



366 / -
2007

-

366 / -

استخلاص اليورانيوم من الفسفات السورية بطريقة صلب-سائل باستخدام محاليل قلوية

الكيميائي: حبيب شليويط
الدكتور: موسى الابراهيم

هيئة الطاقة الذرية السورية، قسم الكيمياء، دمشق- ص.ب: 6091

الخلاصة

حددت تراكيز اليورانيوم في رسوبيات الفسفات السورية، تبين أنها تقع ما بين 50 - 110 ppm ونتيجة لذلك تشحن التربة بالفسفات بمعدل 22 كغ/هكتار وهو ما يعادل شحن 5- 50 غرام يورانيوم لكل هكتار عند إضافة الفسفات كسماد. استخدمت الفسفات المطحونة والمنتجة من المناجم السورية لاستخلاص اليورانيوم بطريقة الغسل بالكربونات. استخدمت محاليل قلوية من الكربونات وبيكربونات الصوديوم لحل اليورانيوم بشكل انتقائي تقريباً من الفسفات. فصل الحديد والالمنيوم والتيتانيوم وغيرهم خلال عملية الغسل. كما درست انحلالية كل من الموليبدات و الألومينات و الفنادات و الفسفات بالإضافة إلى بعض العناصر المعدنية في محلول الغسل باستخدام تقانات التحليل المتوفرة. يمكن استخدام هذه التقنية قبل تصنيع سماد ثلاثي سوبر فسفات TSP حيث يكون محتوى المنتج النهائي من اليورانيوم أقل.

الكلمات المفتاحية: اليورانيوم، غسل، كربونات الصوديوم، فسفات.

Recovery of uranium from the Syrian phosphate by solid - liquid method using alkaline solutions

Habib Shlewit, Moussa Alibrahim

Atomic Energy Commission, Chemistry Department, P.O.Box 6091. Damascus/Syria

Abstract

Uranium concentrations were analyzed in the Syrian phosphate deposits. Mean concentrations were found between 50 and 110 ppm. As a consequence, an average phosphate dressing of 22 kg/ha phosphate would charge the soil with 5-20 g/ha uranium when added as a mineral fertilizer.

Fine grinding phosphate produced at the Syrian mines was used for uranium recovery by carbonate leaching. The formation of the soluble uranyl tricarbonate anion $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ permits use of alkali solutions of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts for the nearly selective dissolution of uranium from phosphate. Separation of iron, aluminum, titanium, etc., from the uranium during leaching was carried out.

Formation of some small amounts of molybdates, vanadates, phosphates, aluminates, and some complexes metal was investigated.

This process could be used before the manufacture of TSP fertilizer, and the final products would contain smaller uranium quantities.

Key Words: Uranium, Leaching, sodium carbonate, phosphate.

سأهم كل من الأنة صفاء العيق والسيد اغناطوس رزق الله في تحضير المحاليل الخاصة بهذا البحث، إضافة إلى المساهمة في إجراء التجارب المخبرية والتحليل المرافقة.

المحتويات	
الموضوع	رقم الصفحة
الخلاصة	4
المقدمة	4
المواد والطرائق والقياسات	6
النتائج والمناقشة	7
الخاتمة وكلمة الشكر	12
المراجع	14-13

الخلاصة

حددت تراكيز اليورانيوم في رسوبيات الفسفات السورية، تبين أنها تقع ما بين 50-110 ppm ونتيجة لذلك تشحن التربة بالفسفات بمعدل 22 كغ/هكتار وهو ما يعادل شحن 5-50 غرام يورانيوم لكل هكتار عند إضافة الفسفات كسماد.

استخدمت الفسفات المطحونة والمنتجة من المناجم السورية لاستخلاص اليورانيوم بطريقة الغسل بالكربونات.

استخدمت محاليل قلووية من الكربونات وبيكربونات الصوديوم لحل اليورانيوم بشكل انتقائي تقريباً من الفسفات. فصل الحديد والالمنيوم والتيتانيوم وغيرهم خلال عملية الغسل. كما درست انحلالية كل من الموليبدات و الألومينات و الفنادات و الفسفات بالإضافة إلى بعض العناصر المعدنية في محلول الغسل باستخدام تقانات التحليل المتوفرة.

يمكن استخدام هذه التقنية قبل تصنيع سماد ثلاثي سوبر فسفات TSP حيث يكون محتوى المنتج النهائي من اليورانيوم أقل.

المقدمة

تتوفر معلومات قليلة عن الأثر التراكمي لليورانيوم في التربة وكذلك انتقاله إلى النبات نتيجة التسميد بالأسمدة الفسفافية. استناداً إلى مورتقيدت وبيتون (1) تبين أنه لا زيادة تراكمية لليورانيوم في التربة والنبات نتيجة تجارب أجريت لفترة طويلة باستخدام ثلاثي سوبر فسفات كسماد. كما نشرت نتائج مشابهة من قبل همامو وزملائه (2). وبيّن هؤلاء الباحثون أن عدم وجود أثر تراكمي لليورانيوم في التربة هو مفاجئة كبيرة، آخذين بعين الاعتبار حركية اليورانيوم السداسي التكافؤ (أيونات اليورانيل) وأن اليورانيوم الموجود في سماد الفسفات قد غسل وانتقل إلى المياه الجوفية عن طريق رشح مياه الحقول. دُرِسَ ازدياد تركيز اليورانيوم في التربة السطحية والمياه الجوفية ومياه الأقبية بعد فترة طويلة من التسميد من قبل العديد من الباحثين (3,4,5). يمكن لليورانيوم أن يكون في بنية الأباتيت على شكلين U^{4+} حيث يتبادل الموقع مع أيون الـ Ca^{2+} في بللورة الأباتيت أو على شكل يورانيل U^{6+} (6).

تقع توضعات الفسفات السورية في منتصف البلاد ويقدر احتياطي الفسفات القابلة للاستثمار بحوالي 600 مليون طن. يحول جزء من هذا الاحتياطي إلى سماد ثلاثي سوبر فسفات TSP في الشركة العامة للأسمدة بحمص. تحتوي صخور الفسفات المستخدمة في معامل السماد الفسفاتي على اليورانيوم. ينتقل معظم اليورانيوم (أكثر من 80%) إلى حمض الفسفور عندما تعالج

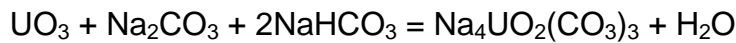
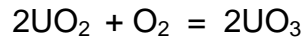
صخور الفسفات بحمض الكبريت. ينتقل بذلك اليورانيوم إلى السماد المصنّع لدى تحويل حمض الفسفور إلى TSP ويكون المنتج ملوثاً (7).

ان استخدام محاليل الكربونات مفيد في معالجة الخامات الحاوية على محتوى عالٍ من الفلزات الكربوناتيّة بشكل خاص، حيث تطحن عينات من المادة الخام الحاوية على الكربونات واليورانيوم معاً ليكون سطح فلزات اليورانيوم أكبر خلال عملية الغسل للحصول على مردود مقبول (8). حلّ % 40 فقط من اليورانيوم لمرحلة واحدة، حيث يمكن إعادة ذلك عدة مرات (9). تتحلل فلزات اليورانيوم المؤكسد في محاليل الكربونات بسهولة و تحتاج فلزات اليورانيوم الرباعي التكافؤ إلى معالجة مركزة تتضمن الأكسدة وزمن مزج أطول ودرجات حرارة عالية لزيادة انحلال اليورانيوم.

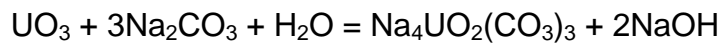
استنتج في عدد كبير من الدراسات أن وجود حد أدنى من تركيز البيكربونات في محلول الغسل لمنع ترسب جزء من اليورانيوم، والتركيز الأولي للبيكربونات مقدار يعتمد على نوعية الخام حيث يمكن أن تستهلك كمية البيكربونات أو تتشكل خلال عمليات الغسل (10،11).

يجب أن تكون من الناحية الاقتصادية كمية البيكربونات في محلول الغسل المشحون (في نهاية عملية الغسل) أقل ما يمكن، حيث تعدل الكمية المتبقية بالقلوي قبل إجراء عملية ترسيب اليورانيوم (7). أظهرت الدراسات أن محلول يحتوي على 80 غرام/لتر بيكربونات يتفكك منه حوالي % 30 نتيجة تدفق تيار هوائي بالدرجة °C 75 خلال 1.5 ساعة و يتفكك % 48 منه خلال 24 ساعة و أنه يمكن تعويض هذه الكمية بوجود % 1 غاز الكربون CO₂ في التيار الهوائي المستخدم (12،13). تبين في دراسات على مستوى الوحدة الرائدة (9) باستخدام شروط غسل جوية طبيعية بضغط ودرجة حرارة منخفضة ولخامات مختلفة، أن استخدام 25-60 غرام/لتر Na₂CO₃ و 5-25 غرام/لتر NaHCO₃ وفق شروط حركية طريقة قابلة للتطبيق بالإضافة لطريقة الغسل بالحمض.

المعادلات العامة الممثلة لانحلال اليورانيوم في محاليل كربونات/بيكربونات هي (8):



تضاف البيكربونات لمحلول الغسل لتحاكي ترسب جزء من اليورانيوم في المحلول من خلال تفاعل اليورانيوم مع أيون الهيدروكسيل المتشكل في محلول الكربونات نتيجة لتفاعل اليورانيوم مع الكربونات بغياب البيكربونات كما يلي (8)



إضافة إلى انتقائية الغسل بالكربونات هنالك ميزات أخرى متضمنة نقاوة المحلول الناتج والسهولة النسبية لإنتاج اليورانيوم بنوعية مقبولة على الأغلب، كما يمكن ترسيبه من محلول الغسل المشحون، إضافة إلى أن محلول الكربونات غير آكال نسبياً وآمن عند الاستعمال أكثر من المحاليل الحمضية (8).

تعمل حالياً وحدة تركيز الفسفات في موقع المناجم الشرقية باستخدام الماء لإغناء الفسفات حيث يصل تركيز خماسي أكسيد الفسفور الى حوالي 33%. يهدف هذا العمل إلى استرداد اليورانيوم من الفسفات خلال عملية تركيز الفسفات في وحدة تركيز فوسفات الشرقية في موقع المناجم وذلك باستخدام محلول الكربونات بدلاً من استخدام الماء كما هو الحال في الوقت الراهن.

الجزء العملي

المواد والطرق والقياسات

التجهيزات:

استخدمت عينات قياسية من الفسفات، كما تم تحديد اليورانيوم في عينات الفسفات قبل وبعد الغسل، كذلك تم تحديد المحتويات الأخرى في الفسفات ومحاليل الغسل أيضاً باستخدام تقانة الفلورة- تقانة الامتصاص الذري AAS والمطيافية الضوئية UV-VIS وتقانة الأشعة السينية المتفلورة XRF.

المواد:

استخدمت عينات عيارية من الفسفات لتحديد نسبة غسل اليورانيوم والمحتويات الأخرى. الكواشف الأخرى المستخدمة في هذا العمل بدرجة النقاوة المخبرية.

الطرائق والقياسات:

طحنت عينات الفسفات حتى أصبح قياس الحبيبة $150 \mu m$ وجففت في فرن بالهواء في الدرجة $110^\circ C$ لمدة ساعة واحدة، عولجت عينات الفسفات (10 غرام لكل عينة) بمحاليل (كربونات/ بيكربونات الصوديوم) وبتراكيز مختلفة وفي شروط مختلفة من زمن المزج ودرجة الحرارة والنسبة الحجمية من المؤكسد/محلول الغسل.

عرف مردود غسل اليورانيوم كما يلي:

نسبة الغسل = محتوى اليورانيوم في الطور المائي $\times 100$ / محتوى اليورانيوم المتبقي في الطور الصلب.

النتائج والمناقشة

وصّفت عينات الفسفات الأصلية قبل المعالجة بتقانات الامتصاص الذري AAS والأشعة السينية المتفلورة XRF والتحليل بالتنشيط النتروني NAA. يبين الجدول 1 تركيب نوعين من الفسفات السورية فسفات الشرقية وفسفات خنيفيس، إضافة إلى خواص الفسفات الشرقية المركزة والناجمة عن وحدة التركيز.

الجدول 1 تركيب توضعات الفسفات السورية

Element	Charkia (ppm)	Pre- Conc. Charkia (ppm)	Khnefifis (ppm)
P ₂ O ₅	27%	33%	31%
Fe	3160	2980	2958
Na	2150	1985	2310
Mo	10.6	9.85	12.3
Al	1650	1590	1850
Zn	144	140	123
La	13.6	13.4	29.2
Sm	5.17	5.2	11.6
Ce	29.3	29.0	59.6
Gd	6.57	6.45	9.86
U	53	52	79
F	1.75%	1.72%	2.3%
V	72	70	125

بين الجدول أعلاه أن فسفات الشرقية المركزة قد أغنيت بخماسي أكسيد الفسفور P₂O₅ لكن بقية المركبات الأخرى فيها بقيت بدون تغيير يذكر بالتركيز، وأن محتوى اليورانيوم في فسفات خنيفيس هو الأعلى لذلك استخدمت في هذا العمل.

الغسل بكاربونات الصوديوم

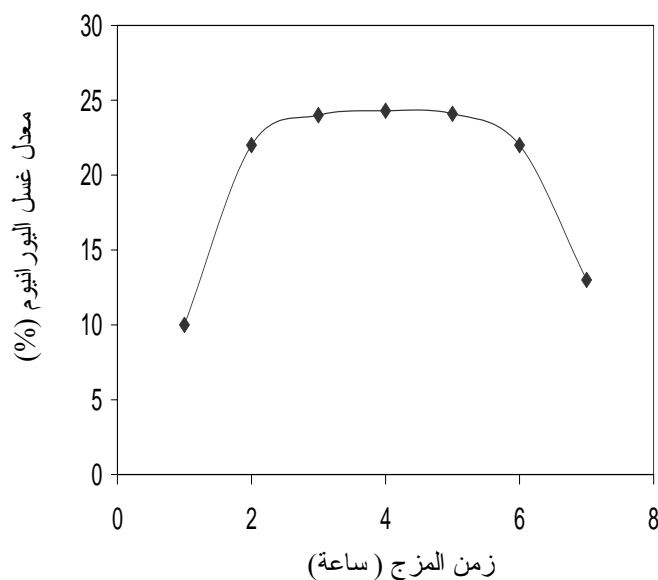
مزجت عينات من فسفات خنيفيس المطحونة (10 غرام لكل عينة) مع 50 ml من محاليل كاربونات الصوديوم الحاوية على 0.25، 0.5، 0.75، 1.0 مول/لتر منه لمدة ثلاث ساعات بدرجة حرارة تتراوح ما بين 60-70°C على صفيحة سخان كهربائي يمكن التحكم بدرجة حرارتها ومزودة بخلاط مغناطيسي.

يبين الجدول 2 تأثير تركيز محلول كربونات الصوديوم على مردود غسل اليورانيوم والفلور، حيث أن مردود غسل العناصر الأخرى الموجودة في الفسفات ضئيل بالمقارنة مع مردود غسل اليورانيوم والفلور.

الجدول 2 مردود غسل اليورانيوم والفلور كتابع لتركيز كربونات الصوديوم في محلول الغسل

F. Leaching rate (%)	U. Leaching rate %	[Na ₂ CO ₃] (M)
45	19.0	0.25
57	23.5	0.50
62	18.2	0.75
69	17.6	1.0

يمكننا الاستنتاج مما سبق أن مردود غسل اليورانيوم يزداد بازدياد تركيز محلول كربونات الصوديوم حتى 0.5 مول/لتر. لكن ينخفض بعد ذلك مردود الغسل بازدياد تركيز الكربونات أكثر من ذلك. يعود ذلك ربما إلى ترسب جزء من اليورانيوم أو وجود جزء منه بالتكافؤ الرباعي. أجريت تجارب لاستنتاج أثر زمن الخلط على مدار الساعة خلال 12 ساعة ووجد أن زمن الخلط المثالي هو ثلاث ساعات، يبدأ بعدها ترسب اليورانيوم على شكل يورانات الصوديوم وتبدأ معقدات اليورانيوم المنحلة بالتناقص بسرعة كما هو موضح بالشكل 1.



شكل 1 زمن الخلط كتابع لمردود غسل اليورانيوم

تأثير تركيز البيكربونات في تركيز ثابت من الكربونات

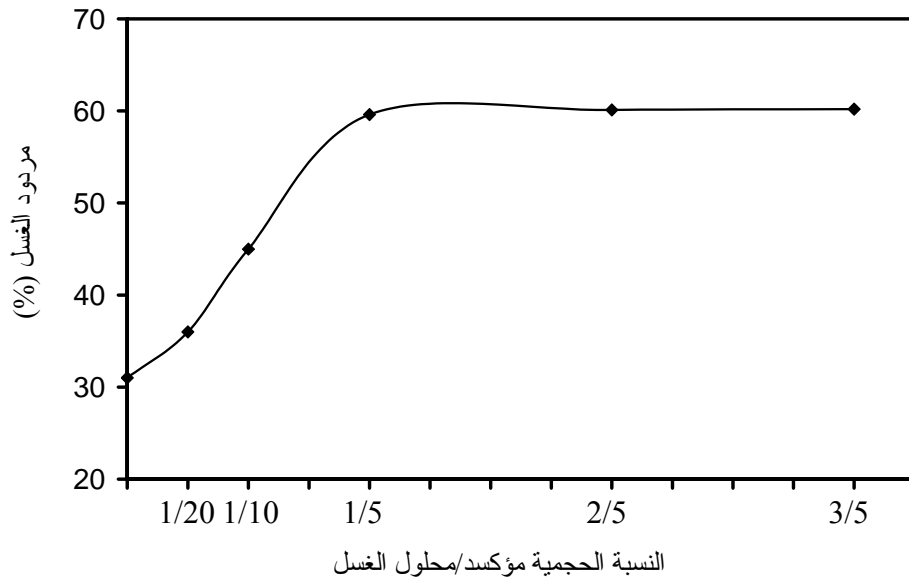
مزجت عينات من الفسفات المطحون (10 غرام لكل عينة) مع 50 ml من محاليل كربونات الصوديوم 0.5 M تحتوي على التوالي: 0.05، 0.10، 0.15، 0.25 mol/l من بيكربونات الصوديوم لمدة 3 ساعات بالدرجة 60-70 °C .
أشارت النتائج إلى أن أعلى مردود غسل لليورانيوم وصل إلى 31% وذلك بازدياد تركيز البيكربونات المضافة إلى محلول 0.5 M من كربونات الصوديوم (الجدول 3) بينما بقي مردود غسل الفلور ثابت تقريباً.

الجدول 3 مردود غسل U و F كتابع لتركيز البيكربونات

U. Leaching rate %	F. Leaching rate (%)	[NaHCO ₃] (M)
24.5	55	0.05
31.2	54.5	0.10
31.4	55.2	0.15
31.2	55.3	0.25

تأثير الأكسدة

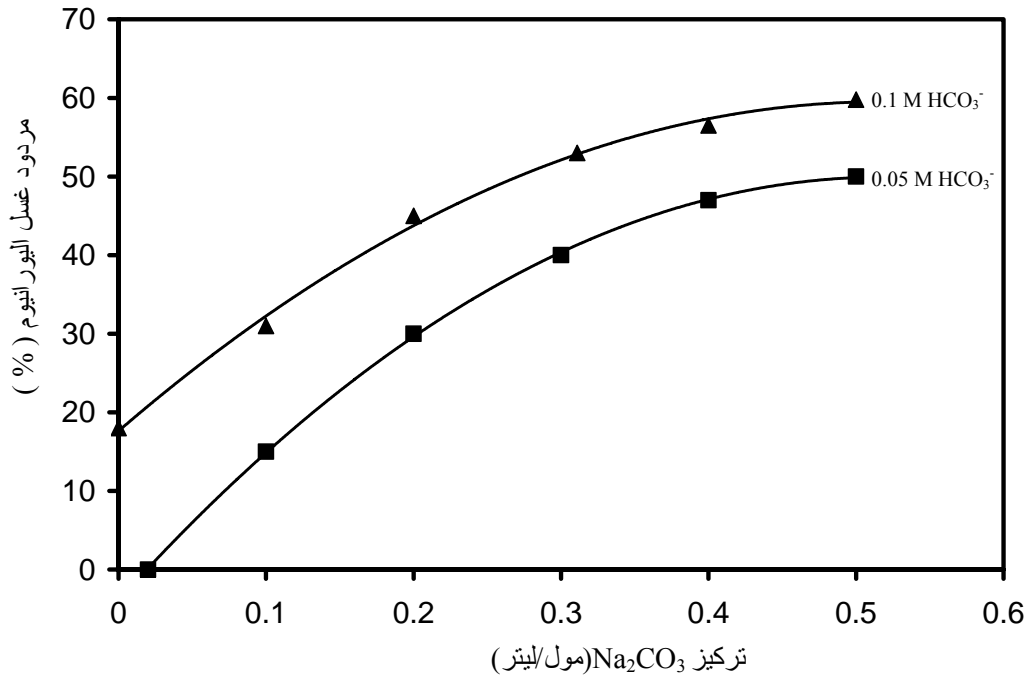
استخدم الماء الأكسجيني 30% لتحديد تأثير الأكسدة على مردود غسل اليورانيوم. مزجت عينات (10 غرام لكل عينة) من عينات الفسفات المطحون مع 50 ml من محلول الغسل الحاوي على 0.5 mol/l كربونات الصوديوم و 0.1 mol/l بيكربونات الصوديوم، أضيف لعينات الفسفات نسب حجمية مختلفة من الماء الأوكسجيني/محلول الغسل. الشكل 2 يمثل تأثير النسب الحجمية للمؤكسد/محلول الغسل كتابع لمردود غسل اليورانيوم الذي يزداد بشكل ملحوظ من حوالي 30% إلى 60% تقريباً بازدياد النسبة الحجمية للمؤكسد/محلول الغسل من 0 الى 5/1.



الشكل 2 تأثير النسبة الحجمية مؤكسد/ محلول الغسل كتابع
لمردود غسل اليورانسيوم

تأثير الكربونات بوجود تركيز ثابت من البيكربونات

يمثل الشكل 3 تأثير زيادة تركيز الكربونات في محلول الغسل بوجود تركيز ثابت من البيكربونات على مردود غسل اليورانسيوم بنسبة حجمية من الماء الاوكسجيني/محلول الغسل = 5/1, وذلك بنفس الشروط التجريبية السابقة (60-70 سيلزيوس، 3 ساعات زمن الخلط). لوحظ تحسن واضح في مردود غسل اليورانسيوم بزيادة تركيز الكربونات، كما أن 0.05 mol/l من البيكربونات هو التركيز الأدنى اللازم.



الشكل 3 تأثير تركيز الكربونات بوجود تركيز ثابت من البيكربونات على مردود غسل اليورانيوم.

بينت تجارب غسل أخرى باستخدام محلول غسل يحتوي على نسب حجمية مختلفة من كربونات/بيكربونات الصوديوم وذلك بتركيز ثابت للمزيج، أن الكمية الغير كافية من أيونات البيكربونات تزيد من أيونات الهيدروكسيل ($\text{pH} < 10.5$) فيترسب ثنائي يورانات الصوديوم ويؤدي إلى بطء في سرعة التفاعل بأكمله.

ان مركبات الحديد والالمنيوم والتيتان وغيرها غير منحلة في محاليل الكربونات الى حد ما (8)، ويتم بذلك فصلها عن محلول اليورانيوم خلال عملية الغسل.

بينت التحاليل الكيميائية تواجد تراكيز ضئيلة من الموليبيدات والنيوبات و الفوسفات و الألومينات وبعض العناصر المعدنية الأخرى في الطور المائي (دون حدود كشف تقانات التحليل المستخدمة). وأن تواجد كمية ضئيلة من الفناديوم في محلول الغسل بشكل خاص، يصعب التخلص منها خلال عمليات فصل اليورانيوم اللاحقة.

من الواضح أن غسل الفلور وبنسبة جيدة 60% يعتبر ميزة إضافية في طريقة الغسل المقترحة. حيث يعتبر الفلور العنصر الأساسي المسبب لتآكل المادة الإنشائية في صناعة TSP.

الخاتمة

تظهر المعطيات المستنتجة في هذا العمل أن طريقة الغسل باستخدام المزيج كربونات وبيكربونات الصوديوم طريقة إنتقائية وفعالة لاسترجاع حوالي 60 % من اليورانيوم والفلور من صخور الفسفات السورية المؤكسدة. استرجع كمية غير معتبرة من الفسفور خلال عملية الغسل في هذه الطريقة. سوف يحتوي بذلك السماد الفسفاتي (ثلاثي سوبر فسفات) المصنع من الفسفات المعالجة بهذه الطريقة على كميات ضئيلة من اليورانيوم والفلور. ربما ستنهي الطريقة المقترحة مشكلة تلوث السماد الفسفاتي باليورانيوم ومشكلة التآكل الناجمة عن وجود كميات معتبرة من الفلور. تتبع أهمية طريقة المعالجة المقترحة في هذا العمل من كونها بسيطة وغير مكلفة وتنقص مقدار التلوث الإشعاعي في الأسمدة الفسفاتية المنتجة من الفسفات المعالج.

كلمة شكر

يود المساهمون في هذا العمل التعبير عن شكرهم للأستاذ الدكتور المدير العام للهيئة والسيد الدكتور رئيس قسم الكيمياء على دعمهم وتشجيعهم لإنجاز هذا العمل. وكل الشكر للانسنة صفاء العيق والسيد أغناطيوس رزق الله لمساعدتهم القيمة لإنجاز هذا العمل.

- 1- J. J. Mortvedt and J. D. Beaton (1995) Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers. In: Tiessen H (ed) scope 54-phosphorus in global environment transfers, cycles and management, chapter 6.
- 2- Hamamo H, Landsberger S, Habottle G and Panno S. (1995) Studies of radioactivity and heavy metals in phosphate fertilizer. J. Radio anal. Nucl. Chem., 194(2): 331-336.
- 3- Barisic D, Lulic S, Miletic P (1992) Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters. Water Research 26(5) 607-61
- 4- Zielinski R A, Simmons K R, Orem W H (2000) Use of ²³⁴U and ²³⁸U isotopes to identify fertilizer derived uranium in the Florida Everglades. Applied Geochemistry 15:369-383
- 5- Conceicao F T, Bonotto D M (2000) Anthropogenic influences on the uranium concentration in waters of the corumbatai river basin (SP), Brazil. Revista Brasileira de Geociencias 30(3): 555-557
- 6- El-Arabi A E, Khalifa I H (2002) Application of multivariate statistical analyses in the interpretation of geochemical behaviour of uranium in phosphatic rocks in the Red Sea, Nile Valley and Western Desert, Egypt. Journal of Environmental Radioactivity 61:169-190
- 7- E. T. Romero-Guzman, E. Ordonez Regil, G. Pacheco-Malagon, Uranium Leaching From Phosphate Rock. J. J. Radio anal. Nucl. Chem., 201 (4) 313-320 (1995).
- 8- R. C. Merritt. The extractive metallurgy of uranium. USAEC, Colorado School of Mines Research Institute. 1971.
- 9- Thunaes and others. Leaching of uranium ores using alkaline carbonate and bicarbonate at atmospheric pressure, US. Patent No. 2,992, 887, July 18, 1961.
- 10- P. Zhou, B. Gu. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: Effect of carbonate concentration and pH. Environ. Sci. techno. 2005 Jun. 15; 39 (12): 4435-40.

- 11- R. G. Beverly and others, Pilot plant studies of atmospheric and pressure leaching of uranium ores in alkaline solutions, USAEC, WIN-73, National Lead Co. Inc., 39 PP., June 11, 1957.
- 12- D. A. Elias, J. M. Senko, L. R. Krumholz. A procedure for quantitation of total oxidized uranium for bioremediation studies. J. Microbiol. Methods 2003, 53, 343-353.
- 13- E. T. Romero-Guzman, M. J. Solache-Rios, J. L. Iturbe-Garcia, E. Ordonez-regil, J. Radio anal. Nucl. Chem., 189(1995)301

Recovery of uranium from the Syrian phosphate by solid - liquid method using alkaline solutions

Habib Shlewit

Moussa Alibrahim

Syrian Arab Republic

Atomic Energy Commission. P. O. Box 6091

Chemistry Department

Key Words: Uranium, Leaching, sodium carbonate, phosphate.

Abstract

Uranium concentrations were analyzed in the Syrian phosphate deposits. Mean concentrations were found between 50 and 110 ppm. As a consequence, an average phosphate dressing of 22 kg/ha phosphate would charge the soil with 5-20 g/ha uranium when added as a mineral fertilizer.

Fine grinding phosphate produced at the Syrian mines was used for uranium recovery by carbonate leaching. The formation of the soluble uranyl tricarbonate anion $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ permits use of alkali solutions of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts for the nearly selective dissolution of uranium from phosphate. Separation of iron, aluminum, titanium, etc., from the uranium during leaching was carried out.

Formation of some small amounts of molybdates, vanadates, phosphates, aluminates, and some complexes metal was investigated.

This process could be used before the manufacture of TSP fertilizer, and the final products would contain smaller uranium quantities.

Syrian Arab Republic
Atomic Energy Commission(AECS)
Damascus P. O. Box 6091



**Final Report on Scientific Research
Department of Chemistry**

**Recovery of uranium from the Syrian phosphate by
solid - liquid method using alkaline solutions**

**Habib Shlewit
Dr . M Alibrahim**

AECS – C \ FRSR 366

January 2007