تکنولوژی چرخهٔ سوخت هسته‌ای (۱)

جمشید کمالی
عضو هیأت علمی، بخش شیمی هسته‌ای
سازمان انرژی اتمی ایران

مقدمه

تولید سوخت راکتورهای اتمی، بیش از ۴۰ سال است که در سطح جهان و بخصوص در کشورهای صنعتی وجود داشته و دارد. قبل از اینکه دی اکسید اورانیوم به طور همه‌گیر، به عنوان سوخت در راکتورهای قدرت مورد استفاده قرار گیرد، از اورانیوم فلزی برای سوخت استفاده می‌شد. ولی به دلیل برتری UO_2 به اورانیوم فلزی (۴-۱)، استفاده از اورانیوم فلزی در راکتورهای قدرت محدود شد. در عین حال، آلیاژهای اورانیوم فلزی به عنوان سوخت در راکتورهای تحقیقاتی، همچنان مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵). دی اکسید اورانیوم، می‌تواند به صورت طبیعی (بدون انجام عملیات غنی‌سازی ایزوتوپی اورانیوم ۲۳۵) در راکتورهای قدرت از نوع آب سنگین (راکتورهای CANDU) کاربرد داشته باشد. در راکتورهای قدرت از نوع آب سبک (BWR, PWR) که توسط آب معمولی کند و خنک می‌شوند، دی اکسید اورانیوم حتماً بایستی غنی شده باشد (تا ۳/۵٪ اورانیوم ۲۳۵).

در حال حاضر، کشورهای امریکا، شوروی سابق، کانادا، انگلیس، فرانسه، آلمان و افریقای جنوبی، از عمده‌ترین صادرکننده‌های سوخت هسته‌ای به شمار می‌آیند (۹-۶). کشورهایی نظیر هندوستان، چین، ژاپن، آرژانتین و برزیل نیز در رابطه با تولید سوخت هسته‌ای، به موفقیتهای قابل توجهی دست یافته‌اند. ترکیه و پاکستان، در مقیاس نیمه صنعتی، در رابطه با تولید دی اکسید اورانیوم طبیعی، شروع به فعالیت کرده‌اند. با توجه به عدم پیچیدگی تکنولوژیکی تولید سوخت هسته‌ای (از سنگ معدن اورانیوم تا UO_2 طبیعی) می‌توان پیش‌بینی کرد که انجام دادن مراحل مختلف تولید سوخت در ایران، امکان‌پذیر باشد (۱۰ و ۱۱).

کارخانه غنی‌سازی ایزوتوپی اورانیوم، دارای تکنولوژی پیچیده و گرانی است که کشورهای محدودی دارای آن هستند (۱۲ و ۱۳) و لذا، امکان دستیابی به آن در ایران، در حال حاضر مشکل می‌نماید. انواع دیگر سوختهایی که به صورت خیلی محدود مورد استفاده قرار می‌گیرند، مخلوط "UO_2" و "PuO_2" است که به "MOX" (Mixed Oxide Fuel) موسوم است. از آنجایی که این نوع سوخت به طور محدود مورد استفاده قرار می‌گیرد، در این مقاله به آن نمی‌پردازیم.

برای یک راکتور ۱۰۰۰ مگاوات الکتریک، در موقع شروع به کار (First Loading) حدود ۱۰۰ تن دی اکسید اورانیوم مورد نیاز است که هر ساله، حدود $\frac{1}{3}$ از آن بایستی با سوخت جدید جایگزین شود. سوخت خارج شده از راکتور، فوق‌العاده رادیواکتیو بوده و حاوی حدود ۹۵ درصد اورانیوم و ۵ درصد مابقی، محصولات به دست آمده از شکافت (Fission Fragments) و پلوتونیم است. از اورانیوم باقی مانده در سوخت مصرف شده در راکتورهای آب سبک، حدود ۰/۸ تا ۰/۹ درصد اورانیوم ۲۳۵ بوده و بقیه، اورانیوم ۲۳۸ است. این مقدار، در راکتورهای آب سنگین، کمتر از ۰/۷ درصد اورانیوم ۲۳۵ است. مقدار پلوتونیم موجود در سوخت مصرف شده، بستگی به نوع راکتور دارد. به طور مثال، برای یک راکتور ۱۰۰۰MWe از نوع آب سنگین، حدود ۴۰۰ کیلوگرم پلوتونیم در سال به دست می‌آید. در صورتی که، مقدار پلوتونیم برای یک راکتور آب سبک با همین قدرت، حدود ۲۰۰ کیلوگرم است. در دههٔ اخیر، کشورهایی که دارای معادن اورانیوم نبوده و یا معادن محدودی دارند، نسبت به تصفیهٔ سوخت مصرف شده و استفادهٔ مجدد از اورانیوم آن، اقداماتی صورت داده‌اند. امّا، از آنجایی که عملیات جداسازی (reprocessing) و ساخت قرص، بسته و میله‌های سوخت برای اورانیوم مصرف شده در مقایسه با قیمت کنونی اورانیوم گران تمام می‌شود، تولید این نوع سوخت به صرفه نیست (۷، ۱۴). در عین حال، پیش‌بینی می‌شود که با

افزایش قیمت اورانیوم، احتمال استفاده از این نوع سوخت نیز بیشتر شود.

در این مقاله، به شرح چگونگی تولید دی اکسید اورانیوم طبیعی و غنی شده که از متداول‌ترین سوختهای هسته‌ای به شمار می‌روند پرداخته و از بررسی انواع دیگر سوختها، به دلیل اهمیت کمتری که در حال حاضر دارند (بخصوص برای ایران) خودداری شده است.

تهیهٔ دی اکسید اورانیوم از سنگ معدن

تهیهٔ دی اکسید اورانیوم از سنگ معدن، در پنج مرحلهٔ عمده صورت می‌گیرد،این مراحل عبارتند از:

- بررسی مینرالوژی سنگ معدن اورانیوم
- غلیظ کردن فیزیکی عیار اورانیوم در سنگ معدن
- تهیهٔ کیک زرد (U_3O_8 ناخالص) از سنگ معدن
- تهیهٔ دی اکسید اورانیوم طبیعی
- تهیهٔ دی اکسید اورانیوم غنی شده

هر یک از این پنج مرحله، به صورت جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱ـ بررسی مینرالوژی سنگ معدن اورانیوم

بررسی دقیق خصوصیات مینرالوژیکی سنگ معدن اورانیوم، از مهم‌ترین پارامترها در طراحی یک فرایند، برای استخراج اورانیوم است. موارد زیر در بررسی مینرالوژی سنگ معدن بایستی مد نظر قرار بگیرند:

- تعیین مینرالهای اصلی و فرعی
- اختصاص هر عنصر به هر مینرال
- تعیین میزان هر مادهٔ معدنی در سنگ
- مشخص کردن توزیع ابعاد دانه‌های مینرال و ارزش اقتصادی آنها

مینرالهای سنگ معدن اورانیوم به صورت ریشه‌ای بر تکنولوژی و اقتصاد استخراج آن تأثیر گذاشته و از این رو، بررسی ترکیبات کانی و بافت مواد معدنی باطل شده به علت تأثیر فراوانی که بر غلیظ کردن فیزیکی (Uranium ore benificiation) و شستشو شیمیایی (Leaching) دارد، بایستی به طور دقیق مورد مطالعه قرار گیرد.

بیش از صد کانی مختلف از اورانیوم شناخته شده است که شاید کمتر از ده مورد از آنها متداول بوده و از نظر اقتصادی قابل بررسی هستند. ذخایر معدنی اورانیوم براساس ماهیت ژئوشیمیایی اورانیوم و عملکرد آنها، به پنج دسته زیر تقسیم می‌شوند:

- سنگ معدن حاوی اورانیوم چهار ظرفیتی
- سنگ معدن حاوی اورانیوم شش ظرفیتی
- سنگهای «رفراکتوری» اورانیوم
- همنشینی اورانیوم و کربن
- فسفاتها و مواد متفرقه

لازم به توضیح است که در هر سنگ معدن، معمولاً بیش از یک نوع کانی اورانیوم وجود دارد.

۲ـ تغلیظ فیزیکی عیار اورانیوم

عیار اورانیوم در سنگهای مختلف معادن بسیار متفاوت بوده و از ۰/۰۵ درصد تا ۱ درصد متغیر است. ولی اکثر معادن دارای عیار متوسط،حدود ۰/۱ درصد و یا به عبارتی، حدود یک کیلوگرم اورانیوم در تن سنگ هستند. برای بالا بردن عیار اورانیوم و حذف مینرالهای بدون اورانیوم که منجر به صرف کار و مواد شیمیایی می‌شوند، روشهای مختلف تغلیظ به کار گرفته می‌شوند:

- رادیومتریک سورتینگ (Radiometric Sorting)
- جداسازی مغناطیسی
- فلوتاسیون
- جداسازی با استفاده از سنگینی ویژه

از بین روشهای بالا، رادیومتریک سورتینگ از همه متداول‌تر و موفق‌تر بوده است.

● دی‌اکسید اورانیوم می‌تواند به صورت طبیعی (بدون انجام عملیات غنی‌سازی ایزوتوپی اورانیم ۲۳۵) در راکتورهای قدرت از نوع آب سنگین (راکتورهای CANDU) کاربرد داشته باشد.

۳ـ تهیهٔ کیک زرد (U_3O_8 ناخالص) از سنگ معدن

اورانیوم دارای بیش از صد نوع مینرال است که هر نوع، از عناصر مختلفی تشکیل شده‌اند. با توجه به نوع سنگ معدن، عملیات جداسازی اورانیوم و تبدیل به U_3O_8 ناخالص، متفاوت است. در این مقاله، به روشهای متداولی که در حال حاضر در بیشتر کارخانه‌های تولید کیک زرد مورد استفاده است، می‌پردازیم. مراحل مختلف تولیدر در شکل (۱) نشان داده شده است. این مراحل به قرار زیر است:

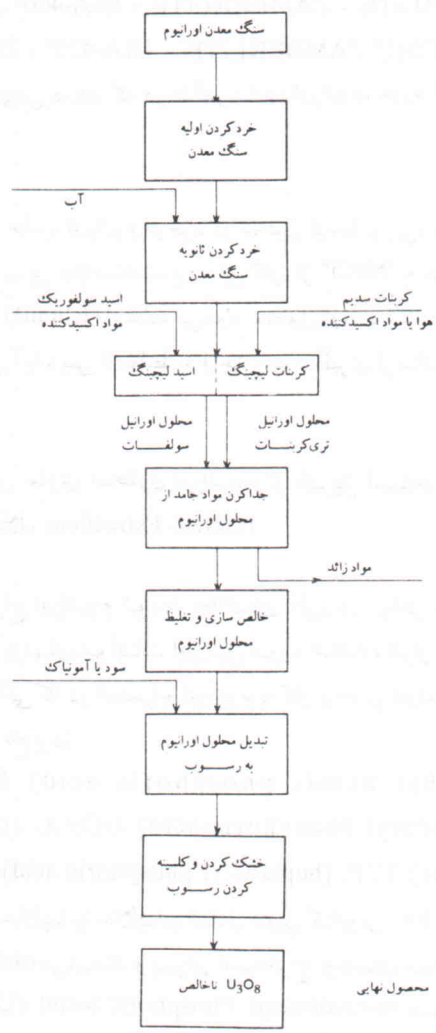
۱ـ۳ـ خرد کردن سنگ معدن اورانیوم

به منظور انجام دادن عملیات شیمیایی برای جدا کردن اورانیوم از

سنگ معدن، لازم است که آن را به پودر تبدیل نمود. پودر کردن سنگ معدن در دو مرحله صورت می‌گیرد؛ ابتدا آن را در آسیاب به ذرات ریز (حدود میلی‌متر) خرد می‌نمایند و سپس، آن را با آب مخلوط کرده و در آسیابهای مخصوص (grinder) به ذرات ریزتر (بین ۰/۰۷ تا ۰/۷ میلی‌متر) تبدیل می‌کنند.

۲ـ۳ـ جداکردن اورانیوم از سنگ معدن (Leaching)

در این مرحله، معمولاً با اضافه کردن کربنات سدیم (Carbonate Leaching) و یا اسید سولفوریک (Acid Leaching)، اورانیوم را از سنگ معدن وارد محلول می‌کنند. این عملیات اهمیت خاصی دارد. چرا که انتخاب روش غلط لیچینگ (Leaching)، می‌تواند علاوه بر بالا بردن هزینهٔ تولید، روی کارایی استخراج اورانیوم نیز اثر منفی بگذارد.



شکل ۱ - مراحل مختلف تولید U_3O_8 ناخالص از سنگ معدن اورانیوم به دو روش شستو با اسید (Acid Leaching) و شستو با کربنات (Carbonate Leaching)

لذا، لازم است قبل از تأسیس کارخانه در سطح نیمه صنعتی و صنعتی، آزمایشهای اولیه روی سنگ معدن مورد نظر، صورت گیرد و پس از اطمینان از انتخاب روش صحیح «لیچینگ»، مبادرت به احداث کارخانه کرد. البته انجام تمام مراحل مختلف تبدیل سنگ معدن به U_3O_8 ناخالص، بایستی قبلاً در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گیرد. در عین حال عملیات جداکردن اورانیوم از سنگ معدن اهمیت بالایی دارد. این مراحل عبارتند از:

I ـ جداکردن اورانیوم از سنگ معدن توسط اسید سولفوریک **(Acid Leaching)**

اسید سولفوریک به عنوان مادهٔ جداکنندهٔ اورانیوم از سنگ معدن، در بیشتر معادن مورد استفاده قرار می‌گیرد. اسید نیتریک و اسید کلریدریک، به دلیل گران‌قیمت بودن، در مقایسه با اسیدسولفوریک کمتر مورد استفاده هستند. با اضافه کردن اسید سولفوریک به سنگ معدن، اورانیوم شش ظرفیتی، به سولفات اورانیل تبدیل می‌شود (۱۵-۱۶):

$$H_2SO_4 \xrightarrow{2H_2O} 2H_3O^+ + SO_4^=$$

$$UO_3 + 2H^+ \longrightarrow UO_2^{++} + H_2O$$

$$UO_2^{++} + SO_4^= \longrightarrow UO_2SO_4$$

$$UO_2SO_4 + SO_4^= \longrightarrow [UO_2(SO_4)_2]^=$$

$$[UO_2(SO_4)_2]^= + SO_4^= \longrightarrow [UO_2(SO_4)_3]^{-4}$$

یون سولفات اورانیل می‌تواند به صورت سه فرم فوق در محلول به وجود بیاید که در واقع، بستگی به درجهٔ حرارت عملیات و غلظت اسید دارد. در سنگهایی نظیر "Uraninits" و "Pitchblend" که در اکثر معادن جهان موجود است، اورانیوم به صورت چهار ظرفیتی وجود دارد. برای حل کردن اورانیوم این نوع سنگها، ابتدا باید با اضافه کردن مواد اکسیدکننده مانند $NaClO_3$ ،MnO_2, Fe^{+3} و یا هوا، اورانیوم با ظرفیت چهار (U^{+4}) را به اورانیوم با ظرفیت شش (U^{+6}) تبدیل کرده و سپس توسط اسید جدا نمود. شرایط عمل، مانند اندازهٔ ذرات پودر، درجهٔ حرارت، زمان تماس اسید و پودر و سرعت به هم زدن، می‌توانند روی برآیند جداسازی مؤثر باشند.

II ـ جداکردن اورانیوم از سنگ معدن توسط کربنات سدیم **(Carbonate Leaching)**

معمولاً جداسازی اورانیوم از سنگ معدن توسط کربنات، زمانی صورت می‌گیرد که سنگ مورد نظر، حاوی مقدار قابل ملاحظه‌ای کربنات باشد. سنگهایی که حاوی U^{+4} باشند، بایستی ابتدا توسط اجسام اکسیدکننده به U^{+6} تبدیل شوند. جداشدن اورانیوم از سنگ معدن، توسط محلول کربنات و بی‌کربنات سدیم به روش زیر صورت می‌گیرد (۱۶ و ۱۵):

● در حال حاضر، کشورهای امریکا، شوروی سابق، کانادا، انگلیس، فرانسه، آلمان و آفریقای جنوبی، از عمده‌ترین صادرکننده‌های سوخت هسته‌ای به شمار می‌آیند.

$$UO_3 + Na_2CO_3 + 2NaHCO_3 \longrightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3 + H_2O$$

بی‌کربنات سدیم به محیط افزوده می‌شود تا از رسوب کردن اورانیوم به صورت $Na_2U_2O_7$ توسط NaOH جلوگیری شود:

$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3 + 2NaOH$$

$$NaHCO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

به طوری که فرمولها نشان می‌دهند، در نبود بی‌کربنات، مقداری NaOH به دست می‌آید که می‌تواند کربنات اورانیل را به صورت $Na_2U_2O_7$ رسوب دهد. ولی با بودن بی‌کربنات، سود به دست آمده مصرف می‌شود.

۳-۳- جداکردن مایع حاوی اورانیوم از مواد جامد

عمل جداسازی محلول اورانیوم از مواد جامد، پیچیدگی خاصی نداشته و معمولاً توسط فیلتر خلاء و یا روشهای دیگر صورت می‌گیرد.

۳-۴- خالص‌سازی و غلیظ‌کردن محلول اورانیوم

برای خالص‌سازی محلول اورانیوم از سایر ناخالصی‌ها، معمولاً از دو روش تبادل یونی توسط رزین (Resin ion exchange) و استخراج توسط حلال (Solvent extraction) استفاده می‌شود.

I - خالص سازی محلول اورانیوم توسط رزین

رزینهایی که برای خالص‌سازی اورانیوم مورد استفاده قرار می‌گیرند بایستی توانایی یونی شدن زیاد و نیز، قابل استفاده در pHهای مختلف و نسبتاً پایدار تا درجه حرارت حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد باشند. چگونگی ترکیب رزین (RX) با یونهای سولفات اورانیل و اورانیل تری‌کربنات در زیر نشان داده شده است:

$$4\,RX + [UO_2(SO_4)_3]^{-4} \longrightarrow R_4UO_2(SO_4)_3 + 4X^-$$

$$4\,RX + [UO_2(CO_3)_3]^{-4} \longrightarrow R_4UO_2(CO_3)_3 + 4X^-$$

عوامل مختلفی مانند pH، درجهٔ حرارت و درجهٔ اکسیداسیون یون موردنظر، روی درصد جذب توسط رزین اثر می‌گذارند. رزینهای "DOWEXI"، "DOWEX II"، "DOWEX2IK"، "DUOLITE A101D"، "AMBERLITE - IRA-400"، "AMBERLITE - IRA-405" ، "AMBERLITE - IRA-425"، "IONAC641" از رزینهای مهمی هستند که در خالص‌سازی اورانیوم، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

پس از جذب اورانیوم موجود در محلول توسط رزین، باید اورانیوم را از سطح رزین جدا ساخت. برای این کار، از "NaCl" به عنوان محلول جداکننده (Eluant) استفاده می‌شود. محلول اورانیوم که از این طریق به دست می‌آید، پس از تغلیظ به واحد رسوب‌گیری فرستاده می‌شود.

II - خالص سازی محلول اورانیوم از طریق استخراج توسط حلال (Solvent Extraction)

استخراج اورانیوم توسط حلالهای آلی، در بیشتر معادن برای استخراج یونهای سولفات اورانیل مورد استفاده قرار می‌گیرد. از حلالهای آلی که در استخراج اورانیوم به کار برده می‌شوند می‌توان از موارد زیر نام برد:

(di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid) EHPA, (monododecyl Phosphoric acid) DDPA. (tributyl phosphate) TBP, (heptadecyl phosphoric acid) HDPA

این حلالها را حلالهای تبادل یونی کاتیونی (Cationic ion exchanger) می‌نامند و برای استخراج یونهای مثبت اورانیل (UO_2^{++}) monododecyl Phosphoric acid مورد استفاده قرار می‌گیرند. در زیر، چگونگی استخراج UO_2^{++} توسط حلال "EHPA" نشان داده شده است:

$$UO_2^{++} + 2(RH)_2 \longrightarrow UO_2R_4H_{2(org)} + 2H^+_{(aq)}$$

$$UO_2R_4H_{2(org)} + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaR_2H_{(org)} + Na_4UO_2(CO_3)_{3(aq)}$$

به طوری که مشاهده می‌شود، پس از استخراج اورانیوم در فاز حلال با افزودن کربنات سدیم اورانیوم را وارد فاز آبی می‌نمایند.

حلالهای Amine S-24، Alamine 336 و Alamine 304، به حلالهای تبادل یونی آنیونی (Anionic ion exchanger) موسوم هستند و برای استخراج یونهای منفی $UO_2(SO_4)_3^{-4}$ مورد استفاده قرار می‌گیرند(۱۵). استخراج اورانیل سولفات توسط یک حلال، از نوع آمین نوع سوم در زیر نشان داده شده است:

$$2R_3N_{(org)} + H_2SO_4 \longrightarrow (R_3NH)_2SO_{4(org)}$$

$$(R_3NH)_2SO_{4(org)} + H_2SO_4 \longrightarrow 2(R_3NH)\,HSO_{4(org)}$$

$$2(R_3NH)_2SO_{4(org)} + UO_2(SO_4)_3^{-4} \longrightarrow (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_{3(org)}$$

$$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_{3(org)} + 5Na_2CO_3 \longrightarrow 4R_3N_{(org)} +$$

$$Na_4UO_2(CO_3)_3 + 2H_2O + 2CO_2 + 3Na_2SO_4$$

برای افزایش اختلاف دانسیته بین فاز آلی و آبی، معمولاً محلولهای آلی رقیق‌کننده (diluant) به حلال اضافه می‌کنند. این رقیق‌کننده‌ها، نقشی در واکنش خالص‌سازی بازی نمی‌کنند. از متداول‌ترین آنها "dodecane"، "Toluene" و "CCl_4" را می‌توان نام برد. برای انتقال یون سولفات اورانیل از فاز آلی به فاز آبی (Stripping)، معمولاً از اجسامی مانند کربناتها، سولفاتها و نیتراتها استفاده می‌شود.

۵-۳- رسوب‌گیری (Precipitation)

در این مرحله، کربنات اورانیل توسط NH_4OH و یا NaOH، به ترتیب به رسوب زردرنگ $(NH_4)_2U_2O_7$ و $Na_2U_2O_7$ تبدیل می‌شود.

$$Na_4UO_2(CO_3)_3 \xrightarrow{NaOH} Na_2U_2O_7$$

$$Na_4UO_2(CO_3)_3 \xrightarrow{NH_4OH} (NH_4)_2U_2O_7$$

● اسید سولفوریک به عنوان مادهٔ جداکنندهٔ اورانیم از سنگ معدن، در بیشتر معادن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از آنجایی که "U_3O_8" حاصل از حرارت دادن "$Na_2U_2O_7$"، حاوی مقداری سدیم خواهد بود، معمولاً پس از تهیهٔ این رسوب، آن را در اسیدسولفوریک حل کرده و توسط "NH_4OH" مجدداً رسوب می‌دهند.

۶-۳- خشک کردن و کلسینه کردن

رسوب حاصل از مرحلهٔ قبل را، ابتدا در فیلترهای خلاء و یا «سانتریفیوژ»، آب‌گیری کرده و پس از خشک کردن اولیه، در درجهٔ حرارت بین ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به "U_3O_8" تبدیل می‌کنند. پودر U_3O_8 حاصل، کاملاً خالص نبوده و درجهٔ خالص بودن آن از ۷۰ تا ۹۸ درصد متغیر است. به دلیل اینکه این پودر از کیک زرد $(NH_4)_2U_2O_7$ درست می‌شود، به اشتباه «کیک زرد» نامیده می‌شود. در سالهای اخیر معمول شده که آن را، اورانیوم تغلیظ شده (Uranium Concentrate) می‌نامند.

در ادامهٔ این مقاله در شمارهٔ بعدی نشریه، به چگونگی تهیهٔ دی اکسید اورانیوم طبیعی و دی اکسید اورانیوم غنی شده خواهیم پرداخت. لازم به ذکر است که فهرست منابع در قسمت دوّم مقاله درج خواهد شد.