفصولة فى ١٠٠ لتر ماء لإذابة سترات اليورانيل، بينما تظل سترات الكالسيوم غير ذائبة (حيث يمكن ترشيحه واستعماله من جديد).

ولفصل اليورانيوم (سترات اليورانيل) من بعض الأثار التى ذابت معه من الكالسيوم (سترات الكالسيوم)، يضاف كربونات الأمونيوم إلى المحلول لترسيب الجير ككربونات كالسيوم غير ذائبة، وفى نفس الوقت يتحول اليورانيوم إلى معقد الكربونات الذائب. وبعد فصل كربونات الكالسيوم بالترشيح يكون المحلول محتويًا على ثلاثى كربونات يورانيل الأمونيوم وسترات الأمونيوم والزيادة من كربونات الأمونيوم. يمر البخار فى هذا المحلول لطرده الأمونيا وثانى أكسيد الكربون (حيث يمكن استرجاع كربونات الأمونيوم لإعادة استخدامها من جديد). يجفف المحلول بعد ذلك بالتبخير ويلي ذلك حرق سترات اليورانيل عند درجة الحرارة ٥٠٠م للحصول على الأكسيد البرتقالي  $UO_3 \cdot 2H_2O$  كمنتج نهائى.

### لوحة التشغيل الثانية

#### إذابة اليورانيوم إنتقائياً من خام الطفلة الكربونية

(فصل اليورانيوم عن حمض الستريك وسترات الكالسيوم والمغنسيوم والحديد)

كما ذكر سابقاً فإن محلول الإذابة الناتج من خام الطفلة الكربونية (المزال منه الأملاح

الذائبة) يحتوى على سترات الماغنسيوم والحديد بجانب المركبات المهمة وهى سترات اليورانيل وحمض الستريك وسترات الكالسيوم. لذلك فإن أول خطوة يجب إتخاذها لمعالجة هذا المحلول هى فصل حمض الستريك جانباً عن أملاح السترات باستخدام طريقة الفصل بالكحول الميثيلي (Salting-out) كما اتبع فى لوحة التشغيل السابقة الخاصة بمعاملة خام الحجر الرملي الفوسفاتي (شكل رقم ١).

يحتوى محلول الإذابة الناتج بعد معاملة الخام حسب الظروف المثلى المذكورة سابقاً على ٢٨ جرام حمض ستريك/لتر ، ٨٠ جرام سترات ماغنسيوم/لتر، ٥٨,٥ جرام سترات كالسيوم/لتر وحوالى ٤٠ ملليجرام يورانيوم/لتر، بجانب حوالى ١,٢ جرام سترات حديدك/لتر (الرقم الهيدروجيني للمحلول ٤,٣).

#### **فصل حمض الستريك عن أملاح السترات المصاحبة :**

يعتبر محلول الإذابة الناتج من خام الطفلة الكربونية أكثر تركيزاً من المحلول الناتج من خام الحجر الرملي الفوسفاتي ، لذلك فإن ٦ مرات تركيز (بالتبخير) كانت كافية (٦٠٠٠-١٠٠٠ لتر). ونتيجة لذلك فإن ٧٠٪ من سترات الكالسيوم قد تم ترسيبها (حيث فصلت بالترشيح وحفظت جانباً) بينما يظل سترات الماغنسيوم واليورانيوم فى المحلول . بعد فصل سترات الكالسيوم المترسبة بعد التبخير ، فإن المحلول يكون تركيزه كالتالى: ٢٤٧ جرام حمض ستريك/لتر، ١١٠ جرام سترات كالسيوم/لتر ، ٥٢ جرام سترات ماغنسيوم/لتر ، ٨٠ جرام سترات حديدك/لتر وأخيراً ٥٠٠ جرام سترات يورانيل /لتر. يضاف الكحول الميثيلي للمحلول باستعمال نسب كحول/محلول مائى مختلفة للوصول إلى ترسيب كامل للأملاح الموجودة، ومن النتائج التى تم الحصول عليها وجد أن حوالى ٩٦,٥٪ من سترات الكالسيوم وحوالى ١٠٠٪ من سترات الماغنسيوم وحوالى ١٠٠٪ من سترات اليورانيل قد تم ترسيبها باستعمال نسبة الكحول/المحلول المائى ١/٣. بعد فصل الأملاح المترسبة بالكحول ، يتم فصل الحمض عن الكحول بالتقطير لإعادة إستعمالهما من جديد.

#### **فصل سترات الكالسيوم عن أملاح السترات الأخرى :**

كما اتبع فى فصل أملاح السترات عن بعضها البعض فى لوحة التشغيل السابقة (شكل رقم ١) وذلك بالاعتماد على الاختلاف فى ذوبانية الأملاح فى الماء ، فإن ذلك قد اتبع هنا أيضا . وحيث أن ذوبانية سترات الكالسيوم هى ٩٠٠ جرام /لتر فقط ، ولذلك فقد تم التحكم فى كمية الماء المضافة (بالتأكد من ذوبان كل سترات الماغنسيوم وذوبان أقل ما يمكن من

سترات الكالسيوم) . لذلك فقد تم أولاً تعيين ذوبانية سترات الماغنسيوم تجريبياً ووجدت أنها حوالى ٨٣٠ جرام/لتر وعلى أساس معاملة طن من الخام فإن الكمية الناتجة من سترات الماغنسيوم هي حوالى ٥٢ كيلو جرام وتحتاج إلى حوالى ٦٠ لتر من الماء لتذوب كلياً ، مع العلم أن هذه الكمية من الماء ستذيب كلا من سترات اليورانيل وسترات الحديد في نفس الوقت تاركة معظم سترات الكالسيوم غير ذائبة (ماعدا الكمية الذائبة والتي لاتتعدى ٩٠٠ . جرام / لتر) . يتم فصل سترات الكالسيوم غير الذائبة بالترشيح ثم تضاف إلى الكمية السابقة التي تم فصلها نتيجة الترسيب بالتبخير .

#### فصل اليورانيوم عن السترات المصاحبة :

لفصل اليورانيوم عن السترات التي لازالت تصاحبة وهي سترات الماغنسيوم والكميات القليلة من سترات الحديد وسترات الكالسيوم ، يضاف كربونات الأمونيوم (٤٠٠ كيلو جرام/ طن خام) للمحلول حيث يتم تحويل سترات اليورانيل إلى معقد ثلاثى كربونات يورانيل الأمونيوم الذائب، أما أملاح السترات الأخرى فستتحول إلى كربونات غير ذائبة . وبعد فصل الأملاح المترسبة ككربونات يحتوى الرشيح على ثلاثى يورانيل الأمونيوم وسترات الأمونيوم والزيادة من كربونات الأمونيوم .

يتم فصل اليورانيوم بتطبيق نفس التقنية المتبعة فى لوحة التشغيل الأولى (بالتبخير لطرذ الأمونيا وثانى أكسيد الكربون) وعلى العموم فإن كمية حمض الستريك المتكونة نتيجة التحلل المائى لسترات الماغنسيوم والحديد أثناء عملية التبخير سوف تمثل خسارة إذا لم تسترجع وهى حوالى ٥٥ كيلو جرام / طن . وبعد ذلك يعامل هذا المحلول بالكحول لترسيب الملح (سترات اليورانيل) . أما حمض الستريك والكحول فيتم فصلهما بالتقطير لاسترجاعهما لاستعمالهما من جديد .

ولتعيين نسبة الكحول/المحلول المائى المناسبة فقد تم تحضير محلول صناعى (Synthetic) يحتوى على نفس التراكيز (٥٠٠ جرام سترات يورانيل/لتر ، ٥١ جرام حمض ستريك / لتر) ثم قسم إلى ثلاثة أقسام واستعملت ثلاثة نسب كحول / محلول مائى وهى ١/٣ ، ١/٢ ، ١/٤ . وتحليل اليورانيوم المفصول فى كل تجربة وجد أنه كان كالتالى: ٧٨,٢ ، ٨٩,٨ ، ١٠٠,١٪ على الترتيب ، ومنه يتضح أن النسبة ١/٤ هى الملائمة لتتمام ترسيب اليورانيوم . تضاف كمية حمض الستريك المفصولة عن الكحول بالتقطير (٥١ كيلو جرام / طن) إلى الكمية الأساسية المفصولة سابقاً (٢٤٧ كيلو جرام/طن) ، ويظهر من ذلك أن الفقد فى الحمض

هو حوالي ١٥ كيلو جرام فقط . أما سترات اليورانيل المترسب فيحول إلى الأكسيد البرتقالي  $UO_3 \cdot 2H_2O$  بالحرق عند درجة الحرارة ٥٠٠ م لمدة ساعة كما ذكر في لوحة التشغيل الأولى. ويوضح الشكل رقم ٢ الخطوات المتبعة بالتفصيل لمعاملة خام الطفلة الكربونية بخليط من حمض الستريك وسترات الكالسيوم لإذابة اليورانيوم إنتقائياً .

### المراجع

- 1- Johnston , H.W., N.Z.J. Sci. Tech. , 33,B.(1952).
- 2- Wagner, P. , In: Krumm, H.E., S. African J. Sci., 49. (1953)
- 3- Krumm , H.E. , S.African J. Sci . , Vol . 49 (1953).
- 4- Johnston , H.W. , N.Z.J.Sci. Tech. ,36 , B. (1954) .
- 5- Johnston, H.W. and Miller, R.B., N.Z.J. Sci. 2 (1959).
- 6- Pant, G.N.and Pathak , D.N., Indian J. Appl. Chem. , Vol. 35 (1972).
- 7- Neuman, W.F. and Havil , J.R. , USAEC Report , 2829 (1949).
- 8- Neuman, W.F. and Havil, J.R., J. Am. Chem. Soc. Vol. 73 (1951).
- 9- Feldman , I. and Neuman, W.F., Chem. Abst., Vol . 45 (1951).
- 10- Heitner, C. and Bobtelsky, M., Bull. Soc. Chem. France, 21 (1954).
- 11- Li, N.C. et al., J. Inorg. and Nucl. Chem. , Vol. 12 (1959).
- 12- Li, N.C. and White , J.M., J. Inorg. and Nucl. Chem. , Vol. 16 (1960).
- 13- Rajan , K.S. and Martell, A.E., Illinois Instit. of Tech., Chicago, Report AT (11-1) 1020 (1964) .
- 14- Ohyoshi, E. et al., Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 48(1), (1975).
- 15- Dounce, A.L. et al. , Manhatt. Project Tech. Sect. Div. VI , 1 Part I , (1949).
- 16- Altschuler, Z.S. et al., U.S. Geol. Survey, Prof. Paper 314 - D, (1958).
- 17- Langston, B.G. et al. , J. Metals, Vol. 9 (1957).

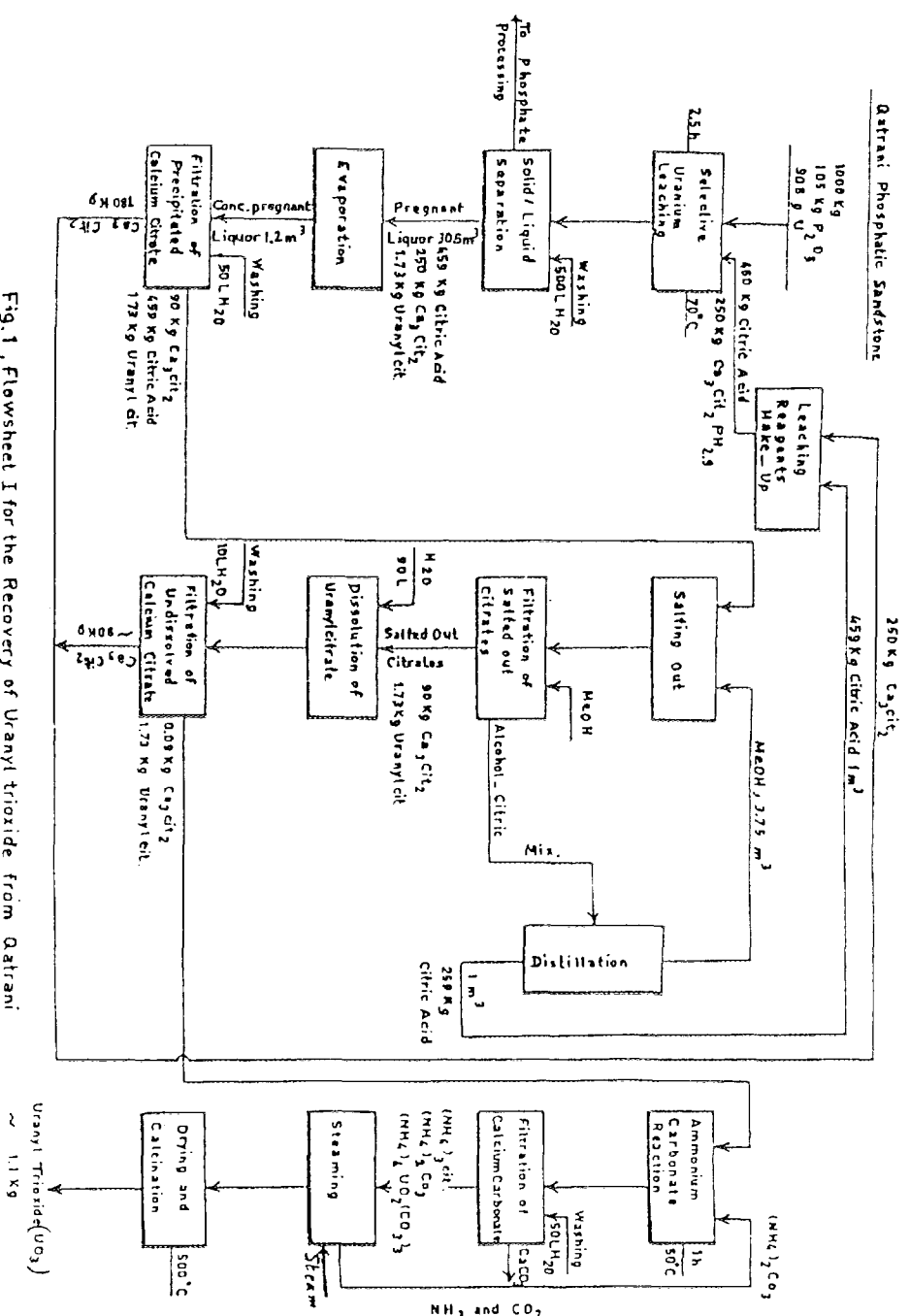


Fig.1, Flowsheet I for the Recovery of Uranyl trioxide from Qatrani Phosphatic Sandstone.

Gaitrani Carbonaceous Shale

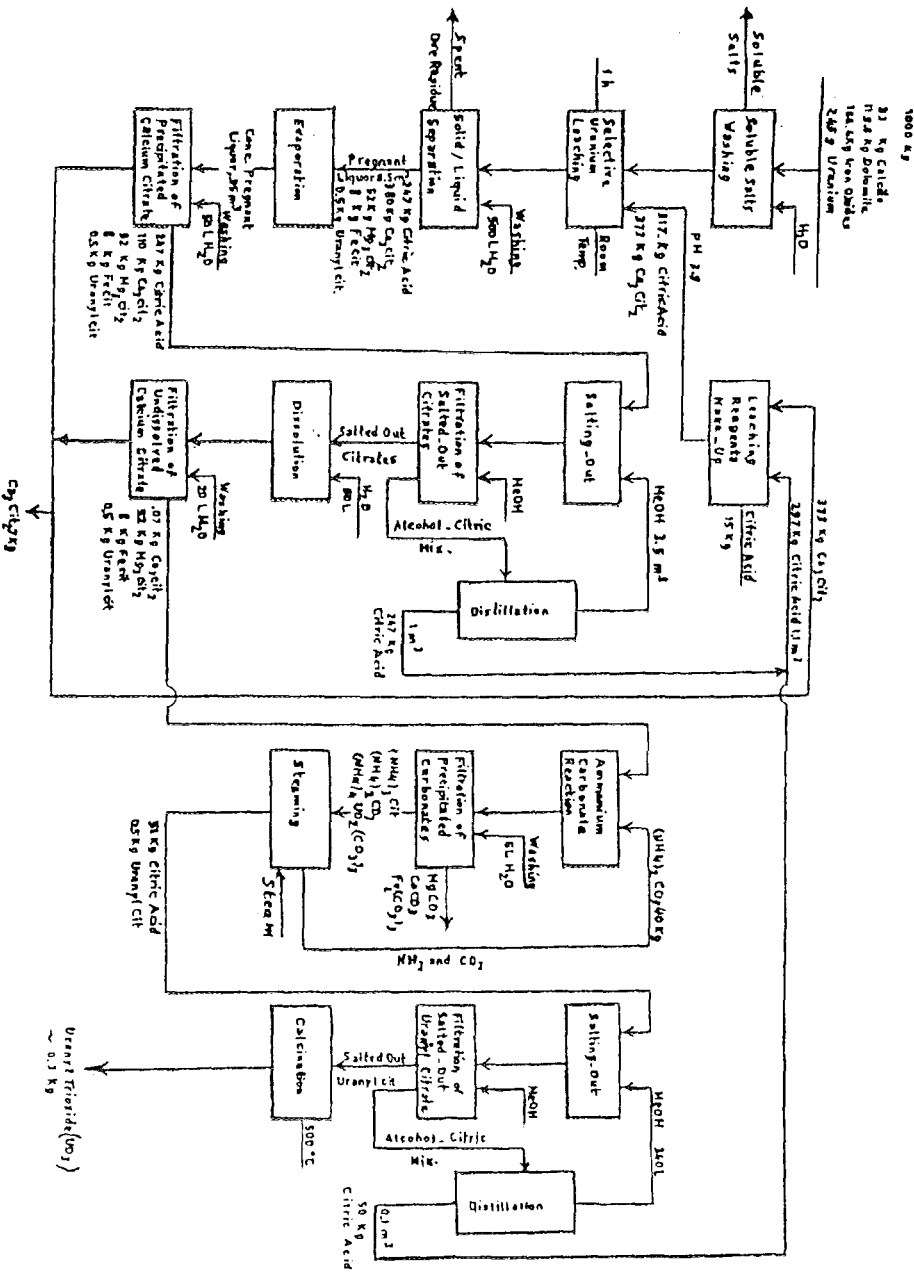


Fig. 2, Flowsheet II for the Recovery of Uranyl Trioxide from Gaitrani Carbonaceous Shale.

leached. The achieved results were also applied on conventional marine phosphate ores (Nile Valley phosphate).

Such a proposed technique was then applied upon Qatrani carbonaceous shale where the only constituents susceptible for reaction with citric acid involve mainly the carbonate minerals calcite and dolomite beside some iron oxides. From the general leaching characteristics of this ore material in citric acid it was found that uranium could be completely leached while carbonate minerals have been partially dissolved by applying the selective technique involving calcium citrate, it has been possible to prevent completely the dissolution of calcite mineral while dolomite was converted to insoluble calcium carbonate and soluble magnesium citrate.

Based upon chemical treatment, it has indeed been possible to design two comparable flowsheets in which most of the reagents could be recycled. In case of Qatrani phosphatic sandstone (flowsheet 1), citric acid was primarily separated by methyl alcohol, while the salted out uranyl and calcium citrates were separated from each other by making use of their differential solubility values in water. Thus while calcium citrate is sparingly soluble, uranyl citrate is highly soluble. In solution, uranium was then converted to uranyl carbonate after adding ammonium carbonate, followed by evaporation to dryness and calcination to obtain the uranyl trioxide. In case of leach liquors of Qatrani carbonaceous shale flowsheet 2, separation of uranium, citric acid and calcium citrate from each other is identical to the procedure used for phosphatic sandstone. However since the equivalent leach liquor would contain magnesium and iron citrates, they have been converted to their equivalent insoluble carbonates by adding ammonium carbonate.



# URANIUM LEACHING FROM PHOSPHATIC SANDSTONE AND SHALE OF QATRANI USING CITRATE AS A NEW LEACHING REAGENT

E. M. Hussein

(Nuclear Materials Authority, Cairo, Egypt)  
Ph. D. Thesis, Faculty of Science, Ain Shams Univ., Cairo (1980)

## Abstract

Uranium is found in Qatrani area (Southwest of Cairo and North of lake Qarun) in various forms in sedimentary rocks. Two important ore materials have been chosen for studying the recovery of their uranium contents namely; the phosphatic sandstone and the carbonaceous shale.

The main emphasis in this Thesis is the choice of an acid that would selectively leach uranium from these ores while leaving calcium phosphate and carbonate minerals almost completely intact. Citric acid was indeed found advantageous due primarily to its strong ability to form stable complexes with uranium over a wide range of pH values beside the possibility of controlling the solubility of calcium-bearing compounds by adding calcium citrate. The latter is actually characterized by its ability to exist in an unionized or associated form in citric acid solutions.

From the general leaching characteristics of both uranium and  $P_2O_5$  from Qatrani phosphatic sandstone by citric acid, it was found that uranium could be completely leached beside the possibility of realizing a differential leaching percent values vs  $P_2O_5$  which is generally of limited solubility. Such a low solubility of  $P_2O_5$  has even been completely inhibited by providing calcium citrate to the citric acid solutions in amounts sufficient to exist in an optimum ionized non-associated state. Such a provision would render the solution unable to carry any further calcium ions and thus the breakdown of the phosphate mineral was hindered while uranium has completely been selectively