

## ارزیابی عملکرد الکترودیالیز جهت بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی

مرتضی قاسمی ترک‌آباد، علیرضا کشتکار\*، فاضل ضحاک‌فر، علی یداللهی، ادیب ظاهری

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

\*Email: akeshkar@aeoi.org.ir

### مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۶/۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱۲/۸

### چکیده

در این پژوهش، امکان بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند الکترودیالیز بررسی شد. اثر زمان جداسازی، اختلاف پتانسیل الکتریکی، دبی، اسیدیته، غلظت اورانیم و غلظت محلول شستشوی الکترودها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که زمان پایداری الکترودیالیز کم‌تر از ۲۰ دقیقه است. با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی از ۵ تا ۲۰ V، جداسازی اورانیم افزایش یافت و سپس به دلیل پدیده آبکافت، ثابت ماند. به دلیل مقاومت کم‌تر، عملکرد مدول غشایی تک‌محفظه‌ای از مدول چندمحفظه‌ای مناسب‌تر بود. با افزایش دبی و غلظت خوراک، جداسازی اورانیم به دلیل کاهش زمان اقامت و افزایش پدیده پلاریزاسیون غلظتی کاهش یافت. افزایش اسیدیته خوراک به دلیل رقابت بین یون‌های اسید با اورانیم، باعث کاهش جداسازی اورانیم و افزایش شدت جریان الکتریکی گردید. با افزایش غلظت نیترات سدیم در محلول شستشوی الکترودها از ۰/۰۱ به ۰/۲۵ M، درصد جداسازی اورانیم افزایش یافت. نتایج این پژوهش نشان داد که امکان بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند الکترودیالیز وجود دارد.

**کلیدواژه‌ها:** الکترودیالیز، اورانیم، غشا، اختلاف پتانسیل الکتریکی

## Performance Evaluation of Electrodialysis for Uranium Recovery from Aqueous Solutions

M. Ghasemi Torkabad, A.R. Keshtkar\*, F.Zahakifar, A. Yadollahi, A. Zaheri

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran-Iran

### Research Article

Received 25.8.2020, Accepted 26.2.2021

### Abstract

In the present study, the possibility of uranium recovery from aqueous solutions was investigated using electro dialysis process. Also, the effect of separation time, electrical potential difference, flow rate, acidity, uranium concentration, and concentration of electrodes wash solution were studied. The results showed that the electro dialysis process remained stable in less than 20 minutes. As the electrical potential difference rises from 5 to 20 V, the separation of uranium increased and then remained constant due to the hydrolysis phenomenon. Due to less resistance, the membrane module performance of the single-cell was more appropriate than the multi-cell module. In addition, the uranium separation was reduced by increasing the flow rate and the feed concentration, according to the reduction of residence time and increasing the concentration polarization phenomenon. Another result was that the increase of feed solution acidity reduced the uranium separation and increased the electric current, which can be justified by the competition between acid ions and uranium. By increasing the concentration of sodium nitrate in the electrodes wash solution from 0.01 to 0.25 M, the percentage of uranium separation increased. The results of this study showed that the recovery of the uranium from aqueous solutions using electro dialysis process is possible.

**Keywords:** Electrodialysis, Uranium, Membrane, Electrical potential difference



## ۱. مقدمه

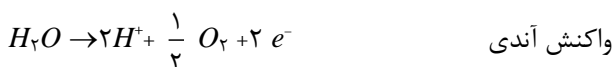
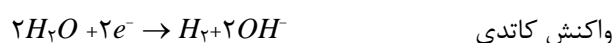
امروزه انرژی هسته‌ای به گزینه‌ای مهم برای تأمین انرژی بشر تبدیل شده است. در حال حاضر، اورانیم مهم‌ترین عنصر مورد استفاده در سوخت نیروگاه‌های هسته‌ای می‌باشد [۱]. در خلال فرایندهای فراوری و خالص‌سازی اورانیم در چرخه سوخت هسته‌ای، جریان‌های مختلفی از پساب‌های حاوی اورانیم ایجاد می‌شود. با توجه به این که اورانیم یک عنصر پرتوزا با نیمه‌عمر طولانی است، جز آلاینده‌های خطرناک محسوب می‌شود. بنابراین برای اطمینان از دفع ایمن پساب‌های اورانیمی به محیط‌زیست، مقررات سخت‌گیرانه‌ای وجود دارد که معمولاً نیازمند آزمایش‌هایی شامل کاهش حجم پساب و کاهش مقدار مواد پرتوزا در پساب می‌شود.

شیوه‌های معمول برای جداسازی فلزات سنگین از پساب صنایع مختلف شامل استخراج حلالی [۲]، رسوب‌گذاری شیمیایی [۳]، فرایندهای غشایی فیلتراسیون و اسمز معکوس، تبادل یون [۴]، جذب [۵]، تصفیه الکتروشیمیایی و ... می‌باشند. در این میان روش‌های غشایی به دلیل بازده بالا، سادگی و آسانی عملیات، مصرف انرژی پایین و سازگاری با محیط‌زیست گزینه بسیار مناسبی جهت آمایش پساب‌های پرتوزا هستند. آژانس بین‌المللی انرژی اتمی در گزارش شماره ۴۳۱ خود به کاربرد فرایندهای غشایی در تصفیه پساب‌های پرتوزا پرداخته است [۶]. در این گزارش، حذف مواد پرتوزا با استفاده از فرایندهای غشایی موفقیت‌آمیز ارزیابی شده است. در گزارش شماره ۴۰۸ آژانس نیز مواردی از استفاده از روش‌های غشایی با نیرو محرکه الکتریکی در تصفیه و کاهش حجم پساب‌های هسته‌ای ارایه شده است [۷].

مهم‌ترین فرایندهای غشایی با نیرو محرکه الکتریکی به سه دسته الکترولیز، الکترودیالیز و الکترودیونیزاسیون تقسیم می‌شوند. در روش الکترولیز غشایی، تنها از یک غشا استفاده می‌شود که فضای بین دو الکترود را از هم جدا می‌کند. در الکترولیز علاوه بر حرکت یون‌ها، شکسته شدن مولکول‌های آب نیز در الکترودها اتفاق می‌افتد. در این فرایند از غشاهای آب‌گریز استفاده می‌شود. در روش الکترودیالیز، از غشاهای آنیونی و کاتیونی در یک محفظه‌ی چندسلولی که یک جفت سلول و گاهی تا صدها جفت سلول دارد، استفاده می‌شود. غشاهای آنیونی و کاتیونی در یک طرح به صورت متناوب بین کاتد و آند قرار می‌گیرند. هر مجموعه از غشای آنیونی و غشای کاتیونی تشکیل یک جفت سلول را می‌دهد. در حالی که بین دو الکترود یک پتانسیل الکتریکی برقرار است، محلول نمک به سلول وارد می‌شود. کاتیون‌ها با بار مثبت به سوی کاتد و آنیون‌ها با بار منفی به سوی آند مهاجرت می‌کنند. کاتیون‌ها به راحتی از غشای کاتیونی که دارای بار منفی است عبور کرده اما توسط غشاهای آنیونی که دارای بار مثبت است متوقف می‌شوند. به‌طور مشابه، آنیون‌ها از طریق غشای آنیونی که دارای بار مثبت است عبور داده شده و از غشای کاتیونی

نمی‌توانند عبور کنند. نتیجه این که در این فرایند، یک سلول از یون‌ها تهیه شده و سلول مجاور از یون‌ها غنی می‌شود. این فرایند به‌طور گسترده برای حذف یون‌های محلول در آب استفاده می‌شود. در روش الکترودیونیزاسیون، برای دستیابی به یک مقاومت الکتریکی نرمال در محفظه‌ی رقیق‌کننده‌ی الکترودیالیز، از رزین‌های تبادل‌کننده‌ی یون در این محفظه استفاده می‌شود تا هدایت یونی بالایی را سبب شود. عمده کاربرد آن در تهیه آب فوق‌خالص برای صنایع دارویی و الکترونیکی است. گاهی هم از این فرایند بعد از واحد اسمز معکوس استفاده می‌شود تا محصول خلوص بیشتری را بیابد.

در این پژوهش کاربرد روش الکترودیالیز جهت حذف اورانیم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. الکترودیالیز فرایندی است که در آن الکترولیت از میان سیستمی شامل محلول و غشا به‌وسیله نیرو محرکه الکتریکی عبور می‌کند. هر سل شامل دو غشای مجاور می‌باشد. اگر یک محلول یونی وارد سل شود و بین الکترودها پتانسیل الکتریکی اعمال شود، یون‌های مثبت به سمت کاتد و یون‌های منفی به سمت آند حرکت می‌کنند. کاتیون‌ها به راحتی از غشای تبادل عبور نمی‌دهد و بعد از برخورد با آن باز می‌گردند. به همین ترتیب آنیون‌ها فقط می‌توانند از میان غشاهای تبادل آنیونی عبور کنند. بدین ترتیب بعد از مدتی محلول درون سل مجاور تهی از یون می‌گردد. در الکترودها واکنش‌های جداسازی انجام می‌گیرد. واکنش‌های اکسیداسیون و احیا جهت حرکت یون‌ها بین دو الکترود در محلول ضروری می‌باشد. همچنین گازهای هیدروژن و اکسیژن در الکترودها به دلیل انجام واکنش‌های مختلف شیمیایی تولید می‌شوند و در نتیجه انتقال محصولات واکنش ضروری می‌باشد. به همین منظور قسمت‌های آند و کاتد را به‌وسیله جریان‌های مجزا شستشو می‌دهند.

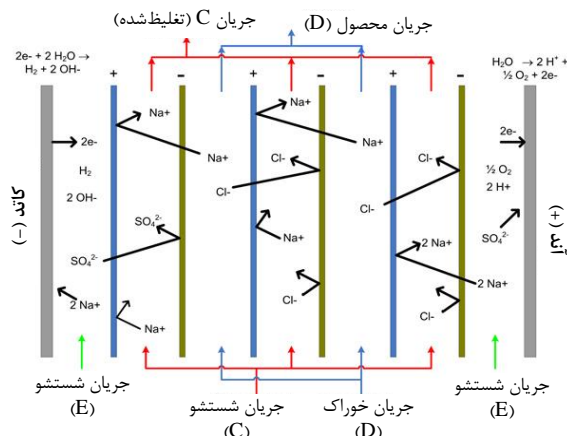


هر دو سل مجاور یک جفت سل را تشکیل می‌دهند. یک فرایند الکترودیالیز صنعتی از صدها جفت سل تشکیل می‌شود. هر دو جریان رقیق و غلیظ به‌طور جداگانه به‌وسیله لوله‌های مخصوص از سیستم خارج می‌گردند.

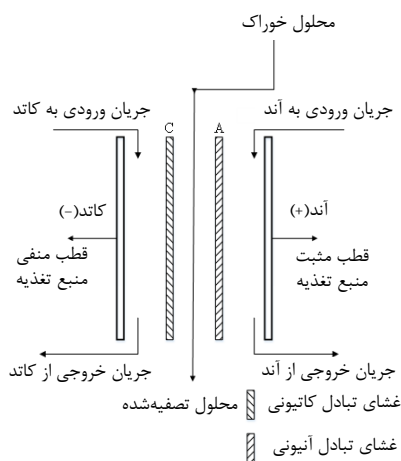
تاکنون مطالعات متعددی در زمینه کاربرد روش الکترودیالیز جهت حذف عناصر سنگین از محلول‌های آبی انجام شده است. در سال ۱۹۹۷، لونیس و گواچ جداسازی یون‌های کربنات، بی‌کربنات و مولیبدن از محلول حاوی اورانیم به روش الکترودیالیز را بررسی نمودند. نتایج این بررسی نشان داد که الکترودیالیز روشی مناسب برای جداسازی مولیبدن از اورانیم است [۸]. محمدی و همکارانش پژوهش‌های جامعی در زمینه



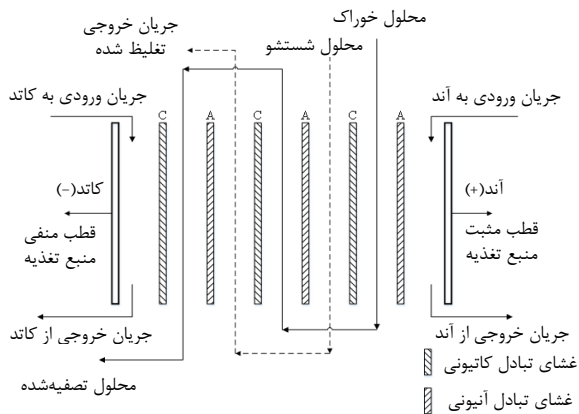
مجاور تهی از یون می‌گردد. هر دو سل مجاور یک جفت سل را تشکیل می‌دهند. یک فرایند الکترودیالیز واقعی از صدها جفت سل تشکیل می‌شود. هر دو جریان رقیق و غلیظ به‌طور جداگانه به‌وسیله لوله‌های مخصوص از سیستم خارج می‌گردند. طرح‌واره‌ای از جریان‌های مختلف موجود در سیستم‌های غشایی تک‌محفظه‌ای و چندمحفظه‌ای مورد استفاده در این پژوهش به‌ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از فرایند الکترودیالیز.



شکل ۲. طرح‌واره‌ای از جریان‌های موجود در سیستم غشایی تک‌محفظه‌ای.



شکل ۳. طرح‌واره‌ای از جریان‌های موجود در سیستم غشایی چندمحفظه‌ای.

جداسازی فلزات سنگین از پساب با روش الکترودیالیز انجام دادند. در این پژوهش‌ها تأثیر پارامترهای غلظت، دبی و ولتاژ بر جداسازی فلزاتی هم‌چون کروم، سرب، مس، روی و سدیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پارامترهای عملیاتی و ساختار سل بسیار بیش از نوع یون در کارایی فرایند الکترودیالیز مؤثر بوده و در میان پارامترهای مورد بررسی، دبی به‌عنوان مهم‌ترین پارامتر عملیاتی تعیین شد [۹، ۱۰]. در سال ۲۰۱۰، ظاهری و همکارانش جداسازی اورانیوم از پسمان فاز مایع به‌روش الکترودیالیز را در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. غلظت خوراک، دبی و ولتاژ بررسی شده و دبی به‌عنوان مؤثرترین پارامترها مشخص شدند [۱۱]. در سال ۲۰۱۴، گرسیم و همکارانش کاربرد روش الکترودیالیز در حذف یون سرب از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. به‌منظور بهینه‌سازی فرایند، پارامترهای دبی، غلظت خوراک اولیه، اختلاف پتانسیل الکتریکی و دما بر عملکرد جداسازی و هم‌چنین بازده جریان و مصرف انرژی در پارامترهای ذکر شده بررسی شد. با افزایش اختلاف پتانسیل، دمای فرایند و دبی مدت عملیات الکترودیالیز کاهش یافت اما عملکرد سیستم در مصرف انرژی و بازده جریان کاهش پیدا کرد. تحت شرایط عملیاتی بهینه، در حالی که بازده جریان الکتریکی بسیار بالا بود، غلظت محلول رقیق‌شده تا مقادیر خیلی کم کاهش یافت و غلظت محلول تغلیظ نیز پنج برابر افزایش یافت [۱۲].

هدف اصلی این مطالعه بررسی توانایی روش الکترودیالیز برای حذف پیوسته اورانیوم از محلول‌های آبی در یک واحد آزمایشگاهی می‌باشد. در این راستا تأثیر پارامترهای فرایندی و عملیاتی اثر زمان جداسازی، اختلاف پتانسیل الکتریکی، دبی، اسیدیته، غلظت اورانیوم و غلظت محلول شستشوی الکتروود مورد بررسی قرار گرفت.

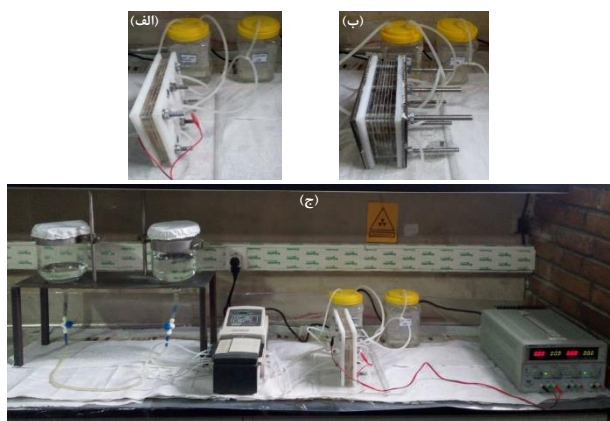
## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲ واحد آزمایشگاهی

الکترودیالیز فرایندی است که در آن الکترولیت از میان سیستمی شامل محلول و غشا به‌وسیله نیرو محرکه الکتریکی عبور می‌کند. شکل ۱ طرح‌واره‌ای از یک سل الکترودیالیز را نشان می‌دهد که از یک سری غشاهای تبادل آنیونی و کاتیونی که به‌طور متناوب بین یک آنود و کاتد قرار دارند، تشکیل شده است.

هر سل شامل دو غشای مجاور و جداکننده می‌باشد. اگر یک محلول یونی وارد سل شود و بین الکترودها پتانسیل الکتریکی اعمال شود، یون‌های مثبت به سمت کاتد و یون‌های منفی به سمت آنود حرکت می‌کنند. کاتیون‌ها به‌راحتی از غشای تبادل کاتیونی عبور می‌کنند ولی غشای تبادل آنیونی به آن‌ها اجازه عبور نداده و پس از برخورد با آن باز می‌گردند. به‌همین ترتیب آنیون‌ها فقط می‌توانند از میان غشاهای تبادل آنیونی عبور کنند. بنابراین پس از مدتی، محلول درون سل





شکل ۵. الف) تصاویر مدول غشایی تک‌محفظه‌ای، ب) مدول چندمحفظه‌ای، و ج) واحد آزمایشگاهی ساخته شده.

#### جدول ۱. خواص فیزیکی و شیمیایی غشاهای تبادل یونی.

ظرفیت تبادل یون (Meq/g)	$2 \pm 0.2$
انتخاب‌پذیری*	$\leq 96\%$
مقاومت سطح غشا ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\geq 4.5$
ضخامت (mm)	۰.۳
استحکام ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	$\leq 4$
پایداری حرارتی ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\geq 60$

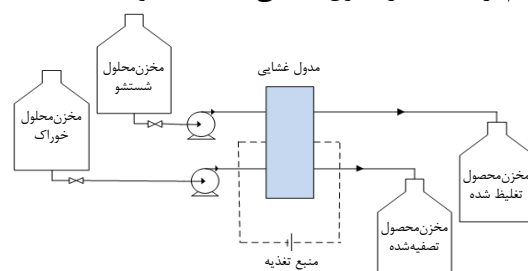
\* منظور از انتخاب‌پذیری تمایز بین کاتیون و آنیون است و نه تمایز بین کاتیون‌های مختلف یا بین آنیون‌های مختلف

#### ۲.۲ روش انجام آزمایش‌ها

برای تهیه محلول‌های خوراک حاوی اورانیم از نمک نیترات اورانیل ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و آب مقطر استفاده شد. همچنین جهت محلول‌های شستشو و الکترودها از محلول  $0.05 \text{ M}$  نیترات سدیم استفاده شد. در این پژوهش از مواد (نمک نیترات اورانیل، نیترات سدیم و هیدروکسید پتاسیم) با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. اسیدیته محلول‌ها با استفاده از اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم یک مولار و به‌وسیله یک pHسنج (مدل ۶۹۱، ساخت شرکت مترام) در مقادیر دلخواه تنظیم شد. غلظت یون‌های اورانیل با استفاده از دستگاه-ICP AES (مدل DV۷۳۰۰، ساخت شرکت اپتیما) و در طول موج  $409.14 \text{ nm}$  اندازه‌گیری شد. غشاهای تبادل یون را همواره در آب نگهداری می‌کنند تا خصوصیات فیزیکی آن‌ها دستخوش تغییر نشود. بنابراین با توجه به امکان جذب یون‌های موجود در آب توسط غشا، نیاز است که با یک محلول قوی حاوی کاتیون و آنیون غشا شسته و احیا شود تا کاتیون‌ها و آنیون‌ها به ترتیب سایت‌های غشای آنیونی و کاتیونی را بازیابی کنند. نمونه این کار در پژوهش‌های مختلف انجام گرفته است؛ از این‌رو در این

در شکل ۴ طرح‌واره‌ای از واحد آزمایشگاهی الکترودیالیز موردنیاز نشان داده شده است. واحد آزمایشگاهی شامل بخش‌های مختلفی است. چند مخزن برای نگهداری خوراک و محصول در نظر گرفته شد. از طریق پمپ پرستالتیک محلول‌ها به مدول غشایی وارد می‌شوند. مدول غشایی بخش اصلی هر فرایند غشایی است. در یک مدول غشایی حداقل سه محفظه وجود دارد: محفظه رقیق‌کننده (میانی) که محل ورود خوراک و جایی است که محلول عبوری از آن تصفیه می‌شود و به‌وسیله دو غشای تبادل کاتیونی و تبادل آنیونی از دو محفظه الکترودی آندی و کاتدی جدا می‌شود. در این واحد آزمایشگاهی، ابعاد سطح عملیاتی داخلی محفظه  $33 \text{ cm}^2$  و ضخامت محفظه  $0.5 \text{ cm}$  بوده است. دو محفظه الکترودی آندی و کاتدی کاملاً مشابه در طرفین محفظه رقیق‌کننده برای قرارگرفتن الکترودها در نظر گرفته شد که نقش محفظه تغلیظ را نیز به عهده داشتند. از فولاد ضدزنگ با سطح مؤثر  $33 \text{ cm}^2$  به‌عنوان الکترودهای آند و کاتد استفاده شد. در مدول غشایی چندمحفظه نیز از سه محفظه رقیق‌کننده سری و دو محفظه تغلیظ سری استفاده شد که به‌صورت یک در میان کنار هم قرار گرفته‌اند. مجموع پنج محفظه ذکر شده، بین دو محفظه الکترودی کاتد و آند قرار دارند. یک منبع تغذیه مستقیم وظیفه تأمین برق سیستم را برعهده داشت (منبع تغذیه مستقیم با بیشینه ولتاژ  $30 \text{ V}$  و جریان  $3 \text{ A}$  (Megatek DC Power supply, MP-3003D)). جنس، ابعاد و چگونگی ورود و خروج محلول‌ها در محفظه‌های الکترودی مشابه محفظه رقیق‌کننده بوده است، با این تفاوت که این دو محفظه از یک طرف در تماس با غشا و از طرف دیگر بسته و در تماس با الکترودها بودند. حجم محفظه‌های رقیق‌کننده، تغلیظ و الکترودی  $16/5 \text{ cm}^3$  بود. تصاویر ارائه‌شده در شکل ۵ مربوط به واحد آزمایشگاهی ساخته شده می‌باشد.

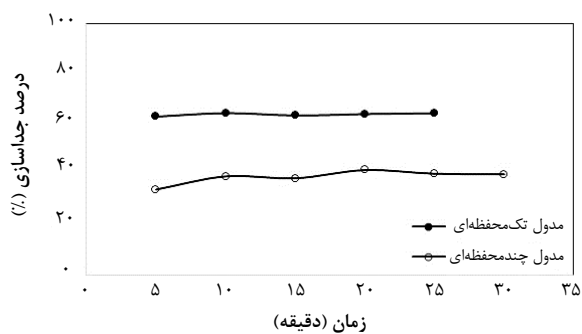
از غشای تبادل کاتیونی در سمت کاتد برای عبور کاتیون‌ها و انتقال آن‌ها از محفظه رقیق‌کننده به محفظه کاتدی، و از غشای تبادل آنیونی در سمت آند برای عبور آنیون‌ها و انتقال آن‌ها از محفظه رقیق‌کننده به محفظه آندی استفاده شد. این غشاها ساخت یک شرکت چینی<sup>۱</sup> می‌باشند که مشخصات فنی اخذ شده از شرکت در جدول ۱ ارائه شده است. سطح مؤثر هر کدام از غشاها در مدول غشایی  $33 \text{ cm}^2$  بود.



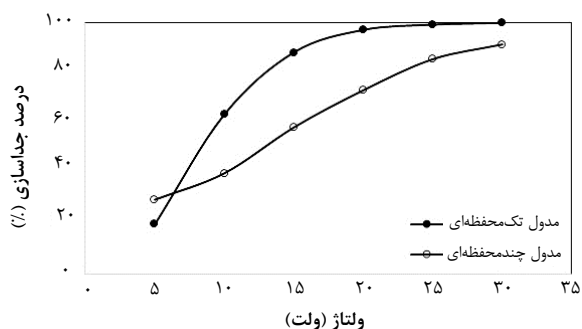
شکل ۴. طرح‌واره‌ای از واحد آزمایشگاهی الکترودیالیز موردنیاز.

2. Metrohm  
3. Optima





شکل ۶. بررسی تأثیر زمان بر درصد جداسازی اورانیم جهت به‌دست آوردن زمان پایداری فرایند.



شکل ۷. بررسی تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی بر درصد جداسازی اورانیم.

با توجه به نتایج به‌دست آمده از دو آزمایش تعیین زمان پایداری و بررسی اثر ولتاژ، مشخص است که عملکرد مدول غشایی تک‌محفظه‌ای نسبت به مدول غشایی چندمحفظه‌ای به مراتب بهتر است. بنابراین در تمامی آزمایش‌های بعدی فقط از مدول تک‌محفظه‌ای استفاده شد. لازم به ذکر است که کم‌تر بودن درصد جداسازی در مدول چندمحفظه‌ای نسبت به مدول تک‌محفظه‌ای به دلیل بالاتر بودن مقاومت نسبت به جریان الکتریکی در مدول چندمحفظه‌ای نسبت به مدول تک‌محفظه‌ای می‌باشد؛ کاهش شدت جریان الکتریکی مشاهده شده در مدول چندمحفظه‌ای دلیل این ادعا است. این افزایش مقاومت می‌تواند بر اثر فاصله بیش از حد دو الکترود در این مدول باشد. البته طراحی مدول به‌صورت سری نیز به نوعی منجر به افزایش این مقاومت شده است، زیرا قرار گرفتن محفظه‌های خوراک به‌صورت سری باعث می‌شود که غلظت در محفظه آخر کاهش یابد. این کاهش موجب کاهش خاصیت الکترولیتی محلول و متعاقباً افزایش مقاومت الکتریکی محلول می‌شود. هم‌چنین وجود چندین غشا در فاصله بین دو الکترود باعث افزایش این مقاومت می‌شود. بنابراین اگرچه نحوه طراحی مدول چندمحفظه‌ای منجر به افزایش زمان ماند محلول به‌عنوان پارامتر مثبت در سیستم شده است، اما با توجه به تأثیر منفی موارد ذکر شده در بالا و اثر بیش‌تر آن‌ها، مدول چندمحفظه‌ای نسبت به مدول تک‌محفظه‌ای عملکرد ضعیف‌تری داشته و لذا

پژوهش، ابتدا غشاها به مدت ۲۴ ساعت در یک محلول ۰/۱ M از محلول هیدروکسید پتاسیم به‌صورت غوطه‌ور قرار داده شد. سپس غشاها از محلول جدا شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و بر روی سیستم الکترودیالیز نصب شد.

اثر تغییرات پارامترهای مختلف بر روی عملکرد فرایند الکترودیالیز با استفاده از درصد جداسازی اورانیم ( $S$ ) با استفاده از رابطه ۱ بررسی شد. در این رابطه،  $C_{in}$  و  $C_{out}$  غلظت اورانیم در محلول خوراک ورودی به فرایند و محصول خروجی از فرایند است.

$$S = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

### ۳. یافته‌ها و بحث

#### ۳.۱. بررسی زمان پایداری سیستم الکترودیالیز

در ابتدا اثر زمان (۵ تا ۳۰ دقیقه) بر درصد جداسازی اورانیم از محلول حاوی  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  اورانیم در دبی  $5/3 \text{ mL.min}^{-1}$  و با اختلاف پتانسیل ۱۰ V بررسی گردید. نتایج در شکل ۶ گزارش شده است. آزمایش‌ها در دو مدول غشایی تک‌محفظه‌ای و چندمحفظه‌ای انجام شد. با توجه به نتایج و تغییرات ناچیز درصد جداسازی در این بازه زمانی در مدول غشایی تک‌محفظه‌ای، مشخص است که فرایند در این مدول قبل از زمان ۵ دقیقه به شرایط پایداری رسیده است. با این وجود جهت اطمینان از این‌که فرایند به حالت پایدار رسیده است، در تمامی آزمایش‌های بعدی پس از ۱۵ دقیقه از شروع آزمایش از جریان محصول نمونه‌گیری صورت گرفت. به‌همین ترتیب، زمان پایداری برای مدول چندمحفظه‌ای ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

#### ۳.۲. بررسی اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی

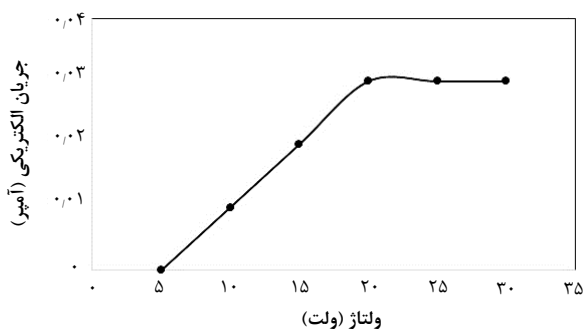
جهت بررسی اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی بر عملکرد فرایند الکترودیالیز، اثر تغییرات ولتاژ از ۵ تا ۳۰ V بر درصد جداسازی اورانیم بررسی شد. این آزمایش، که نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است، در غلظت  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  و دبی  $5/3 \text{ mL.min}^{-1}$  صورت گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ از ۵ V به ۳۰ V، به دلیل افزایش نیروی محرکه سیستم، درصد جداسازی اورانیم توسط مدول تک‌محفظه‌ای از ۱۹/۹۱٪ به ۹۹/۸۳٪ و توسط مدول چندمحفظه‌ای از ۲۹/۶۹٪ به ۹۱/۲۹٪ افزایش می‌یابد. در مدول تک‌محفظه‌ای از ولتاژ ۲۰ V به بعد تغییرات درصد جداسازی تقریباً ناچیز بود و این مقدار اختلاف پتانسیل برای یک جداسازی مطلوب کافی است.



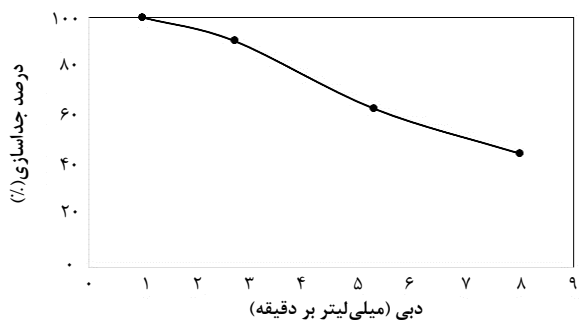
قطعات مشبک موسوم به جداکننده که نقش ایجاد جریان مغشوش در محفظه رقیق‌کننده جهت افزایش جداسازی دارد، استفاده می‌شود [۲۵-۲۷].

#### ۴.۳ بررسی اثر غلظت اولیه خوراک

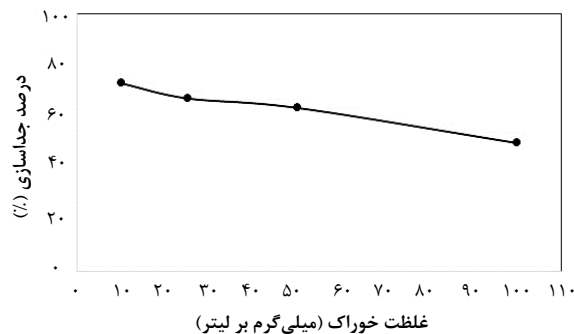
برای بررسی اثر غلظت اورانیم در محلول خوراک، آزمایشی با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  صورت گرفت. این آزمایش در دبی  $5/3 \text{ mL.min}^{-1}$  و اختلاف پتانسیل ۱۰V انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش ده برابری غلظت اورانیم در محلول خوراک، درصد جداسازی اورانیم توسط فرایند حدود ۳۲٪ کاهش می‌یابد. افزایش غلظت خوراک دو تأثیر منفی (افزایش پدیده پلاریزاسیون غلظتی) و مثبت (کاهش مقاومت الکتریکی) بر میزان جداسازی یون‌ها دارد [۲۴]. نتایج این پژوهش نشان‌دهنده غالب بودن تأثیر منفی افزایش غلظت است.



شکل ۸. بررسی تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی بر شدت جریان الکتریکی.



شکل ۹. بررسی تأثیر دبی محلول خوراک بر درصد جداسازی اورانیم.



شکل ۱۰. بررسی تأثیر غلظت محلول خوراک بر درصد جداسازی اورانیم.

زمان ماند مدول غشایی تک‌محفظه‌ای جهت رسیدن به جداسازی تقریباً کامل یون‌های اورانیل از محلول، مناسب می‌باشد.

در سیستم‌های غشایی با نیرو محرکه الکتریکی، مطابق انتظار با افزایش نیروی محرکه (ولتاژ) میزان جداسازی افزایش می‌یابد؛ با این حال افزایش ولتاژ باید توجه انرژی نیز داشته باشد. در این سیستم‌ها، بخشی از ولتاژ اعمال شده به سیستم صرف آبکافت شده [۱۳-۱۵] و بنابراین همه انرژی مصرف‌شده در خدمت جداسازی یون‌ها نخواهد بود. آبکافت (تولید یون هیدروکسید و هیدروژن) در روش الکترودیالیز به نوعی هدررفت انرژی به‌شمار می‌رود، هرچند که این پدیده در الکترودیونیزاسیون که بر پایه احیای پیوسته رزین موجود در سیستم است، پدیده‌ای مفید محسوب می‌شود. در شکل ۸ مشاهده می‌شود که با افزایش اختلاف پتانسیل از ۵ تا ۲۰ V، شدت جریان الکتریکی که نشان‌دهنده حرکت یون‌ها و جداسازی مطلوب‌تر است، از ۰ تا ۰.۳۸ A افزایش می‌یابد و در ورای آن به دلیل آبکافت، ثابت می‌ماند. نقطه شکست نمودار جریان الکتریکی - ولتاژ نشان‌دهنده نقطه جریان محدودکننده می‌باشد [۱۶-۱۹].

لازم به ذکر است که جریان الکتریکی در الکترودیالیز بیان‌گر حرکت کاتیون‌ها و آنیون‌ها به ترتیب به سمت کاتد و آند است. با افزایش اختلاف پتانسیل تا مقدار مشخصی (نقطه شکست)، انتقال یون‌ها مطابق انتظار افزایش می‌یابد و رابطه جریان با ولتاژ خطی است. با اعمال ولتاژ بیش‌تر از این مقدار مشخص، سیستم توانایی انتقال بیش‌تری از یون را ندارد و مقدار انتقال یون‌ها تقریباً ثابت می‌ماند که موجب ثابت شدن جریان الکتریکی می‌گردد. با افزایش ولتاژ، اختلاف پتانسیل مازاد اعمال‌شده به سیستم موجب آبکافت (تجزیه مولکول‌های آب و در نتیجه هدر رفتن انرژی) می‌شود.

#### ۳.۳ بررسی اثر دبی

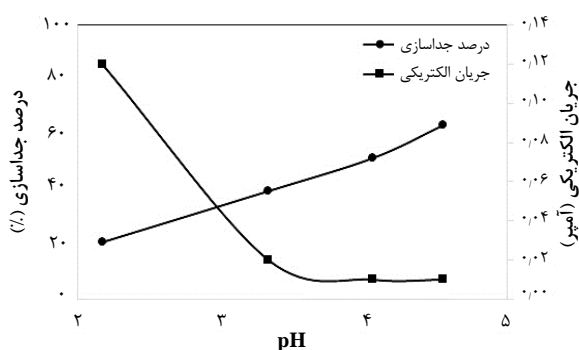
اثر دبی بر میزان جداسازی اورانیم با الکترودیالیز در محدوده ۱ تا  $8 \text{ mL.min}^{-1}$  بررسی شد. این آزمایش در ولتاژ ۱۰ V و غلظت  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  انجام شد که نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است. با توجه به نتایج، مشخص است که با افزایش دبی خوراک از ۱ به  $8 \text{ mL}$ ، درصد جداسازی اورانیم از ۹۹.۹۲٪ به ۴۵.۶۴٪ کاهش پیدا می‌کند. افزایش دبی خوراک دو تأثیر بر عملکرد فرایند دارد؛ تأثیر منفی، به دلیل کاهش زمان اقامت یون‌ها و تأثیر مثبت، به دلیل افزایش انتقال جرم ناشی از ایجاد اغتشاش درون محفظه غشایی [۲۰-۲۴]. به دلیل این‌که در روش الکترودیالیز، با افزایش دبی، زمینه‌ی زیادی برای افزایش اغتشاش فراهم نیست، کاهش جداسازی ناشی از کاهش زمان اقامت غالب است. عموماً در سیستم‌های صنعتی و نیمه‌صنعتی، از



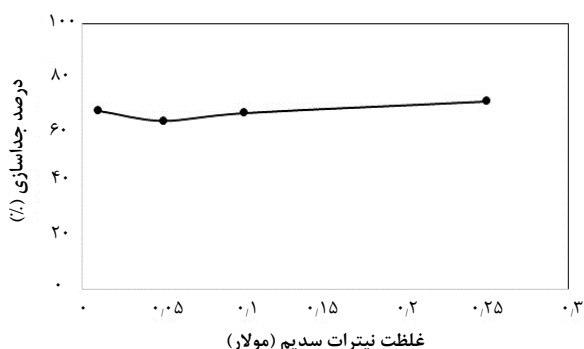
بنابراین اسیدیته محلول‌های خوراک باید در محدوده‌ای باشد که از تشکیل رسوب یا حالت شبه‌رسوبی در محلول اجتناب شود تا میزان جداسازی بالا رخ دهد. اما افزودن زیاد اسید جهت افزایش اسیدیته محلول می‌تواند به‌عنوان مزاحم و رقیب عمل کند. به این ترتیب که قسمتی از ولتاژ مصرفی صرف حرکت یون‌های  $H^+$  و  $NO_3^-$  که در اثر اضافه کردن اسید به محلول غلظت آن‌ها افزایش یافته است، می‌شود. با حرکت یون‌های مذکور به‌همراه سایر یون‌های موجود، شدت جریان الکتریکی افزایش می‌یابد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

### ۶.۳ بررسی اثر غلظت محلول شستشوی الکترودها

اثر غلظت محلول الکترودها (غلظت  $0.01$  تا  $0.25 \text{ mol.L}^{-1}$  نیترات سدیم) در دبی  $5/3 \text{ mL.min}^{-1}$ ، غلظت خوراک  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  و با استفاده از اختلاف پتانسیل  $10V$  بر روی عملکرد سیستم الکترودیالیز بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت محلول الکترودها از  $0.01$  به  $0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ ، به‌دلیل افزایش هدایت الکتریکی (کاهش مقاومت الکتریکی) جداسازی اورانیم از  $67/29\%$  به  $70/79\%$  افزایش می‌یابد.



شکل ۱۱. بررسی تأثیر اسیدیته محلول خوراک بر درصد جداسازی اورانیم و شدت جریان الکتریکی.



شکل ۱۲. بررسی تأثیر غلظت محلول الکترودها بر درصد جداسازی اورانیم.

لازم به‌ذکر است که پلاریزاسیون غلظتی عامل کنترل‌کننده (محدودکننده) کارایی سیستم‌های الکترودیالیز به‌شمار می‌رود. از آن‌جا که عبور یون‌ها از غشا به‌طور انتخابی صورت می‌گیرد، غلظت برخی یون‌ها به‌طور چشم‌گیری در نزدیکی سطح غشا کم‌تر از غلظت این یون‌ها در توده‌ی سیال است. هنگام افزایش جریان الکتریکی با هدف افزودن شار عبوری یون‌ها از غشا، غلظت یون‌های عبوری از سطح غشا در مجاورت غشا به‌شدت کاهش می‌یابد. عاری‌شدن نمک در سطح غشا به این معناست که کسر بزرگی از افت ولتاژ کل در لایه مرزی نزدیک غشا رخ می‌دهد. بنابراین انرژی مصرف‌شده به‌ازای واحد نمک جداشده افزایش می‌یابد. یک نقطه حدی وجود دارد که در آن غلظت یون‌های عبوری از غشا در مجاورت غشا (در سمتی که یون به غشا وارد می‌شود) به صفر تنزل پیدا می‌کند. این نقطه بیان‌گر بیشینه انتقال یون ممکن از غشا است. جریان الکتریکی در این نقطه را دانسیته جریان محدودکننده می‌نامند. واحد این کمیت  $\text{mA/cm}^2$  می‌باشد. با افزایش جریان تا حد جریان محدودکننده، به‌هیچ وجه انتقال یون افزایش نمی‌یابد. طبیعی است که توان اضافی الکتریکی صرف واکنش‌های جانبی از قبیل تجزیه‌ی آب می‌شود. پلاریزاسیون غلظتی را می‌توان با عبور محلول در سرعت‌های بالا و ایجاد جریان مغشوش، کاهش داد. اما حتی در جریان کاملاً درهم نیز این پدیده تا حدی باقی می‌ماند. مشخص است که افزایش غلظت یون‌ها در توده‌ی سیال باعث افزایش اختلاف غلظت توده‌ی سیال با سطح غشا و در نتیجه افزایش پدیده‌ی پلاریزاسیون غلظتی می‌شود.

### ۵.۳ بررسی اثر اسیدیته خوراک

اثر اسیدیته خوراک ورودی بر میزان جداسازی اورانیم با الکترودیالیز در محدوده pH برابر با  $2/17$  تا  $4/55$  بررسی شد. این آزمایش در دبی  $5/3 \text{ mL.min}^{-1}$ ، ولتاژ  $10V$  و غلظت خوراک  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  انجام شد و نتایج آن در شکل ۱۱ ارائه شده است. افزایش اسیدیته خوراک ورودی در اثر افزودن اسید نیتریک به محلول (به مقدار  $0.001$ ،  $0.0001$  و  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش pH محلول خوراک، درصد جداسازی اورانیم کاهش یافته و شدت جریان الکتریکی افزایش می‌یابد.

در روش الکترودیالیز، نمک‌های موجود در پساب باید به‌صورت یونیزه شده باشند. معمولاً بیش‌تر فلزات در محیط‌های اسیدی به‌صورت یونیزه می‌باشند و به‌همین دلیل این روش بیش‌تر برای محلول‌های اسیدی به‌کار می‌رود.



## مراجع

1. M.E. Nasab, *Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands*, **Fuel**, **116** (2014) 595-600.
2. B.R. Reddy, and D.N. Priya, *Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272*, **J. Power sources**, **161** (2006) 1428-1434.
3. M. Freitas, T. Penha, and S. Sirtoli, *Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni-Cd batteries*, **J. Power sources**, **163** (2007) 1114-1119.
4. E. Pehlivan, and T. Altun, *Ion-exchange of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80*, **J. Hazard Mate**, **140** (2007) 299-307.
5. L. Zhou, et al., *Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres*, **J. Hazard Mate**, **161** (2009) 995-1002.
6. *Application of membrane technologies for liquid radioactive waste processing*, in: *technical reports series No. 431*, **International Atomic Energy Agency**, 2004.
7. *Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of sprnt ion exchangers*, in: *technical reports series No. 408*, **International Atomic Energy Agency**, 2002.
8. A. Lounis, and C. Gavach, *Treatment of uranium leach solution by electrodialysis for anion impurities removal*, **Hydrometallurgy**, **44** (1997) 83-96.
9. T. Mohammadi, et al., *Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis*, **Sep Purif Techno**, **41** (2005) 73-82.
10. T. Mohammadi, A. Razmi, and M. Sadzadeh, *Effect of operating parameters on Pb<sup>2+</sup> separation from wastewater using electrodialysis*, **Desalination**, **167** (2004) 379-385.
11. A. Zaheri, et al., *Uranium separation from wastewater by electrodialysis*, **Iran J. Environ Health Sci Eng**, **7** (2010) 423.
12. C.-V. Gherasim, J. Krivčik, and P. Mikulášek, *Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions*, **Chem Eng J**, **256** (2014) 324-334.
13. Y. Tanaka, and M. Senō, *Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis. Mechanism of water dissociation*, **J. Chem Soc, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, **82** (1986) 2065-2077.
14. X. Tongwen, and Y. Weihua, *Citric acid production by electrodialysis with bipolar*

در سیستم غشایی الکترودیالیز، نیرو محرکه‌ی فرایند همان اختلاف پتانسیل یا ولتاژ است. اما میزان جداسازی به جابه‌جایی یون‌ها یا جریان الکتریکی بستگی دارد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت محلول الکترودها درصد جداسازی اورانیم افزایش می‌یابد. این افزایش درصد جداسازی به‌دلیل افزایش هدایت الکتریکی محلول الکترودها و افزایش جریان الکتریکی که با افزایش غلظت نیترات سدیم حاصل شده است، می‌باشد.

## ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، امکان بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از الکترودیالیز که یک فرایند غشایی با نیرو محرکه الکتریکی می‌باشد، مورد بررسی قرار گرفت. سیستم آزمایشگاهی الکترودیالیز مورد نیاز طراحی و ساخته شد. عملکرد بهتر مدول غشایی تک‌محفظه‌ای نسبت به مدول غشایی چندمحفظه‌ای منجر به انتخاب این مدول جهت انجام آزمایش‌ها شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش دبی محلول خوراک از ۱ به ۸ mL.min<sup>-1</sup>، به‌دلیل کاهش زمان اقامت محلول، جداسازی اورانیم از ۹۹٫۹۲٪ به ۴۵٫۶۴٪ کاهش پیدا می‌کند. با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی از ۵ به ۳۰V، درصد جداسازی اورانیم به‌دلیل افزایش نیروی محرکه از ۱۹٫۹۱٪ به ۹۹٫۸۳٪ افزایش یافته و شدت جریان الکتریکی از ۰ تا ۰٫۰۳ A تغییر پیدا کرد. از اختلاف پتانسیل ۲۰V به بعد، به‌دلیل پدیده آبکافت، شدت جریان الکتریکی در مقدار ۰٫۰۳ A ثابت مانده و درصد جداسازی افزایش چشم‌گیری ندارد. با تغییرات pH محلول خوراک از ۴٫۵۵ تا ۲٫۱۷، به‌دلیل حضور یون‌های اسید در محلول درصد جداسازی اورانیم کاهش و شدت جریان الکتریکی افزایش یافت. با افزایش ۱۰ برابری غلظت اورانیم در محلول خوراک، درصد جداسازی اورانیم توسط فرایند حدود ۳۲٪ کاهش یافت. همچنین نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت نیترات سدیم در محلول شستشوی الکترودها از ۰٫۰۱ به ۰٫۲۵ M، درصد جداسازی اورانیم افزایش می‌یابد. نتایج این پژوهش نشان داد که امکان بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از سیستم غشایی الکترودیالیز وجود دارد.





- membranes, *Chem Eng Process: Process Intensification*, **41** (2002) 519-524.
15. J. Krol, M. Wessling, and H. Strathmann, *Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation*, *J. Membr Sci*, **162** (1999) 145-154.
  16. V. Barragan, and C. Ruiz-Bauzá, *Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density*, *J. Colloid Interface Sci*, **205** (1998) 365-373.
  17. D. A. Cowan, and J.H. Brown, *Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells*, *Ind Eng Chem*, **51** (1959) 1445-1448.
  18. H.-J. Lee, H. Strathmann, and S.-H. Moon, *Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity*, *Desalination*, **190** (2006) 43-50.
  19. Y. Tanaka, *Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electro dialysis*, *J. Membr Sci*, **173** (2000) 179-190.
  20. D.A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, *Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electro dialysis*, *J. membr Sci*, **453** (2014) 312-319.
  21. E. Laktionov, et al., *Production of high resistivity water by electro dialysis. Influence of ion-exchange textiles as conducting spacers*, *Sep Sci Techno*, **34** (1999) 69-84.
  22. N. Kabay, et al., *Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis*, *Desalination*, **149** (2002) 343-349.
  23. G. Belfort, and G.A. Guter, *An experimental study of electro dialysis hydrodynamics*, *Desalination*, **10** (1972) 221-262.
  24. F. Zahakifar, et al., *Optimization of operational conditions in continuous electrodeionization method for maximizing Strontium and Cesium removal from aqueous solutions using artificial neural network*, *Radiochimica Acta*, (2017).
  25. E. Korngold, L. Aronov, and O. Kedem, *Novel ion-exchange spacer for improving electro dialysis I. Reacted spacer*, *J. Membr Sci*, **138** (1998) 165-170.
  26. R. Messalem, et al., *Novel ion-exchange spacer for improving electro dialysis II. Coated spacer*, *J. Membr Sci*, **138** (1998) 171-180.
  27. P. Długołęcki, et al., *Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electro dialysis*, *J. Membrane Science*, **347** (2010) 101-107.

**COPYRIGHTS**

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers. \*



استناد به این مقاله

مرتضی قاسمی ترک‌آباد، علیرضا کشتکار، فاضل ضحاک‌فر، علی یداللهی، ادیب ظاهری (۱۴۰۰)، ارزیابی عملکرد الکترو دیالیز جهت بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی، ۹۶، ۱۰۳-۹۵

DOI: [10.24200/nst.2021.1205](https://doi.org/10.24200/nst.2021.1205)

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1205.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1205.html)

