

## Uranium Extraction from Sulfuric Acid Solution Using Anion Exchange Resin.

M. E. Sheta<sup>1</sup>, A. T. Kandil<sup>2</sup> and M. M. Abdel Aal<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nuclear Materials Authority, Po. Box 530, El-Maadi, Cairo, Egypt.  
<sup>2</sup> Chemistry Department, Faculty of Science, Helwan University, Egypt.

### ABSTRACT

Uranium is currently recovered from sulfuric acid leach liquor using anion exchange resin as Amberlite IRA 402 (Cl<sup>-</sup>). This technology is based on the fact that, uranium exists as anionic complexes. This takes place by controlling the pH of the solution, agitation time, temperature and resin to solution ratio (R / S). In this work, batch stirrer tank used for uranium extraction from sulfate medium and after extraction, elution process was done using 1M NaCl solution. After extraction and elution process, the resin was separated from the system and uranium was determined in the solution

استخلاص اليورانيوم من محلول حمض الكبريتيك باستخدام راتنج التبادل  
الأيوني

(1) محمد السيد شتا، (2) عبد الحكيم طه قنديل، (1) مصطفى محمود عبد العال

(1) هيئة المواد النووية، ص. ب. ٥٣٠، المعادي - القاهرة - مصر.

(2) قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة حلوان - مصر

### الخلاصة

يستخلص اليورانيوم عادة من محلول حمض الكبريتيك كمحلول إذابة باستخدام راتنج التبادل الأيوني مثل (Amberlite IRA 402Cl<sup>-</sup>) وهذه التقنية تركز على حقيقة أن اليورانيوم يتواجد كمترابكات أيونية في محلول الكبريتات، وأن راتنجات التبادل الأيوني الأنيونية تمتز مثل هذه المترابكات بانتقائية عالية، وفي هذه الدراسة تم ضبط ظروف الاستخلاص مثل الأس

الأيدروجيني ، وقت التقليب ، الحرارة ، والنسبة بين الراتنج المستخدم والمحلل الحامل لليورانيوم ، و تم تطبيق طريقة التقليب في التشغيل المنفصلة ( batch stirring tank ) لاستخلاص اليورانيوم تلى ذلك إزاحة اليورانيوم المحمل على الراتنج باستخدام محلول كلوريد الصوديوم بتركيز واحد مول ، و بعد عمليات الاستخلاص و الإزاحة يتم فصل الراتنج من المحلول ويقاس اليورانيوم في المحلول بعد التشغيل

كلمات دلالية: اليورانيوم، راتنج التبادل الأيوني ، الاستخلاص ، حمض الكبريتيك ، كلوريد الصوديوم

### مقدمة

تقنية الاستخلاص براتنجات التبادل الأيوني تم تطويرها واعتمدها بعد اكتشاف أن اليورانيوم سداسي التكافؤ قادر على تكوين مترابطات أنيونية متعددة مع مجموعة الكبريتات حال استعمال حمض الكبريتيك في إذابة اليورانيوم من خاماته ، حيث تتحد مجموعة اليورانيل (  $UO_2^{++}$  ) مع مجموعة (  $SO_4^{--}$  ) مكونة عدة مترابطات ذات طبيعة أنيونية على النحو التالي :



حيث أن (  $n = 1, 2, 3$  ) ، بينما في حال الإذابة القلوية لليورانيوم من خاماته ، تكون مجموعة اليورانيل مترابك أنيوني محدد مع مجموعة الكربونات هكذا:



وكان هذا فتحا علميا مهما في استخلاص اليورانيوم من الخامات منخفضة الرتبة والحصول منها على ركاز يورانيوم عالي ناتج معالجة كميات وأحجام ضخمة من محاليل الإذابة ذات التركيز المنخفض من اليورانيوم (1)

ويعداليورانيوم من العناصر ذات الأهمية التكنولوجية العالية باعتباره حجر الزاوية في دورة الوقود النووي ، ويعتبر استخلاص اليورانيوم من الصناعات التعدينية المتميزة والتي يستخدم في بعض مراحلها تقنية الاستخلاص براتنجات التبادل الأيوني (2)

وبدأ تطبيق تقنية الاستخلاص براتنجات التبادل الأيوني من خلال أعمدة تحتوي على طبقات ثابتة من راتنج التبادل الأيوني ( Columnar Ion-exchange ) ، وهذه الطريقة يتحكم فيها عدة عوامل مثال مسامية الراتنج المستخدم ، حجم الراتنج في المليلتر ، معدل التغذية بالمحلول ، زمن الاحتباس ( Retention time ) بالدقيقة، وجدير بالذكر أن

هذه الطريقة التقليدية تنطوي على عدة مثالب تقنية<sup>(3)</sup> لذا تم تطبيق تقنية الاستخلاص بنظام التقليب في تشغيل منفصلة (Batch Stirring Tank) في هذه الدراسة<sup>(4)</sup> . وتم اجراء هذه الدراسة على مستوى معلمي بهيئة المواد النووية، مصر، لاستخلاص اليورانيوم من محلول الكبريتات باستخدام راتنج التبادل الأيوني ( Amberlite IRA ) - 402 CI وتم تحديد الظروف المثلى لعمليات تحميل اليورانيوم على راتنج التبادل الأيوني وكذا الظروف المثلى لازاحة اليورانيوم المحمل على الراتنج باستخدام محلول كلوريد الصوديوم .

### التجارب العملية

#### طرق التحليل:

تمت تحاليل اليورانيوم باستخدام جهاز المطياف الضوئي ( spectrophotometric ) بطريقة الكاشف ( Arsenazo III ) وعند الطول الموجي ( 650 nm )<sup>(5)</sup> .

#### استخلاص اليورانيوم:

اجريت تجارب استخلاص اليورانيوم باستخدام واحد جرام من راتنج التبادل الأيوني مقابل الحجم المناسب من محلول حمض الكبريتيك المحتوي على اليورانيوم بتركيز 1200 جزء في المليون ، والتقليب في كأس زجاجية ذات حجم مناسب بواسطة قلاب ميكانيكي سرعة 300 لفة/دقيقة . وتحاليل اليورانيوم تمت بقياس تركيز اليورانيوم المتبقي في المحلول بعد كل عملية، وكانت تحدد نسب استخلاص اليورانيوم هكذا،

$$[ \%U \text{ uptake} = (Ci - Cr) \times 100 \backslash Ci ]$$

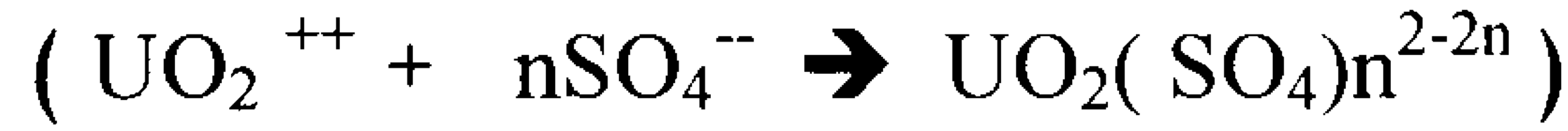
حيث ( Ci ) تركيز اليورانيوم الأصلي في المحلول . و ( Cr ) تركيز اليورانيوم المتبقي في المحلول بعد التشغيل . إزاحة اليورانيوم المحمل على راتنج التبادل الأيوني ( Elution ) عملية أساسية مكملة لتحرير أيونات اليورانيوم وجعلها متاحة للعمليات اللاحقة كالترسيب مثلا . وتمت تجارب إزاحة اليورانيوم باستخدام محلول كلوريد الصوديوم بتركيز واحد مول ، باستخدام واحد جرام من الراتنج المحمل باليورانيوم مقابل الحجم المناسب من محلول الاسترجاع في كأس زجاجية ذات حجم مناسب مع التقليب بنفس السرعة كما سبق في تجارب الاستخلاص ، يلي ذلك عملية ترشيح لفصل الراتنج عن

المحلول • ويتم حساب نسبة اليورانيوم المزاح من راتنج التبادل الأيوني بقياس تركيز اليورانيوم في المحلول ناتج الازاحة هكذا:

$$[ \%U_{\text{recovery}} = ( C_{\text{loaded}} - C_{\text{eluted}} ) \times 100 \ / \ C_{\text{loaded}} ]$$

حيث (  $C_{\text{loaded}}$  ) تركيز اليورانيوم المحمل على راتنج التبادل الأيوني و (  $C_{\text{eluted}}$  ) تركيز اليورانيوم في المحلول ناتج الازاحة  
كيميائية الاستخلاص بالتبادل الأيوني :

تبنى عملية الاستخلاص بالتبادل الأيوني على قابلية اليورانيوم السداسي على شكل (  $UO_2^{++}$  ) لتكوين مترابك أنبوني مع مجموعة الكبريتات (  $SO_4^{--}$  ) وفي وسط من الكبريتات يمكن لأيون اليورانيل (  $UO_2^{++}$  ) تكوين أكثر من مترابك أنبوني مع مجموعة الكبريتات على النحو التالي :



حيث (  $n= 1,2,3$  ) ، و يتم امتصاص هذا المترابك الأنبوني بانتقائية على راتنج التبادل الأنبوني كما يوضحه التفاعل التالي :

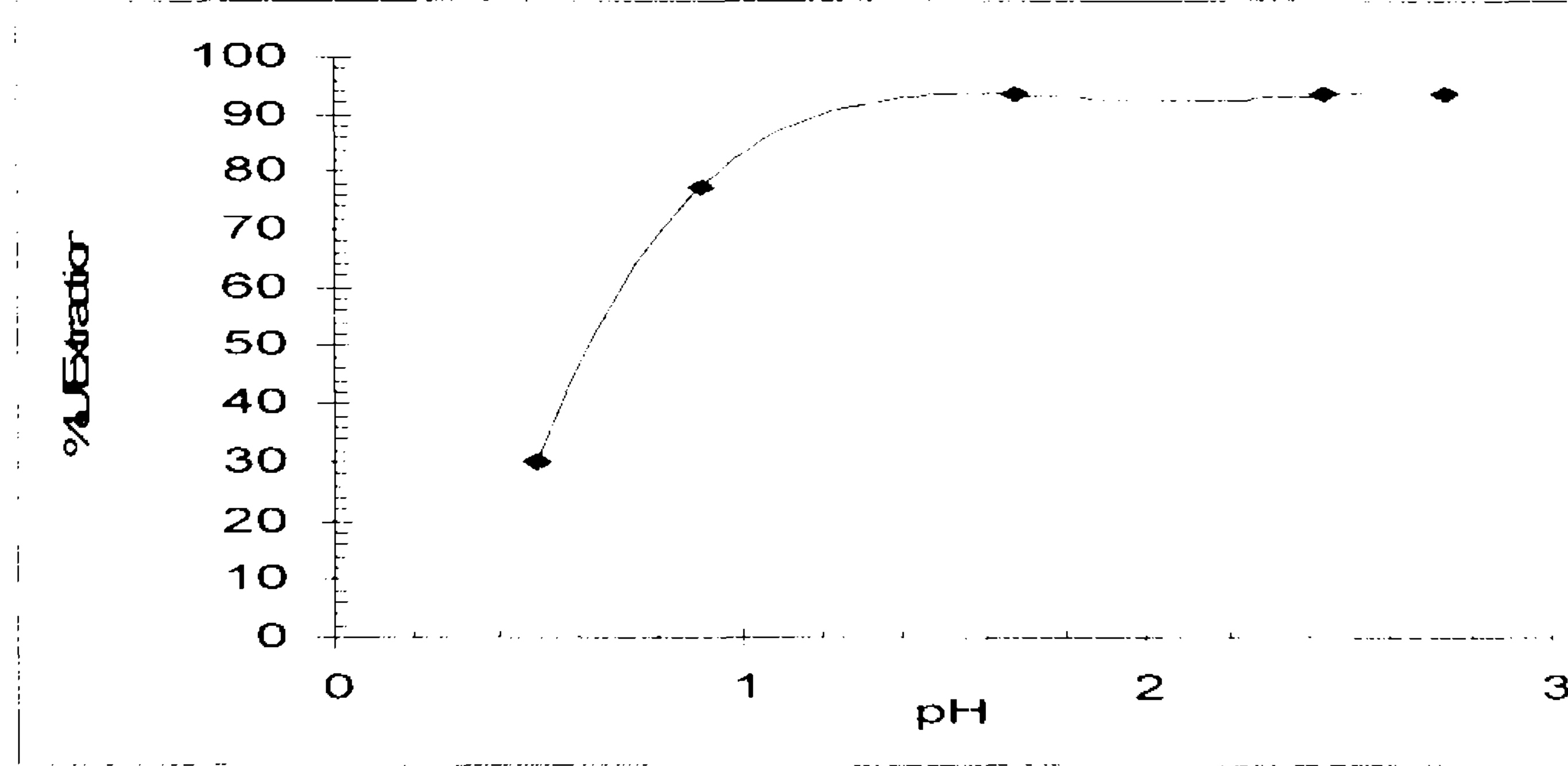


حيث أن (X) تعني مجموعة (  $NO_3^-$  ) أو (  $Cl^-$  ) والتفاعل أعلاه من التفاعلات العكوسة بما يعني إمكانية إزاحة اليورانيوم بتوجيه التفاعل جهة اليسار والذي يتم عادة باستخدام محاليل تحتوي على أي من مجموعة النترات أو أيون الكلوريد

#### العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص

##### 1- قيمة الأس الايدروجيني للمحلول ( pH ):

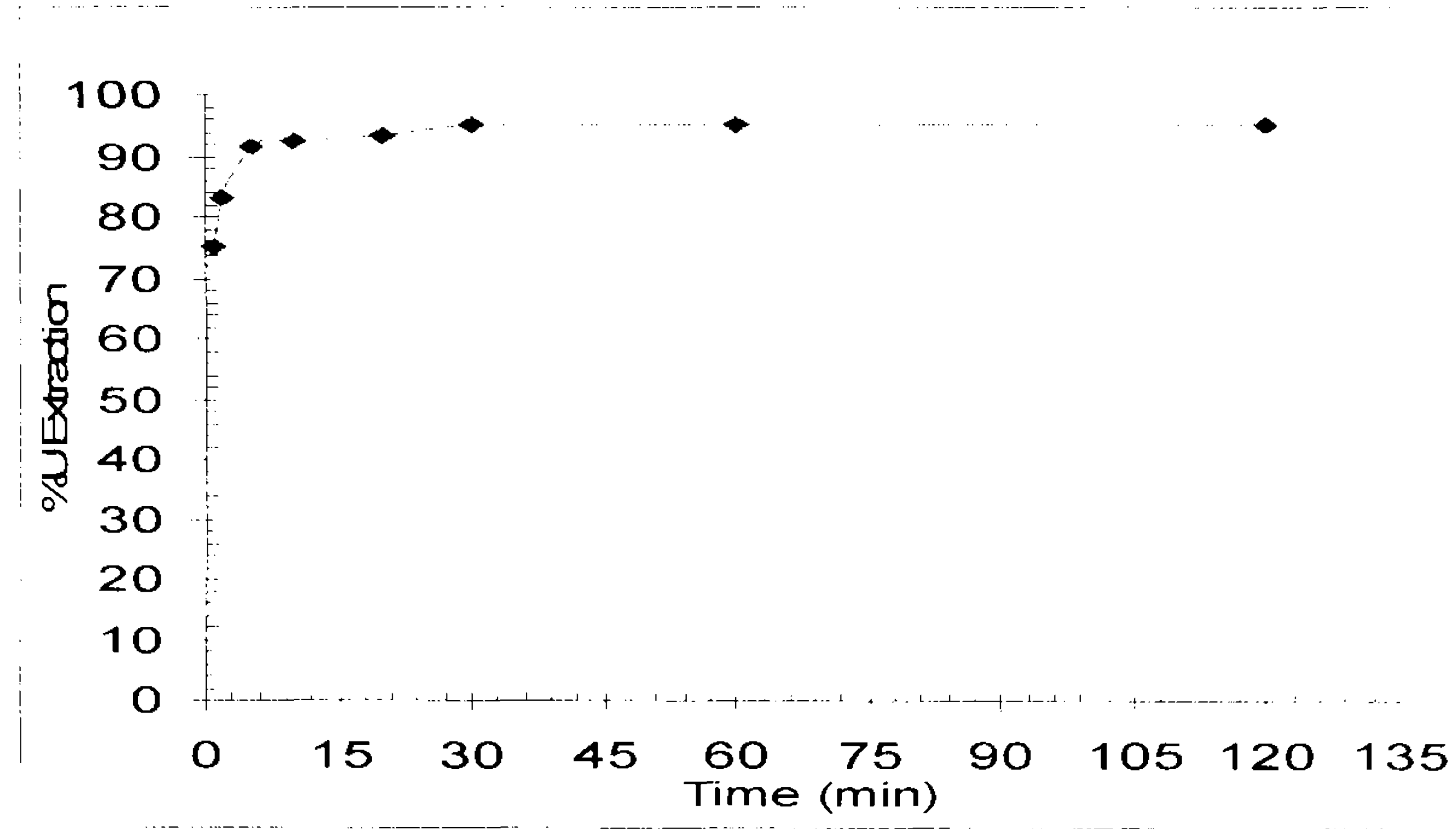
تم اختبار تأثير ( pH ) للمحلول المائي المحتوي على اليورانيوم حيث تدرجت قيم ( pH ) ( 0.5 إلى 3.0 وذلك بوضع واحد جرام من الراتنج في 20 مل من المحلول مع التقليب لمدة 20 دقيقة في درجة حرارة الغرفة ، بعدها تم قياس تركيز اليورانيوم المتبقي في المحلول عند كل قيمة من ( pH ) ، تم رصد النتائج وتمثيلها في شكل - 1 والتي تبين منها أن المحلول عند ( pH- 2 ) تعطي أعلى نسبة استخلاص لليورانيوم •



(شكل-1)، تأثير الأس الهيدروجيني على كفاءة الاستخلاص

## 2- تأثير وقت التقليل :

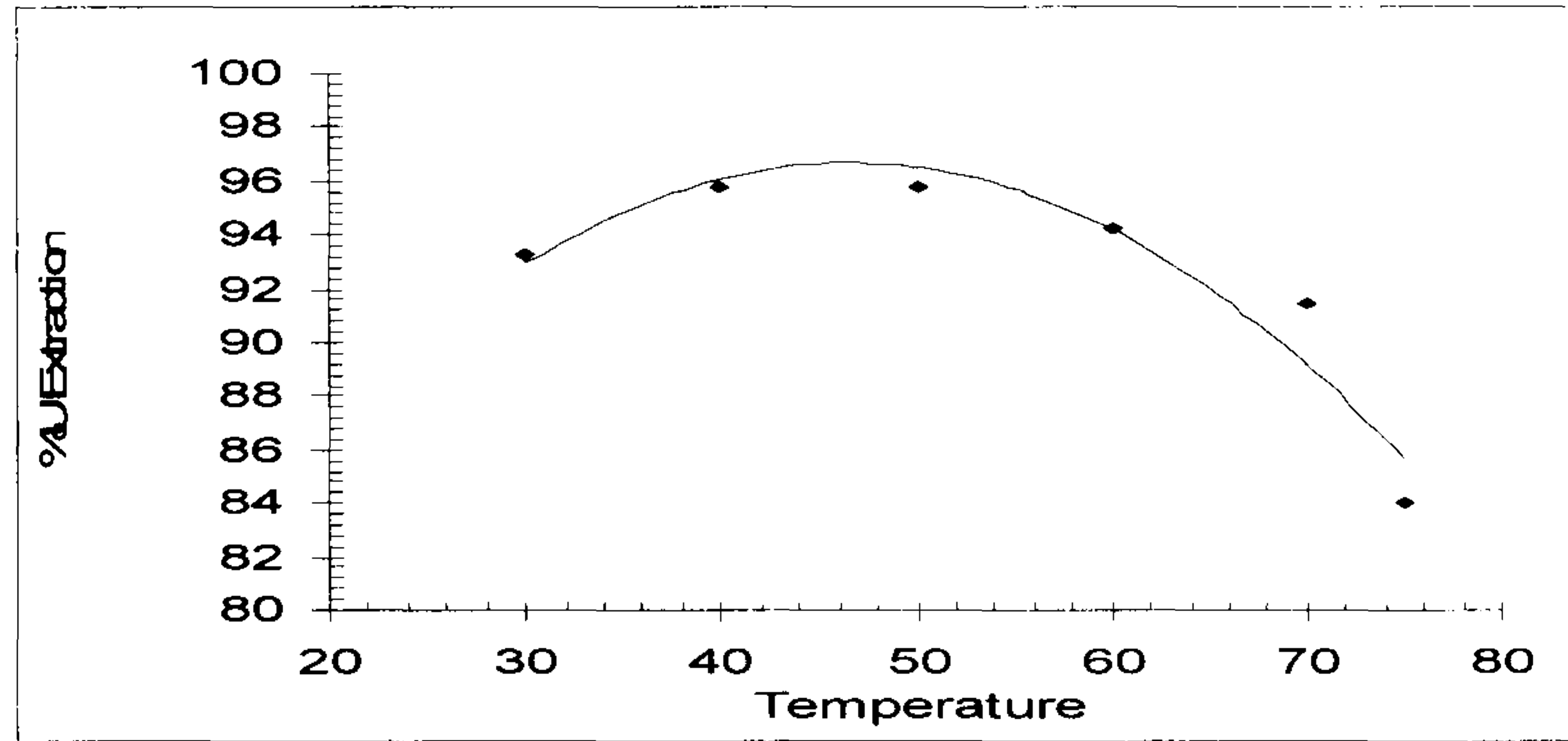
لإختبار تأثير وقت التلامس بين الصنفين من خلال التقليل ، تم ضبط المحلول عند - pH (2) مع التقليل لمدة متغيرة تبدأ من دقيقتين حتى 120 دقيقة لواحد جرام من الراتنج في 20 مل من المحلول وفي درجة حرارة الغرفة ، تم تسجيل النتائج وتمثيلها في شكل-2 ، والتي تشير إلى أن الخلط بين الصنفين بالتقليل لمدة 20 دقيقة يكفي لاستخلاص أعلى نسبة ممكنة من اليورانيوم في هذه الظروف ، وأن الزيادة في نسب الاستخلاص بعدها زيادات طفيفة جدا .



(شكل-2)، تأثير وقت التقليل على الاستخلاص

### 3- تأثير الحرارة :

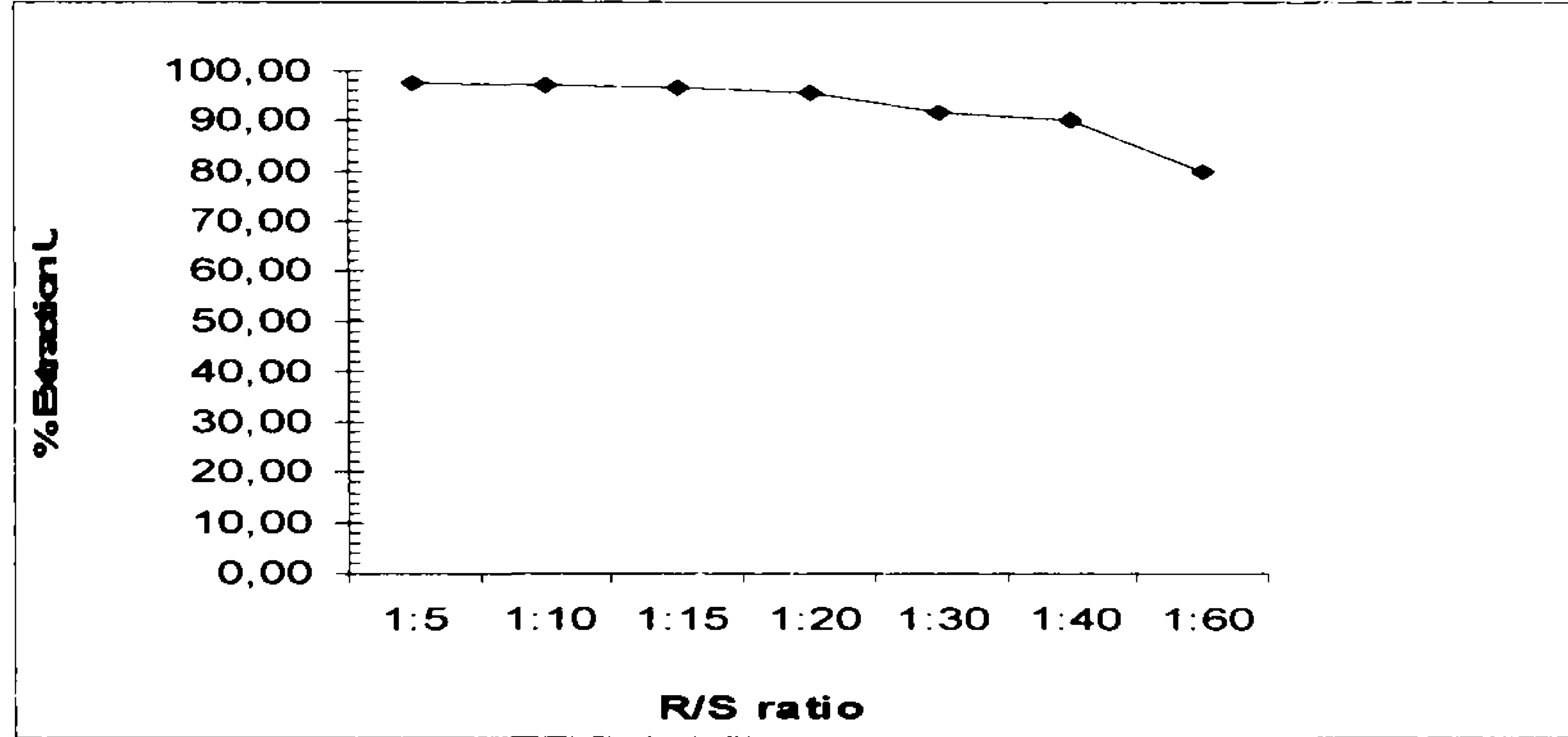
لدراسة تأثير الحرارة على كفاءة الاستخلاص تم اجراء عدة تجارب للاستخلاص عند درجات حرارة متدرجة تبدأ من درجة حرارة الغرفة ( حوالي 28 م° ) إلى ( 70 م° ) لوحد جرام من الراتنج في 20 مل من المحلول لمدة 20 دقيقة ، تم تسجيل النتائج وتمثيلها في شكل-3 ، والتي أظهرت أن كفاءة الاستخلاص بين درجة حرارة 40 م° - 50 م° كانت أعلى مايمكن ويمكن تفسير بأن في هذا المدى الحراري تتحسن ظروف انتشار اليورانيوم بين كريات الراتنج ، وأنه في درجات الحرارة الأعلى قد تؤدي الطاقة الزائدة إلى مغادرة أيونات اليورانيوم مواضع الامتصاص على الراتنج .



(شكل-3)، تأثير الحرارة على الاستخلاص

### 4 - تأثير النسبة بين المحلول والراتنج .

تم دراسة تأثير تفاوت معدلات التناسب بين الراتنج و المحلول على كفاءة الاستخلاص من خلال اجراء تجارب الاستخلاص بنسب تبدأ من 5 / 1 حتى 60 / 1 ، وتم ضبط المحلول عند ( pH-2 ) والتقليب لمدة 20 دقيقة عند درجة حرارة 40 م° ، وتبين من النتائج التي تم رصدها أن كفاءة الاستخلاص بين معدل 5 \ 1 حتى 20\1 شبه ثابتة ، يلي ذلك هبوط ملحوظ في كفاءة الاستخلاص عند النسب الأعلى. وطبقا لما تقدم ، فإنه يمكن تحديد الظروف المثلى لاستخلاص اليورانيوم باستخدام هذا النوع من راتنج التبادل الأيوني على النحو التالي ، ضبط المحلول عند ( pH-2 ) ، النسبة بين المحلول والراتنج 1 \ 20 ، التقليب لمدة 20 دقيقة عند درجة حرارة 40 م° للحصول على نسبة استخلاص تصل إلى 97% تقريبا(شكل- 4)



(شكل-4)، تأثير النسبة بين الراتنج والمحلول على الاستخلاص

#### استرجاع اليورانيوم ( Elution of uranium )

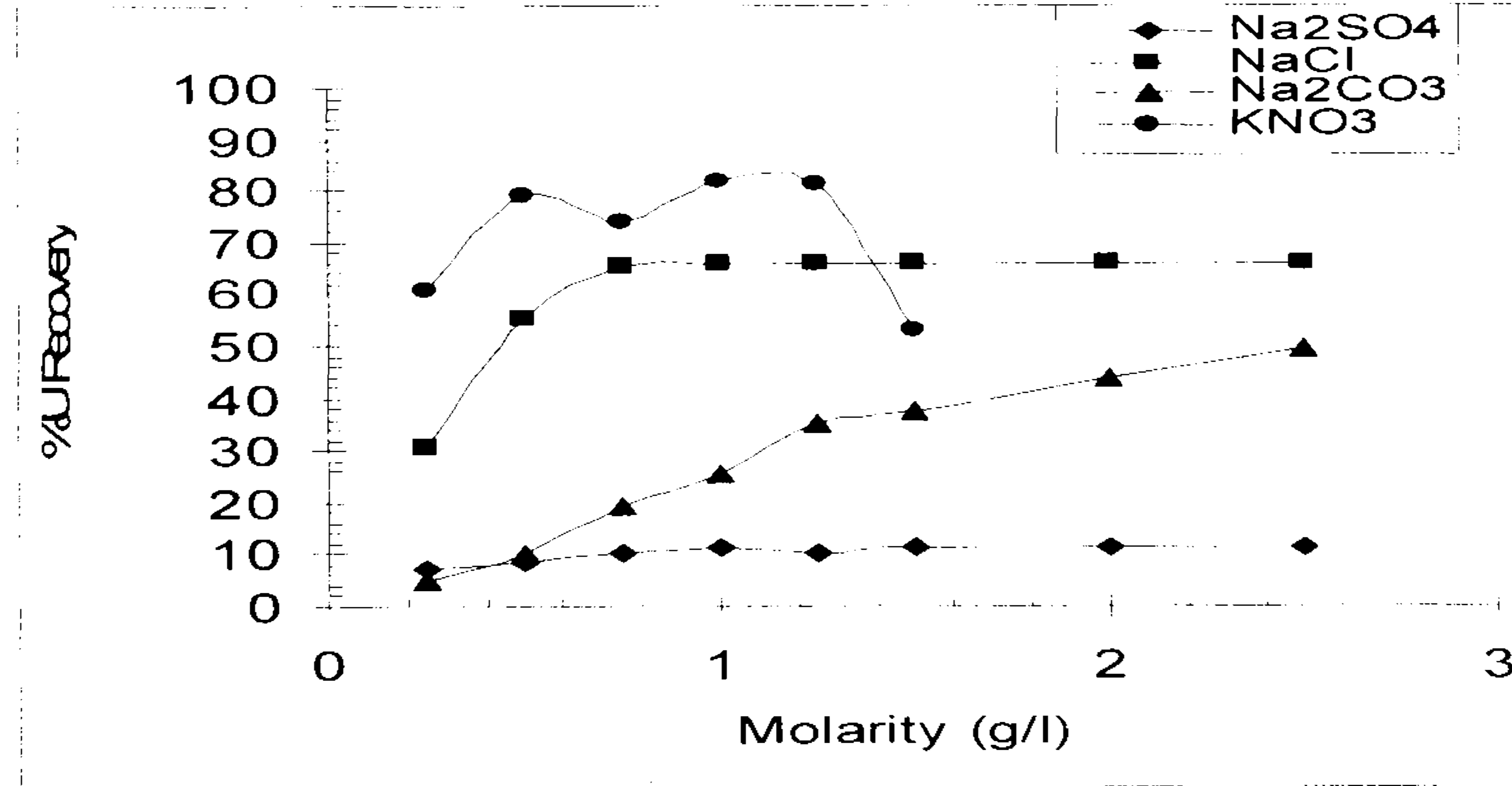
يقصد بعملية استرجاع اليورانيوم هو إزاحته من الراتنج المحمل عليه وتجميعه تمهيدا لعمليات أخرى لاحقة وكما في حالة استخلاص اليورانيوم تتأثر عملية استرجاع اليورانيوم بظروف وعوامل محددة منها

#### 1- طبيعة المحلول المستخدم في الاسترجاع (Eluent type)

تم اختيار عدد أربعة محاليل مختلفة قابلة لإزاحة اليورانيوم من الراتنج المحمل عليه بهدف المفاضلة بينها واختيار الأكفأ منها لاستكمال عمليات استرجاع اليورانيوم، وهذه المحاليل المختبرة هي:



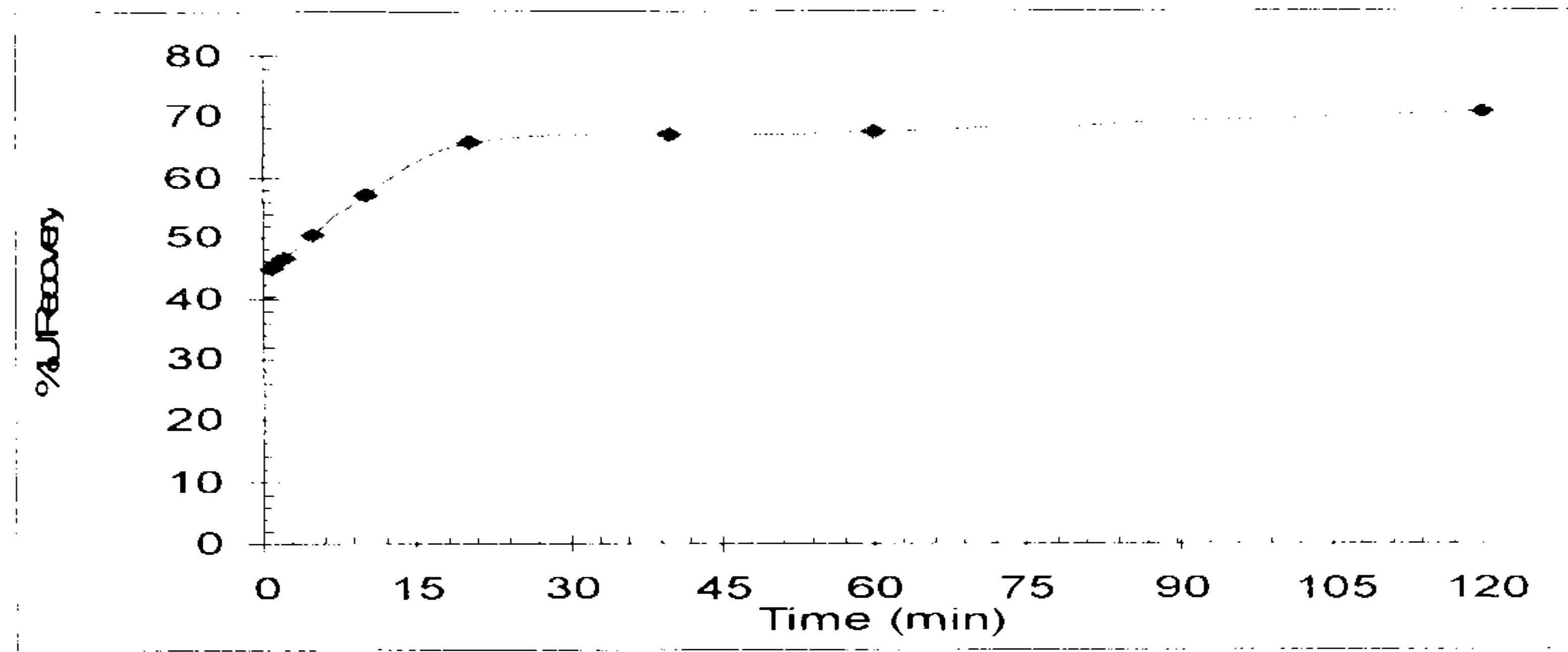
وعند تركيزات مختلفة تبدأ من 0.2 إلى 2.5 مول ، وذلك بوضع واحد جرام من الراتنج المحمل في 20 مل من محلول الازاحة ( Eluent ) في كأس زجاجي ذات حجم مناسب ثم التقليب لمدة 20 دقيقة في درجة حرارة الغرفة ، تم تسجيل النتائج وتمثيلها بيانيا في شكل - 6 ، والتي يتضح منها أن محلول نترات البوتاسيوم (  $\text{KNO}_3$  ) عند تركيز 1 مول قد أزاح 81% من اليورانيوم المحمل على الراتنج ، بينما محلول كلوريد الصوديوم عند تركيز 1 مول قد أزاح نسبة 66% من اليورانيوم المحمل ، ومع ذلك تم اعتماد محلول كلوريد الصوديوم لاستكمال تجارب استرجاع اليورانيوم لأنه الأقل تكلفة.



(شكل-5)، تأثير نوع محلول الازاحة

## ٢- تأثير وقت التقليب :

تم اختبار تأثير وقت التقليب على كفاءة استرجاع اليورانيوم من الراتنج المحمل عليه ، وذلك بوضع واحد جرام من الراتنج المحمل عليه اليورانيوم في 20 مل من محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 1 مول ثم التقليب في مدى زمني يبدأ من دقيقة واحدة حتى 120 دقيقة في عدة تجارب لكل منها زمنها المحدد عند درجة حرارة الغرفة ، تم تسجيل النتائج وتمثيلها بيانيا في شكل - 7 ، والتي يتضح منها أن تقليب الراتنج في محلول الاسترجاع لمدة 20 دقيقة كافية لاسترجاع أكبر نسبة ممكنة ، حيث ثبتت نسب الاسترجاع ولم تطرأ زيادات تذكر بعد هذه المدة .

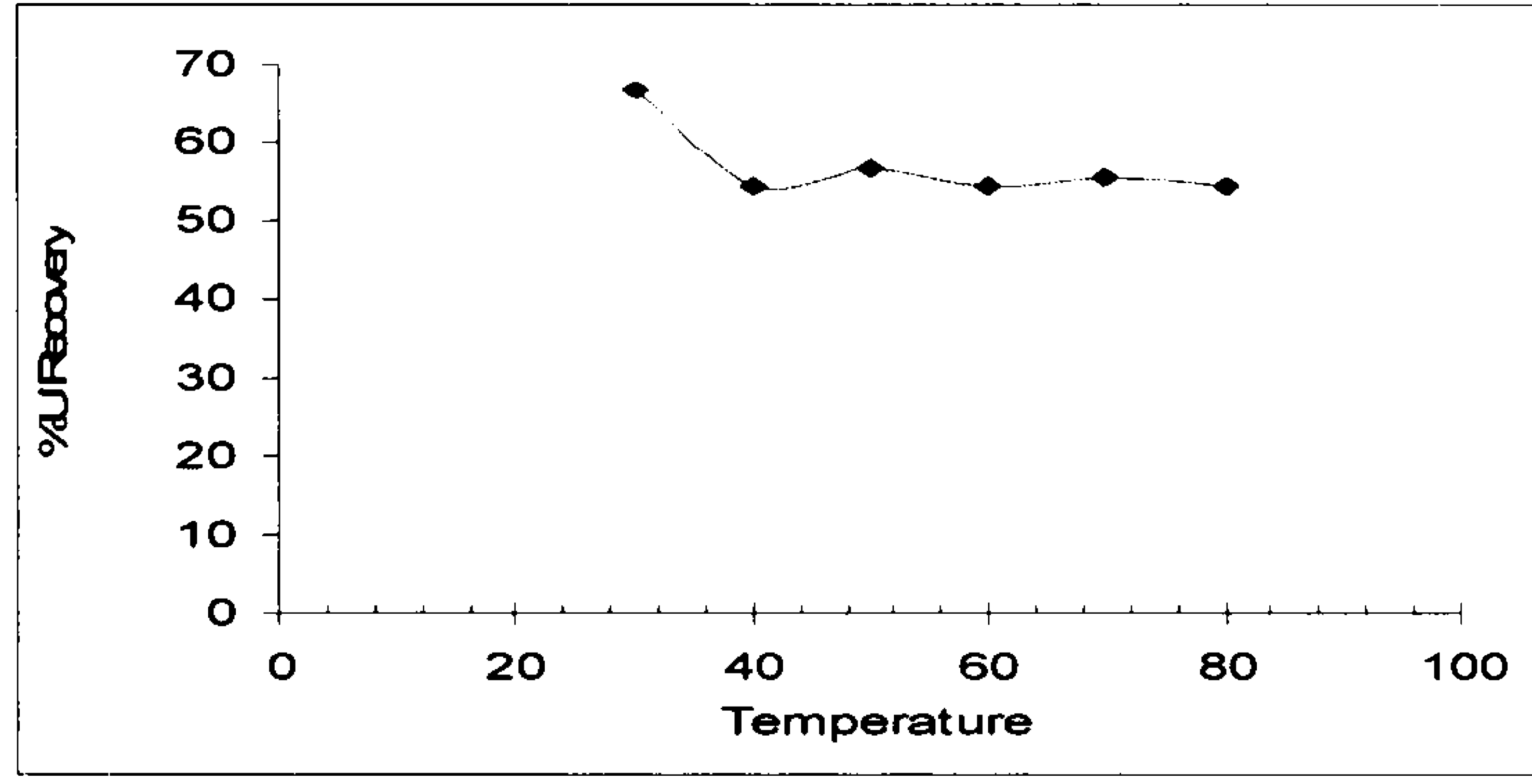


(شكل-6)، تأثير وقت التقليب على كفاءة الازاحة



### ٣- تأثير الحرارة :

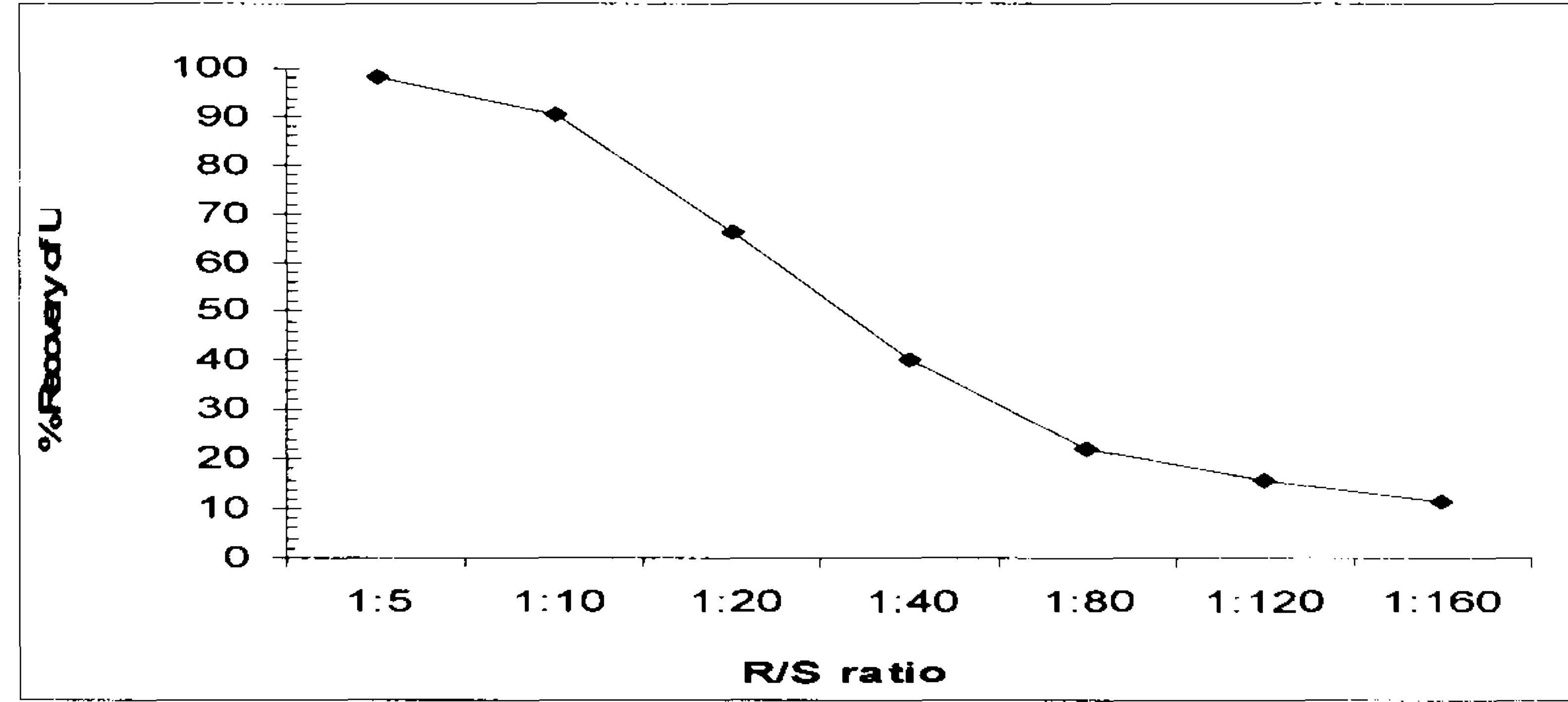
لدراسة تأثير الحرارة على كفاءة استرجاع اليورانيوم من الراتنج المحمل عليه ، تم اجراء عدة تجارب لاسترجاع اليورانيوم عند درجات حرارة متفاوتة تبدأ من حرارة الغرفة ( حوالي 28°م ) حتى 80°م ، لو احد جرام من الراتنج المحمل باليورانيوم في 20 مل من محلول كلوريد الصوديوم ولمدة 20 دقيقة ، تم تسجيل النتائج وتمثيلها في شكل-8، والتي يتضح منها أن استرجاع اليورانيوم في درجة حرارة الغرفة أنسب منه في درجات الحرارة المرتفعة ، حيث أنخفضت كفاءة الاسترجاع من 66% إلى مايقرب من 55% .



(شكل-7) ، تأثير الحرارة على كفاءة الازاحة

### ٤- تأثير النسبة بين محلول الازاحة والراتنج المحمل:

لدراسة تأثير النسبة بين محلول الازاحة والراتنج المحمل باليورانيوم على كفاءة استرجاع اليورانيوم تم اجراء عدة تجارب لاسترجاع اليورانيوم من الراتنج المحمل باستخدام محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 1 مول عند نسب مختلفة بدأت من 1/5 حتى 1/60 (محلول / راتنج) ، مع التقليب لمدة 20 دقيقة وفي درجة حرارة الغرفة ، تم تسجيل النتائج وتمثيلها بيانيا في شكل-9، والتي توضح ارتفاع تركيز اليورانيوم المزاح عند معدل 1/5، ويعزى ذلك إلى أن اختزال حجم محلول الازاحة أدى لارتفاع تركيز اليورانيوم مقارنة بتركيز نفس كمية اليورانيوم في كمية أكبر من المحلول ، وحيث أن المستهدف من عملية استرجاع اليورانيوم هو الحصول على محلول استرجاع به أعلى تركيز ممكن من اليورانيوم ، فإن استرجاع اليورانيوم بمعدل 1/5 يفي بهذا الغرض .



(شكل-8)، تأثير النسبة بين الراتنج ومحلول الإزاحة

#### النتائج

- ١- التقليل يكسب تفاعلات التبادل الأيوني سرعة كبيرة جدا مقارنة بطريقة التبادل الساكن في الأعمدة.
- ٢- الاختصار الهائل في وقت التشغيل مقارنة بما هو مطلوب في التبادل الأيوني الساكن في الأعمدة.
- ٣- إمكانية الاستفادة القصوى من سعة الراتنج المستخدم.
- ٤- الاستغناء عن القياسات التقليدية الحاكمة للاستخلاص التقليدي مثل مسامية الراتنج ( Porosity ) ، وقت الاحتباس ( Retention time ) ، نفاذية الراتنج و معدل التغذية بالمحلول المرتبط بالقياسات السابقة.
- ٥- اثبات حقيقة مهمة مفادها ، أن تفاعلات التبادل الأيوني تحدث على كريات الراتنج منفردة وليست في فراغات أو فجوات تنشأ عن تراكم الراتنج

#### References

- (1) J. W. Clegg and D.D. Foley "Uranium Ore Processing", Addison-Wseley Publishing Co. U.S.A., (1958).
- (2) Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Wiley, New York (1969).
- (3) M. E. Sheta, " New System for Dynamic Ion -Exchange in Counter Current", Arab J. of Nuclear Science and Applications, 43 (4), (2010) .
- (4) F. L. D. Cloete and M. Streat, Brit. Patent 1,070,251 (1967) and U.S. Patent 3,551 (Priority date: Oct. 19, (1962).
- (5) Marceznko, Z., "Spectrophotometric Determination of the Elements", Wiley, New York (1976).