

مطالعه تجربی عملکرد دو محلول TOA و D2EHPA جهت استخراج حلالی اورانیوم از

پسماند اسیدی

احد قائمی، علیرضا همتی

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۲/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۲۸

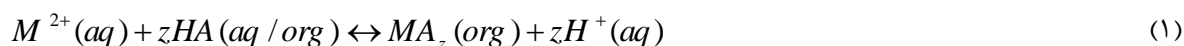
چکیده

اورانیوم مهم‌ترین ماده در چرخه سوخت هسته‌ای است که در مراحل مختلف تحقیقات تولید و فرآوری آن و مراحل بعد از مصرف در راکتورها و همچنین تحقیقات آزمایشگاهی به صورت پسماندهای اورانیومی به وجود می‌آیند. اورانیوم موجود در پسماندها با ارزش بوده و در صورت وارد شدن به محیط - زیست مشکلات پرتوی ایجاد می‌کنند، لذا جداسازی آن‌ها امری ضروری است. روش استخراج با حلال یکی از روش‌های مهم جداسازی در تولید و فرآوری سوخت هسته‌ای است که در تحقیق حاضر ترکیبات اورانیومی تهیه شده از پسماندها، با این روش بازیافت می‌شوند. پس از شناسایی عناصر موجود در پسماند، مقدار هر عنصر با استفاده از آنالیز اسپکترومتر کویل شده القایی (ICP) تعیین گردیده و در نهایت نوع ترکیب اورانیومی موجود در پساب مشخص شده‌اند. با توجه به نوع ترکیب مورد نظر آزمایش استخراج با دو حلال مختلف تری‌اکتیل‌آمین (TOA) و دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) انجام گرفته که میزان درصد استخراج نهایی به ترتیب ۹۶/۱۲ و ۹۹/۰۱ درصد به دست آمده است. همچنین اثر نوع استخراج‌کننده، دمای استخراج، غلظت اسید، غلظت استخراج‌کننده، غلظت اولیه اورانیوم، نوع رقیق‌کننده، نسبت فاز آبی به آلی، زمان اختلاط فازها بر درصد استخراج و همچنین اثر شست و شو کننده‌های مختلف بر فرآیند معکوس بررسی شده است.

کلمات کلیدی: اورانیوم، پسماند، استخراج با حلال، تری‌اکتیل‌آمین، دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید.

۱- مقدمه

در طول سال‌های ۱۹۰۰ تا ۱۹۴۰ استخراج با حلال اساساً توسط شیمیدان‌های آلی برای جداسازی اجزاء آلی به کار می‌رفت. در این موارد، حل‌شونده اغلب فقط به یک فرم مولکولی وجود دارد، چنین سامانه‌هایی اشاره به سامانه‌های استخراج غیر واکنش‌دار دارد، که در آن‌ها نسبت توزیع برابر ثابت توزیع است. همچنین بیشتر مواد آلی و اسیدهای ضعیف، می‌توانند فلزات را در فاز آبی با هم ترکیب کرده و تشکیل یک کمپلکس محلول در حلال‌های آلی دهند [۱ و ۲]. واکنش زیر نمونه‌ای از استخراج واکنش‌دار می‌باشد که نشان می‌دهد اسید آلی HA ممکن است از فاز آلی و یا فاز آبی گرفته شود.



این روش ابزاری برای شیمی تجزیه می باشد که در آن کمپلکس فلزی استخراج شده رنگ خاصی را نشان می دهد که می تواند از طریق طیف سنجی شناسائی شود. معرف، مسئول تشکیل کمپلکس استخراج شدنی است که استخراج کننده نامیده می شود [۳] و [۴]. کاربرد صنعتی استخراج با حلال اجزاء غیرآلی، منجر به رشد کار تحلیلی گردیده، به گونه ای که در هر دو حوزه تحلیلی و صنعتی احتیاج به استخراج کننده های بهتر، درک مراحل واکنش ها برای بهینه سازی، کاربردها و تفسیر تئوری برخوردهای مولکولی در محلول ها به یک ضرورت تبدیل شده است [۵ تا ۷].

به طور کلی می توان گفت صنعت هسته ای در قسمت های مختلف چرخه خود بیشترین استفاده را از استخراج حلالی می کند. این استخراج کننده ها شامل پلی اترها، کتون ها، ارگانوفسفرها و آمین های بلند زنجیره است. در سال های ۱۹۴۲ تا ۱۹۵۳ خالص سازی اورانیوم توسط اتر از نیترات اورانیل صورت گرفت که در سال ۱۹۵۳ استخراج کننده اتر با تری بوتیل فسفات (TBP)^۱ جایگزین شد [۸]. استخراج اورانیوم از کانی های آن برای اولین بار در سال ۱۹۵۵ با استفاده از استخراج کننده دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA)^۲ صورت گرفت و در سال ۱۹۵۷ از آمین های نوع دوم و سوم استفاده شد. فرآیند استخراج با آمین را آمکس^۳ گویند [۹]. آمین نوع سوم در حضور ناخالصی هایی مانند توریوم، آهن، فسفات و عناصر نادر خاکی استخراج کننده، انتخاب مناسبی برای استخراج اورانیوم می باشند. در حالی که فرآیند استخراج با D2EHPA به اندازه آمین نوع سوم برای استخراج اورانیوم در حضور عناصر نادر خاکی، آهن و توریوم به صورت انتخابی عمل نمی کند [۱۰ و ۱۱].

استخراج مایع-مایع در حال حاضر بسیار کاربردی بوده و بعنوان یک فرآیند جداسازی به صورت انتخابی، به طور گسترده معرفی شده است. روش استخراج با حلال یک فرآیند شیمیایی است که در آن فلزات موجود در فاز آبی با یک ماده آلی واکنش داده و تشکیل کمپلکس آلی فلزی می دهند لذا فلز مورد نظر، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می شود. عکس عملیات استخراج را استریپینگ^۴ یا عاری سازی می گویند. به منظور عاری سازی می توان از نیترات ها و کلریدها استفاده کرد اما به دلیل حمله و چسبندگی شدید این مواد به آمین، در سیکل های بعدی به سختی می توان دوباره اورانیوم را جانشین این مواد کرد. بنابراین بعد از عاری سازی و قبل از سیکل بعدی استخراج باید با محلول سدیم هیدروکسید یا سدیم کربنات شستشو داده شوند، تنها در این صورت است که می توان از نیترات ها و کلریدها استفاده کرد [۱۲ و ۱۳].

¹ Tributyl phosphate

² Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid

³ Amex

⁴ Stripping

هورتون^۱ و همکاران [۱۴] بر روی جداسازی اورانیوم توسط استخراج حلالی با استخراج گر تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO^۲) مطالعه نموده‌اند. در این تحقیق اورانیوم از محلول نیتریک اسید توسط استخراج گر TOPO با غلظت ۰/۱ مولار و رقیق شده در سیکلوهاگزان استخراج شده و در ادامه از محلول هیدروکلریک اسید با محدوده غلظت ۱-۱۰ مولار به‌عنوان فاز عاری‌کننده استفاده شده است. درصد استخراج اورانیوم تحت این شرایط بیش از ۹۹٪ گزارش شده است.

مائک^۳ و همکاران [۱۵] برای جداسازی بیش از ۹۹/۸٪ از یون اورانیوم از مخلوط محتوی کمپلکس با یک مرحله تماس فرآیند استخراج حلالی با سیستم متیل ایزو بوتیل کتون^۴ در حلال‌های کتونی را پیشنهاد کرده‌اند. با بهینه‌سازی شرایط استخراج، مقدار زیادی برای استخراج اورانیوم گزارش شده است. یکی از مشخصات برجسته یون اورانیل در محلول آبی توانایی تشکیل کمپلکس‌های آنیونی است. در مطالعات انجام شده پارامتر انتخابی بودن استخراج حلالی گونه‌های آنیونی یون اورانیل از محلول سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید با آمین‌های بلند زنجیره بررسی شده است [۱۶ تا ۲۲].

استخراج مایع-مایع یون اورانیل (UO₂²⁺) از محلول‌های نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید در محدوده غلظت ۰/۵ تا ۶ مولار توسط استخراج کننده‌های TBP، آلامین^۵ ۳۰۸ و سیانکس^۶ ۳۰۲ در رقیق‌کننده تولوئن و در دمای ثابت ۲۵ °C مطالعه شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که استخراج‌کننده‌ها در محدوده غلظت ۳ تا ۴ مولار از غلظت اسید دارای حداکثر نسبت توزیع برای یون اورانیوم بوده‌اند. میزان استخراج یون اورانیل در حضور استخراج‌کننده‌های متفاوت به‌صورت زیر بوده است [۲۳]:

Cyanex 302>TBP>Alamine 308

استخراج اورانیوم از محیط نیتریک اسید با سیستم استخراجی دی بوتیل فسفات/دودکان توسط علی ابراهیم^۷ و شلویت^۸ انجام شده است [۲۴]. اثرات نوع رقیق‌کننده و غلظت نیتریک اسید بر ضریب توزیع اورانیوم در این تحقیق بررسی شده و نتایج تجربی آنها نشان می‌دهد که ضریب توزیع با استفاده از رقیق‌کننده‌های مختلف به ترتیب کلروفرم، کربن تتراکلرید، دودکان و نرمال هگزان افزایش می‌یابد.

ساتو^۹ [۲۵] استخراج اورانیوم از محلول نیتریک اسید با استفاده از استخراج‌کننده TBP را مطالعه نموده و نتایج آن نشان داد که در غلظت ۶ مولار نیتریک اسید بیشترین میزان استخراج اورانیوم در حضور استخراج گر TBP با غلظت مشخص، حاصل

¹ Horton

² tri-n-octylphosphine oxide

³ Maeck

⁴ Methyl Isobutyl Keton

⁵ Alamine 308

⁶ Cyanex 302

⁷ Alibrahim

⁸ Shlewit

⁹ Sato

شده است. استخراج با حلال تری نرمال اکتیل آمین دارای انتخاب پذیری بالا و بازدهی مناسب برای اورانیوم است. با توجه به بررسی‌های انجام شده، استخراج با استفاده از آمین نوع دوم نسبت به آمین نوع سوم دارای بازدهی بیشتری است [۲۶].

۲- بخش تجربی

۲-۱- شناسایی پساب

جهت شناسایی عناصر و آنیون‌های موجود در پساب آزمایشگاهی از آنالیز اسپکترومتر کوپل شده القایی^۱ (ICP) و یون کروماتوگرافی^۲ (IC) استفاده گردیده، که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. از آنجا که نمونه مورد نظر اسیدی بوده، مقدار معینی از آن با آب مقطر به حجم رسیده و رقیق گردید تا دقت آنالیز افزایش یابد. با توجه به نتایج مربوط به آنالیز یون کروماتوگرافی می‌توان نتیجه گرفت که اسید موجود در پسماند، بیشتر از نوع اسید سولفوریک است.

جدول ۱. غلظت آنیون‌ها و عناصر موجود در پسماند مورد مطالعه

عنصر	نتایج ICP		نتایج IC	
	غلظت (mg/L)	آنیون	غلظت (mg/L)	آنیون
اورانیوم	۲۲۰۰	فلوراید	۶/۶	
تنگستن	۲۶/۲۶	کلوراید	۵۳/۷	
کروم	۱/۲۱	نیترات	۸/۳	
مولیبدن	۰/۶۶	فسفات	۶/۳	
آهن	۰/۲۲	سولفات	۱۶۴/۱	
وانادیوم	۰/۱۲			

۲-۲- مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر در جدول ۲ ذکر شده‌اند. به منظور تهیه پسماند، در هر مرحله با توجه به شرایط آزمایش با حجم مشخصی از اسید سولفوریک با مولاریته مشخص مخلوط شده است. فاز آلی مورد استفاده برای آزمایش استخراج با افزودن مقدار مشخصی از استخراج‌گرهای تری اکتیل آمین (TOA^۳) و D2EHPA به رقیق‌کننده مناسب به دست می‌آید. حلال D2EHPA به دلیل ویسکوزیته بالا توسط توزین دقیق تعیین می‌شود، اما حجم مشخصی از TOA و رقیق‌کننده-ها با پیپت برداشته می‌شود. به منظور انتقال جزء مورد نظر از فاز آبی به فاز آلی، باید دو فاز با نسبت معین در کنار یکدیگر قرار گرفته و در مدت زمان مناسب توسط لرزاننده با دور مشخص مخلوط گردند تا بعد از گذشت زمان مناسب به تعادل برسند. جهت جداسازی فاز آلی از فاز آبی پس از استخراج، ظروف آزمایش برای مدتی ساکن نگه داشته شدند تا دو فاز تشکیل شده

¹ Induced Couple Plasma Spectrometer

² Ion Chromatography

³ Trioctylamine

کاملاً از یکدیگر جدا شوند. بعد از جداسازی کامل فازها توسط کیف جداکننده، غلظت اورانیوم در فاز آبی، توسط دستگاه اسپکترومتر کوپل شده القایی (ICP) با طول موج ۳۶۷/۰۰۷ آنالیز گردید.

جدول ۲. جزئیات مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر

نام	فرمول شیمیایی	خلوص	چگالی	جرم مولکولی	شرکت
اورانیل نیترات شش آبه	UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	%۹۹	۲/۸۱	۵۰۲/۱۸	MERCK Co.
سدیم هیدروکسید	NaOH	%۹۹/۹۹	۲/۱۳	۴۰	MERCK Co.
بنزن	C ₆ H ₆	%۹۹	۰/۷۸۶۵	۷۸/۱۱	MERCK Co.
کروزن	C ₁₂ H ₂₆	%۱۰۰	۰/۸	۰/۷۸-۰/۸۳	MERCK Co.
تولوئن	C ₇ H ₈	%۱۰۰	۰/۸۶۷	۹۲/۱۴	MERCK Co.
دکاتول	C ₁₀ H ₂₂ O	%۱۰۰	۰/۸۳	۱۵۸/۲۸	MERCK Co.
تری اکتیل آمین	C ₂₄ H ₅₁ N	%۹۹-۱۰۰	۰/۷۷	۳۵۳/۶۷	معدن کاری بندرعباس
بیس-۲-اتیل هگزیل فسفات	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	%۹۹	۰/۹۷	۳۲۲/۴۸	MERCK Co.
تری بوتیل فسفات	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	%۱۰۰	۰/۹۷۷	۲۶۶/۳۲	MERCK Co.
اسید سولفوریک	H ₂ SO ₄	%۹۷	۱/۸۴	۹۸/۰۸	MERCK Co.
کربنات سدیم	Na ₂ CO ₃	%۱۰۰	۲/۵۴	۱۰۵/۹۹	MERCK Co.
کربنات آمونیوم	NH ₃ CO ₃	%۳۲	۱/۵	۹۶/۰۶	MERCK Co.
اسید فسفریک	H ₃ PO ₄	%۸۵	۱/۸۸	۹۸	MERCK Co.

۱-۲-۲- تجهیزات آزمایشگاهی

جهت انجام آزمایش‌های مربوطه از دستگاه‌های ذیل استفاده شده است:

- لرزاننده^۱ مدل DK-SI.20

- ترازوی دیجیتالی Mettler Toledo با دقت یک ده هزارم گرم

- دستگاه اسپکترومتر پلاسمای کوپل شده القایی ICP، مدل Perkin-Elmer.7300 DV

- شیشه آلات متداول آزمایشگاهی و ظروف پلی اتیلنی با حجم‌های مختلف

۲-۳- بازده استخراج

درصد جرم انتقال یافته از فاز آبی به فاز آلی را نسبت به مقدار اولیه در فاز آبی درصد استخراج گویند که به دو عامل ضریب توزیع و نسبت فازها وابسته است. اگر V_a و V_o حجم فازها و W_a و W_o اوزان فلز در دو فاز بعد از عمل استخراج باشند، نسبت وزن فلز در فاز آلی به وزن کل فلز را بازده استخراج نامیده و به صورت زیر بیان می‌کنند [۲۷]:

$$E = \frac{w_o}{w_o + w_a} \times 100 = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (2)$$

^۱ Shaker

$$D = \frac{w_o/v_o}{w_a/v_a} = \frac{E}{1-E} \times \frac{v_a}{v_o} \quad (3)$$

$$E = \frac{D}{D + \left(\frac{v_a}{v_o}\right)} \quad (4)$$

که در روابط فوق E بازده استخراج و D نسبت توزیع است. بازده استخراج ممکن است بر حسب درصد بیان شود که در آن صورت به آن درصد استخراج گویند. بازده استخراج بیشتر از ۹۹٪ نشانگر استخراج کامل است. در مراجع نیز برای ضریب توزیع بزرگتر از ۹۹، اغلب مقدار بی‌نهایت به کار می‌رود [۲۸].

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- اثر رقیق کننده بر درصد استخراج

رقیق کننده‌ها نقشی اساسی در فرآیند استخراج با حلال دارند و انتخاب یک رقیق کننده مناسب تأثیر زیادی در چگونگی انجام فرآیند دارد. رقیق کننده‌ها به منظور کاهش ویسکوزیته استخراج‌گر و کاهش تمایل آن برای تشکیل امولسیون، مورد استفاده قرار می‌گیرند. تحقیقات صورت گرفته نشان می‌دهد که انتخاب رقیق کننده مناسب می‌تواند از تشکیل فاز سوم و پلیمر شدن استخراج‌گر جلوگیری کند [۲۹]. رقیق کننده‌ها در اصل فاقد خاصیت جذب یا واکنش با یون فلز می‌باشند اما بر روی قدرت جذب حلال آلی تأثیر می‌گذارند. آزمایش‌ها در یک غلظت مشخص از اسید (۰/۳ مولار) و با محلول مادری حاوی ۱۱۲۰ ppm TOA و D2EHPA، نسبت فاز آبی به آلی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با سرعت لرزاننده ۲۰۰ دور بر دقیقه با رقیق کننده‌های مختلف انجام شد تا مناسب‌ترین رقیق کننده با این دو استخراج‌گر و چنین شرایط آزمایشی تعیین شود. با توجه به جدول ۳، در رابطه با استخراج‌گر TOA رقیق کننده‌های آروماتیک (بنزن و تولوئن) درصد استخراج بیشتری را نسبت به رقیق کننده‌های الکلی و همچنین مخلوطی از هیدروکربن‌ها را نتیجه می‌دهند. با توجه به دیگر مقالات ارائه شده [۳۰]، بنزن به عنوان رقیق کننده مناسب برای استخراج با استخراج‌گر TOA در نظر گرفته شد. در رابطه با استخراج‌گر D2EHPA تنها دو رقیق کننده الکلی نتیجه مطلوبی را ارائه نداده‌اند، اما دیگر رقیق کننده‌ها نتایجی تقریباً مشابه دارند. با توجه به سمی بودن دو رقیق کننده بنزن و تولوئن در آزمایش‌ها، در این مطالعه از کروزن به عنوان ماده رقیق کننده استفاده شده است.

جدول ۳. میزان درصد استخراج استخراج‌گرهای TOA و D2EHPA در حضور رقیق‌کننده‌های مختلف

رقیق‌کننده	درصد استخراج (%)	
	D2EHPA	TOA
Kerosene	۹۹٫۷۴	۶۵٫۱۴
Dodecane	۹۰٫۲۳	۲۷٫۹۱
Undecane	۹۳٫۸۲	۳۳٫۷۵
Toluene	۹۸٫۸۱	۶۹٫۳۰
Benzene	۹۸٫۴۴	۷۰٫۵۵
n-Octanol	۷۹٫۳۶	۲۱٫۷۳
Decanol	۶۴٫۷۷	۰٫۹۲

۲-۳- اثر غلظت اسید بر استخراج

به منظور بررسی اثر غلظت اسید، آزمایش با ۵ میلی‌لیتر از پسماند مایع و ۵ میلی‌لیتر از سولفوریک اسید با غلظت‌های متفاوت انجام شد که غلظت اورانیوم موجود در پسماند مایع در حدود ۱۱۰۰ ppm رسید. دو فاز آلی از استخراج‌گر ۵٪ حجمی TOA و ۱۰٪ حجمی D2EHPA به ترتیب با بنزن و کروزن به‌عنوان رقیق‌کننده به صورت دو محلول جداگانه، ساخته شدند. در این آزمایش، نسبت فاز آبی به آلی یک در نظر گرفته شد. دو محلول تهیه شده برای بارگیری و انجام عمل استخراج به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در تکاننده با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه مجاور شدند. بعد از گذشت مدت زمان مربوطه، ظرف محتوی مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در حالت سکون قرار داده شد و سپس توسط قیف جداکننده از هم جدا گردیدند. ضریب توزیع و درصد استخراج برای هر دو استخراج‌گر در غلظت‌های مختلف اسید در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، ضریب توزیع و درصد استخراج در هر غلظت اسیدی برای D2EHPA به مراتب از مقادیر به‌دست آمده برای TOA بیشتر است. این اختلاف می‌تواند ناشی از آمینی بودن حلال TOA باشد و از آن‌جا که حلال‌های آمینی به یون‌های Cl^- و NO_3^- بسیار حساس هستند که در حضور این یون‌ها خاصیت حل کردن حلال آمینی به شدت کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از آنالیز IC نشان از حضور این آنیون‌ها در پسماند دارد به‌همین دلیل بدون اضافه کردن یون‌های سولفات این حلال عملکرد چندان مناسبی ندارد. در صورتی که حلال‌های کاتیونی مانند D2EHPA در محیط‌های اسیدی به‌وجود آمده توسط این یون‌ها کاملاً مقاوم‌اند.

جدول ۴. میزان ضریب توزیع و درصد استخراج نسبت به تغییر غلظت سولفوریک اسید با TOA و D2EHPA

غلظت (mol/lit)	درصد استخراج		ضریب توزیع	
	اسید سولفوریک	TOA	TOA	D2EHPA
۰/۱۶	۵۷/۳۵	۹۹/۹۹	۱/۳۴	۹۹۹۹
۰/۱۹	۶۳/۶۵	۹۹/۹۷	۱/۷۵	۴۸۸۶/۳۳
۰/۳۰	۶۵/۱۴	۹۹/۷۴	۱/۸۷	۳۹۴/۸۱
۰/۷۲	۵۸/۷۱	۹۹/۱۰	۱/۴۲	۱۱۱/۱۱
۱/۲۸	۲۹/۹۱	۹۷/۰۷	۰/۴۲	۳۳/۱۷
۲/۴۱	۱۹/۷۰	۹۴/۹۴	۰/۲۴	۱۶/۹۱
۴/۶۶	۱۶/۱۷	۶۱/۳۴	۰/۱۹	۱/۵۸

۳-۳- اثر نسبت فاز آلی به آبی بر درصد استخراج

در این آزمایش، ۵ میلی‌لیتر از دو فاز آلی شامل استخراج‌گر ۱۰٪ حجمی TOA و ۵٪ حجمی D2EHPA به صورت جداگانه رقیق شده در بنزن و کروزن را با ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌لیتر از فاز آبی به ترتیب حاوی ۸۶۳/۷ ppm و ۹۰۸/۸ ppm اورانیوم در تماس با یکدیگر قرار داده شدند. در هر محلول، دو فاز برای رسیدن به تعادل، به مدت ۵ ساعت در یک تکاننده با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. مطابق جدول ۵، نتایج نشان می‌دهد که برای استخراج‌گر TOA، بیشترین استخراج مربوط به نسبت فاز آلی به آبی ۲ و ۱ است اما با توجه به این که تفاوت درصد استخراج در این دو نسبت تقریباً ۰/۲٪ می‌باشد، از نظر اقتصادی بهتر است که از نسبت فازی ۱ به ۱ استفاده شود. همچنین برای استخراج‌گر D2EHPA، با توجه به نتایج آزمایش و ناچیز بودن تفاوت درصد استخراج در دو نسبت فازی ۲ به ۱ و ۱ به ۱، از نسبت فازی ۱ به ۱ استفاده شده است.

جدول ۵. تأثیر نسبت فاز آلی به آبی بر درصد استخراج با استخراج‌گرهای TOA و D2EHPA

نسبت فاز آلی به آبی (O/A)	درصد استخراج (%E)	
	TOA	D2EHPA
۲/۱	۹۹/۸۵	۹۹/۹۴
۱/۱	۹۷	۹۹/۳۲
۱/۲	۴۵/۱۷	۹۵/۱۸
۱/۳	۸/۶۷	۹۰/۰۲

۳-۴- اثر زمان اختلاط فاز آبی و آلی بر درصد استخراج

برای استخراج اورانیوم از پسماند مایع لازم است، پسماند حاوی اورانیوم را با استخراج‌گری که تشکیل‌دهنده فاز آلی است در تماس قرار گرفته شود تا دو فاز به تعادل برسند. برای به تعادل رسیدن دو فاز، سپری شدن یک مدت زمان معین، ضروری است. در واقع زمان اختلاط فازها نقشی اساسی در استخراج دارد. چنانچه این مدت زمان کم باشد، دو فاز به تعادل نرسیده و بارگیری فاز آبی کامل نخواهد بود. طی مدت زمان بسیار طولانی نیز باعث هدر رفتن زمان و انرژی خواهد شد.

برای انجام این آزمایش، ۵ میلی لیتر پسماند حاوی ۸۶۳/۷ ppm اورانیوم و ۰/۳ مولار سولفوریک اسید را با ۵ میلی لیتر فاز آلی شامل ۱۰٪ حجمی استخراج گر TOA با رقیق کننده بنزن و ۵٪ حجمی استخراج گر D2EHPA با رقیق کننده کروزن در تکاننده‌ای با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. برای تعیین زمان بهینه بازه زمانی ۵ تا ۳۰۰ دقیقه را در نظر گرفته شد که نتایج در جدول ۶ نشان داده شده است. با گذشت زمان، درصد استخراج بیشتر می‌شود اما میزان تغییرات در ابتدای استخراج بیشتر است و این نشان دهنده سریع تر بودن سینتیک استخراج در ابتدای عملیات استخراج می‌باشد. بعد از گذشت ۱۵ دقیقه، با استخراج گر TOA درصد استخراج به ۹۵/۶۵٪ رسید که این مقدار بعد از گذشت ۵ ساعت به حداکثر مقدار خود یعنی ۹۶/۹٪ رسیده است. در حقیقت این مقادیر بیانگر این است که برای حدود ۲ درصد استخراج بیشتر باید مدت زمانی ۲۸۵ دقیقه‌ای صرف شود که موجب هدر رفتن زمان و انرژی خواهد شد. در رابطه با استخراج گر D2EHPA هم بعد از گذشت ۱۵ دقیقه درصد استخراج به ۹۷/۳۳٪ و بعد از گذشت ۳۰ دقیقه به ۹۹/۰۱٪ می‌رسد که بعد از گذشت ۵ ساعت این مقدار به حداکثر خود یعنی ۹۹/۴۳٪ می‌رسد. از آن جاکه ۹۹/۰۱٪ مقدار قابل قبولی برای استخراج است، می‌توان گفت پس از گذشت ۳۰ دقیقه، استخراج تقریباً کامل می‌شود.

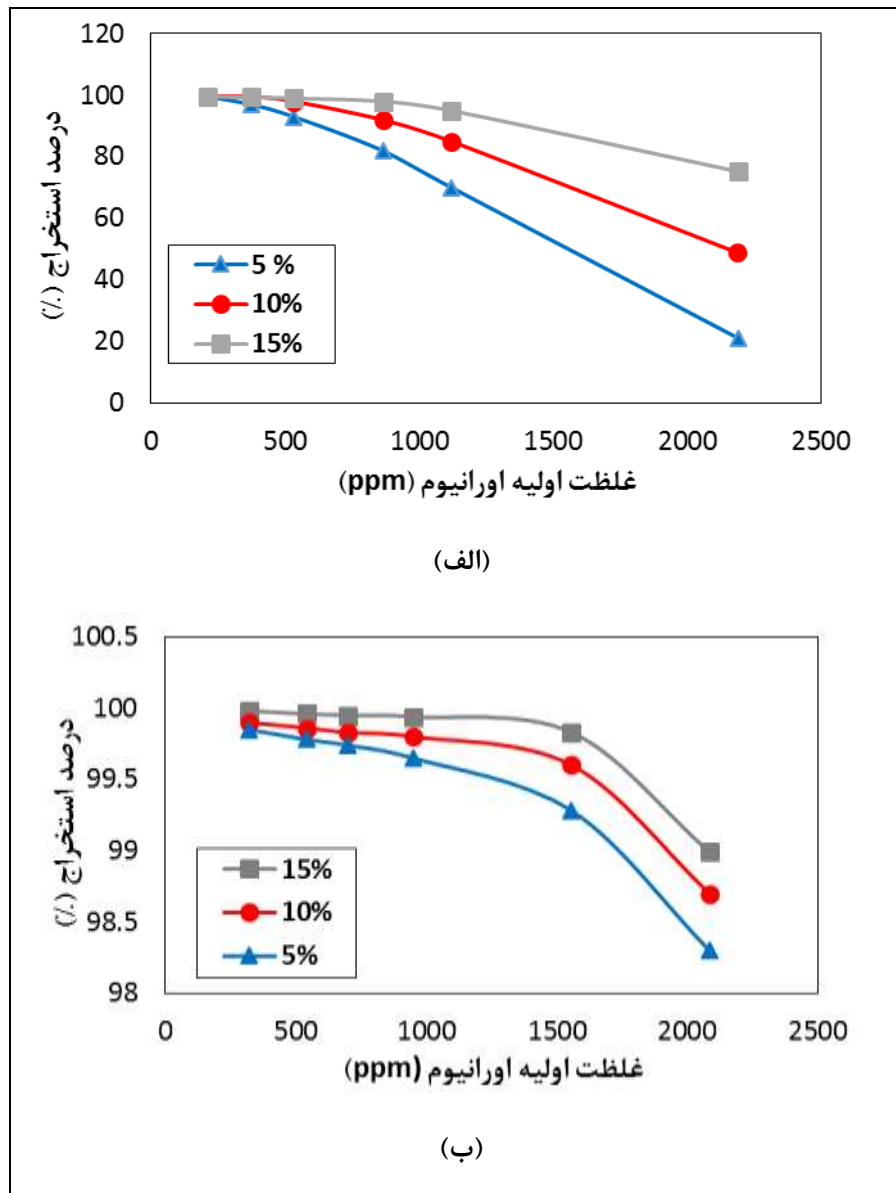
جدول ۶ اثر زمان اختلاط فاز آلی و آبی بر درصد استخراج

زمان (دقیقه)	درصد استخراج (%)	
	D2EHPA	TOA
۲	۴۵,۵۳	۲۵,۴۲
۵	۸۴,۰۱	۸۰,۳۳
۱۰	۹۱,۰۲	۹۰,۵۷
۱۵	۹۷,۳۳	۹۵,۶۵
۳۰	۹۹,۰۱	۹۶,۱۲
۹۰	۹۹,۳۴	۹۶,۳۲
۱۸۰	۹۹,۳۷	۹۶,۷۴
۲۴۰	۹۹,۴۱	۹۶,۸۶
۳۰۰	۹۹,۴۳	۹۷

۵-۳- اثر غلظت اولیه اورانیوم بر درصد استخراج

برای بررسی اثر غلظت اولیه اورانیوم بر درصد استخراج، محلول‌های مادری با غلظت‌های مختلف اورانیوم (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی) در غلظت بهینه اسید (۰/۳ مولار) تهیه شد. مقدار معینی از فاز آبی (پسماند مورد نظر) با غلظت مناسبی از سولفوریک اسید رقیق شده تا جایی که غلظت اسید در پساب به غلظت بهینه (۰/۳ مولار) برسد و غلظت اورانیوم موجود در آن نیز تقلیل یابد. سپس ۵ میلی لیتر از فاز آبی با ۵ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی از استخراج گر TOA با رقیق کننده بنزن و D2EHPA با رقیق کننده کروزن در تکاننده‌ای به مدت ۵ ساعت و سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به صورت جداگانه قرار داده شدند. نمودار تغییرات غلظت با غلظت اولیه اورانیوم در درصد حجمی‌های مختلف از استخراج گر TOA و

D2EHPA به ترتیب در شکل (۱-الف) و (۱-ب) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) برای استخراج‌گر TOA مشخص است، با کاهش غلظت اولیه اورانیوم در فاز آبی، میزان استخراج افزایش می‌یابد و همچنین شیب نمودار که نشان‌دهنده شدت اثرگذاری غلظت اولیه اورانیوم بر درصد استخراج است، با افزایش درصد استخراج، کاهش پیدا می‌کند. کاهش در درصد استخراج با افزایش غلظت اورانیوم به این دلیل است که در غلظت‌های بالای فلز، استخراج‌گر دیگر توانایی تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی موجود در فاز آبی را نداشته و همین امر درصد استخراج را کاهش می‌دهد. اما با توجه به شکل (۱-ب) استنباط می‌شود که استخراج‌گر D2EHPA حتی در غلظت‌های بالای اورانیوم و همچنین غلظت پایین استخراج‌گر عملکرد بسیار مناسبی دارد. روند استخراج کاملاً با روند مشاهده شده در رابطه با استخراج‌گر TOA یکسان است. به عبارتی با افزایش غلظت فلز در فاز آبی، درصد استخراج کاهش می‌یابد و این کاهش به دلیل کاهش توانایی استخراج‌گر برای تشکیل کمپلکس با فلز درون فاز آبی می‌باشد. شیب نمودار نیز بیانگر این مطلب است که افزایش غلظت استخراج‌گر در غلظت‌های بالای اورانیوم تأثیر بیشتری دارد.

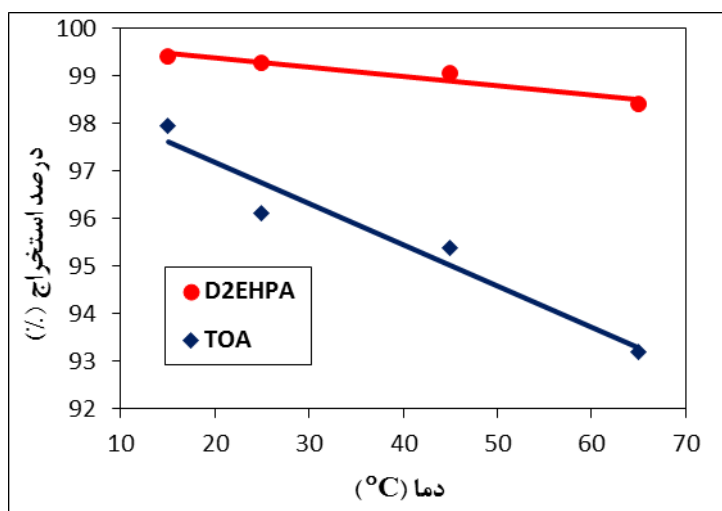


شکل ۱. تاثیر غلظت اولیه اورانیوم بر درصد استخراج برای استخراج گر (الف) TOA (ب) D2EHPA

۳-۶ اثر دما بر درصد استخراج

با توجه به مطالعات صورت گرفته، واکنش استخراج اورانیوم توسط استخراج گرهای مورد مطالعه یک واکنش گرمازا است و با افزایش دما بازده استخراج و ثابت توزیع کاهش می یابد [۸، ۳۱]. برای آزمایش بررسی دما ۵ میلی لیتر پساب حاوی ppm ۹۹۸/۶ اورانیوم و ۰/۳ مولار سولفوریک اسید را با ۵ میلی لیتر فاز آلی شامل ۱۰٪ حجمی استخراج گر TOA با رقیق کننده بنزن و ۵٪ حجمی استخراج گر D2EHPA با رقیق کننده کروزن در تکاننده‌ای با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت زمان ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. برای تعیین دمای بهینه نیز بازه دمایی ۱۵ تا ۶۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. همان طور که از شکل ۲ مشخص است دما با درصد استخراج رابطه عکس دارد. کاهش درصد استخراج با افزایش دما نشان دهنده گرمازا بودن واکنش است. بیشترین مقدار استخراج در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد به دست آمده است اما شیب نمودار بسیار کم می باشد و

این موضوع نشان دهنده این است که دما اثر چندانی در استخراج اورانیوم با این دو استخراج گر ندارد. از نظر تئوری بهتر است استخراج در دماهای پایین انجام شود اما از نظر عملیاتی انجام استخراج در دمایی پایین تر از دمای محیط مناسب نمی باشد.



شکل ۲. اثر دما بر درصد استخراج با استخراج گر TOA و D2EHPA

با توجه به نمودار بالا می توان معادله ای خطی برحسب $\ln D$ و $1/T$ نوشت:

برای استخراج گر ۱۰٪ حجمی TOA معادله به صورت زیر است:

$$\ln D = 2.7 \times 10^3 \frac{1}{T} - 5.459 \quad (5)$$

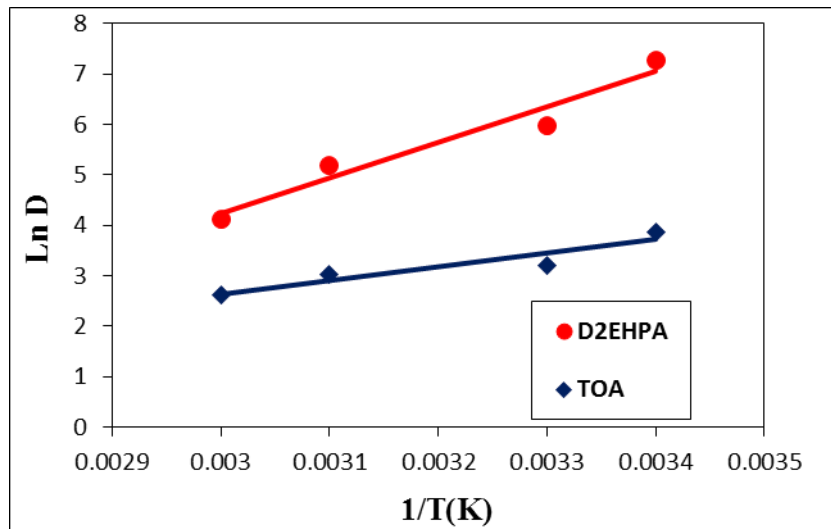
و برای استخراج گر ۵٪ حجمی D2EHPA نیز معادله به صورت زیر است:

$$\ln D = 7.071 \times 10^3 \frac{1}{T} - 16.99 \quad (6)$$

بر طبق روابط بالا و هم چنین معادله وانت هولف [۳۲] می توان آنتالپی واکنش را به دست آورد. برای استخراج گر TOA این

مقدار برابر است با $-22/44 \text{ kJ/mol}$ و برای استخراج گر D2EHPA برابر است با $-58/78 \text{ kJ/mol}$. نمودار $\ln D$ برحسب $1/T$

برای هر دو حلال مورد مطالعه رسم شده است، همانطور که مشخص است به صورت خطی تغییر می کند (شکل ۳).



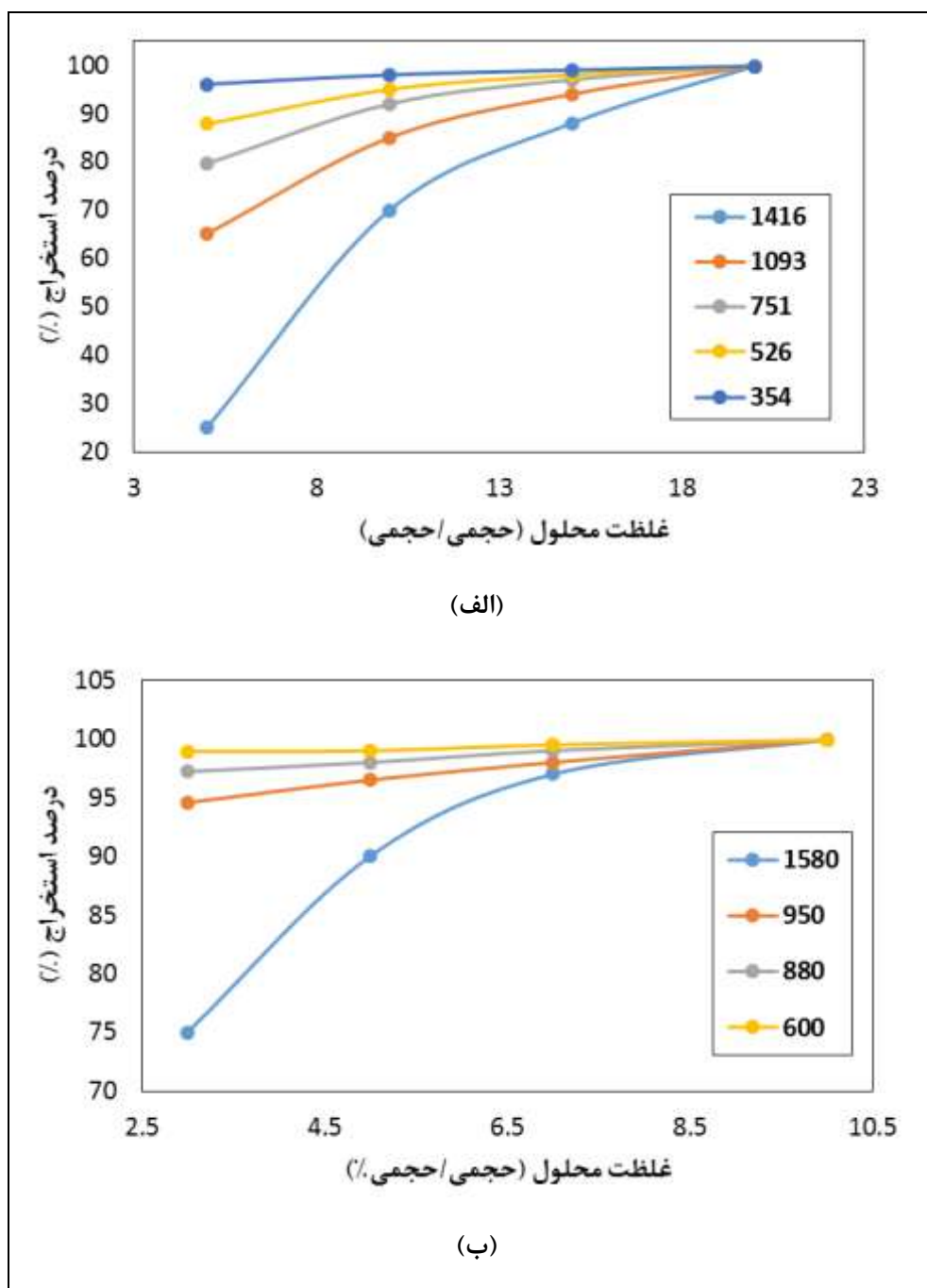
شکل ۳. نمودار $\ln D$ برحسب $1/T$ در استخراج اورانیوم با استخراج‌گرهای TOA و D2EHPA

۷-۳- اثر غلظت استخراج‌گر بر درصد استخراج

در این آزمایش، پسماند مورد نظر با مقادیر حجمی متفاوتی از سولفوریک اسید با غلظت‌های متفاوت رقیق شده است به صورتی که اسیدیته پسماند ۰/۳ مولار باقی بماند اما غلظت اورانیوم موجود در آن متفاوت باشد. فاز آبی با دو استخراج‌گر TOA با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی به همراه بنزن و D2EHPA با غلظت‌های ۳، ۵ و ۱۰ درصد حجمی به همراه کروزن به عنوان رقیق کننده مخلوط شدند. از شکل ۴ (الف) می‌توان نتیجه گرفت که در رابطه با این پسماند هم با افزایش غلظت استخراج‌گر در فاز آلی درصد استخراج افزایش می‌یابد که این افزایش بیشتر در غلظت‌های بالای اورانیوم خود را نشان می‌دهد. همانطور که از نتایج مشخص است، در غلظت‌های پایین اورانیوم استخراج‌گر با غلظت بسیار کم نیز توانایی استخراج را دارد که شیب کم نمودار در این مقادیر تایید کننده این موضوع می‌باشد. اما برای رسیدن به درصد مطلوب استخراج در غلظت‌های بالای فلز باید از مقدار بیشتری استخراج‌گر استفاده کرد. در اینجا با استفاده از غلظت ۲۰ درصد حجمی در غلظت‌های بالای اورانیوم و ۱۰ درصد حجمی در غلظت‌های پایین‌تر، استخراج نسبتاً کاملی به دست می‌آید.

به‌طور کلی فاز سوم زمانی تشکیل می‌شود که غلظت استخراج‌گر و یا غلظت یون فلزی در فاز آبی از حد حلالیت آن‌ها بیشتر باشد. بنابراین تمامی عواملی که این حد حلالیت را برای یک سیستم خاص کاهش دهند، می‌توانند منجر به تشکیل فاز سوم شوند. در این آزمایش نیز در صورت استفاده بیش از ۲۰ درصد حجمی از استخراج‌گر TOA، حلالیت آن در رقیق‌کننده کاهش می‌یابد. همچنین در شکل ۴ (ب) برای استخراج‌گر D2EHPA مشخص است که شیب نمودار در غلظت‌های کم اورانیوم بسیار کم‌تر است و این موضوع نشان‌دهنده این است که در غلظت‌های کم اورانیوم می‌توان از D2EHPA با غلظت کم (۳٪ حجمی) استفاده کرد. اما در غلظت‌های بالای اورانیوم، برای کامل بودن استخراج باید از حداقل ۵٪ حجمی از استخراج‌گر استفاده نمود.

زیرا همان‌طور که پیداست با به کار بردن ۵٪ حجمی از استخراج‌گر در همه غلظت‌های اورانیوم بیش از ۹۹٪ استخراج به دست آمده است.



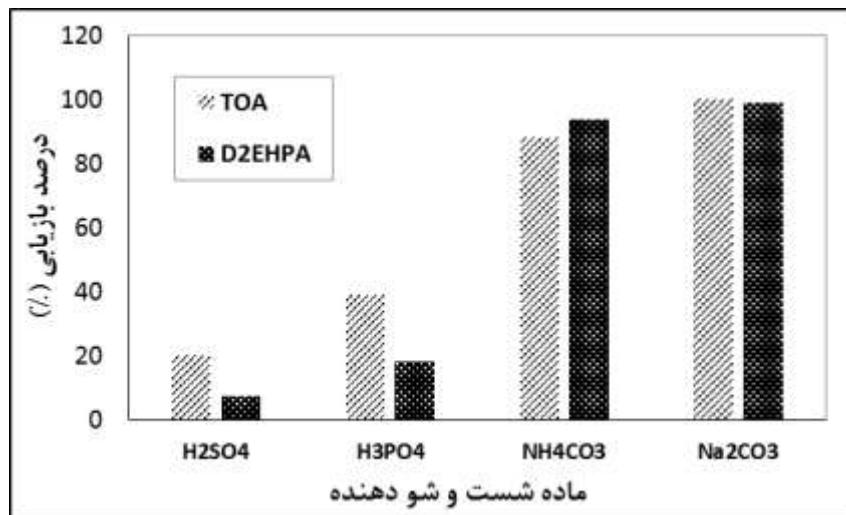
شکل ۴. اثر غلظت استخراج‌گر آلی بر درصد استخراج با استخراج‌گرهای (الف) TOA (ب) D2EHPA در غلظت‌های مختلف اورانیوم

۸-۳- اثر شست‌وشو دهنده‌های مختلف بر درصد بازیابی

از آن‌جا که فلز اورانیوم علاوه بر داشتن اثرات سمی دارای اثرات رادیواکتیو نیز می‌باشد، می‌تواند تأثیرات مختلفی از قبیل آلودگی محیط‌زیست، مسمومیت و همچنین مرگ انسان‌ها را به جای بگذارد. تاکنون استخراج معکوس اورانیوم از فاز آلی

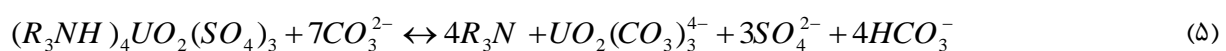
شامل آمین به صورت جزئی مطالعه نشده است، در صورتی که در رابطه با استخراج‌گرهای دیگر مطالعات زیادی در این زمینه انجام گرفته است [۳۳]. محلول‌هایی که برای استخراج معکوس به کار می‌روند، محلول‌های آبی سدیم کربنات، سدیم هیدروکسید، آمونیوم کلرید و آمونیوم نیترات می‌باشند. معمولاً در استخراج معکوس محلول‌های آبی حاوی نیترات نسبت به محلول‌های حاوی کلرید کارآمدتر عمل می‌کنند. باید توجه کرد که هنگامی که در استخراج معکوس از محلول‌های حاوی نیترات و کلرید استفاده می‌شود، احتیاج به اضافه نمودن هیچ گونه اسیدی نمی‌باشد.

جهت بررسی اثر شست‌وشو دهنده‌های مختلف ابتدا محلول مادری حاوی ۵۰۰ ppm اورانیوم برای TOA و حاوی ۱۷۰۰ ppm برای D2EHPA تهیه شد. سپس در شرایط بهینه، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آلی اورانیوم‌دار شده را با ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های شست‌وشو دهنده با غلظت ۱ مولار در تکاننده‌ای با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰۰ دقیقه قرار داده شد. در نهایت بعد از جدایش فازها از یکدیگر و آنالیز نمونه‌ها، نتایج در شکل ۵ گزارش شده است.



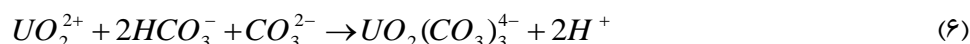
شکل ۵. اثر شست‌وشو دهنده‌های مختلف بر Stripping اورانیوم از استخراج‌گرهای مورد مطالعه

همانطور که در شکل ۵ مشخص است، در رابطه با استخراج‌گر TOA، شست و شو دهنده‌های بازی اثر بیشتری نسبت به شست و شو دهنده‌های اسیدی دارند، علاوه بر این، محلول‌های بازی ارزان‌تر بوده و مشکلات عملیاتی کمتری (نظیر خوردگی) نسبت به محلول‌های اسیدی دارند. در این آزمایش نیز کربنات سدیم بیشترین اثر را در بازیابی اورانیوم از فاز آلی دارد. در این روش، تولید مجدد آمین و استخراج معکوس اورانیوم به فاز آبی به‌طور همزمان اتفاق می‌افتد و در محلول آبی کمپلکس‌های اورانیوم به کربنات تشکیل می‌شوند. واکنش استخراج معکوس به صورت زیر است:



همچنین برای استخراج‌گر D2EHPA، که دو محلول بازی NH_4CO_3 و Na_2CO_3 درصد بازیابی بیشتری از خود نشان می‌دهند. چرا که اورانیوم با این دو محلول یک کمپلکس تشکیل می‌دهد که جدایی آن از استخراج‌گر D2EHPA راحت‌تر صورت می‌-

گیرد. یون UO_2^{2+} در محلول به شکل کمپلکس تری کربنات قوی نگه داشته می‌شود و سپس استخراج‌گر به صورت نمک سدیم به چرخه بازگردانیده می‌شود. تشکیل نمک سدیم باعث تقلیل اسیدیته در مراحل استخراج می‌گردد. این کاهش باید با افزودن مقدار بیشتری از اسید جبران می‌گردد. سرانجام اورانیوم می‌تواند با خنثی‌سازی اولیه محلول با NH_3 و سپس رسوب‌دهی آن به صورت پراکسید اورانیل بازیابی شود. پراکسید اورانیل سپس به صورت $UO_4 \cdot 2H_2O$ (کیک زرد) خشک می‌شود. واکنش عاری-سازی به صورت زیر است:



۴- نتیجه گیری

پساب‌های اورانیوم‌دار در حین انجام آزمایش‌های گوناگون در آزمایشگاه‌های هسته‌ای مقدار قابل توجهی پسماند مایع تولید می‌شوند که غلظت اورانیوم موجود در بعضی از آن‌ها نسبتاً زیاد است. علاوه بر ملاحظات زیست محیطی، بازیافت اورانیوم از پسماندهای موجود دارای صرفه اقتصادی نیز باشد. در این تحقیق، بازیافت اورانیوم از پسماند آزمایشگاهی با استفاده از فرآیند استخراج حلالی توسط دو حلال مختلف تری‌اکتیل‌آمین (TOA) و دی-۲-اتیل‌هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین اثر پارامترهای مختلف از قبیل نوع استخراج‌کننده، دمای استخراج، غلظت اسید، غلظت استخراج‌کننده، غلظت اولیه اورانیوم، نوع رقیق‌کننده، نسبت فاز آبی به آلی، زمان اختلاط فازها بر بازیافت اورانیوم و همچنین اثر شست‌وشو کننده‌های مختلف بر فرآیند معکوس بررسی شده و شرایط بهینه در هر کدام به دست آورده شده است. با تحلیل نتایج، بنزن و کروزن به ترتیب به عنوان مناسب‌ترین رقیق‌کننده برای TOA و D2EHPA، ۰/۳ مولار مقدار بهینه غلظت اسید برای هر دو حلال، نسبت ۱ به ۱ به عنوان اقتصادی‌ترین نسبت فاز آلی به فاز آبی محلول و مدت زمان ۳۰ دقیقه برای فرآیند استخراج مورد نظر انتخاب شدند. با بررسی پارامترهای عملیاتی مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه اورانیوم و دما درصد استخراج هر دو حلال کاهش می‌یابد. همچنین برای TOA، غلظت ۲۰ درصد حجمی در غلظت‌های زیاد اورانیوم و ۱۰ درصد حجمی در غلظت‌های کم و برای D2EHPA، ۵ درصد حجمی در همه غلظت‌های اورانیوم، استخراج تقریباً کاملی به دست آمدند. در فرآیند عاری‌سازی نیز، شست‌وشو دهنده‌های بازی برای هر دو حلال عملکرد بهتری جهت بازیابی داشتند و با توجه به ارزان‌تر بودن و مشکلات عملیاتی کمتر آن‌ها (نظیر خوردگی) نسبت به محلول‌های اسیدی، سدیم کربنات به عنوان شست‌وشو کننده مناسب انتخاب گردید.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علم و صنعت ایران صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶-مراجع

- [1] A. Hemmati, M. Shirvani, M. Torab-Mostaedi, and A. Ghaemi, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **100** (2016) 19.
- [2] M. Torab-Mostaedi, A. Ghaemi, and M. Asadollahzadeh, *Chem. Eng. Res. Des.*, **89** (2011) 2742.
- [3] A. Hemmati, M. Shirvani, M. Torab-Mostaedi, and A. Ghaemi, *RSC Adv.*, **5** (2015) 63025.
- [4] K. Ahmadi, Y. Abdollahzadeh, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, H. Tavakoli, and R. Torkaman, *Talanta*, **137** (2015) 167.
- [5] C.E. Nkpozi, *University of Nigeria Nsukka*, (2016) M.Sc. Theses.
- [6] M. Rezaee, F. Khalilian, M. Bahmani, and M. Hosseinian, *J. of Applied Chemistry*, **11** (2016) 99.
- [7] M. Asadollahzadeh, M. Torab-Mostaedi, S. Shahhosseini, and A. Ghaemi, *RSC Adv.*, **5** (2015) 95967.
- [8] K. Mohsen, Gh. Ahad, and Sh. Mansour, *Farayandno*, **10** (2015) 69, in Persian.
- [9] D.J. Crouse and K.B. Brown, *Amine Extraction Processes for Uranium Recovery from Sulfate Liquors*. Oak Ridge National Laboratory, United States (1956).
- [10] K. Brown and C. Coleman, *Solvent extraction in ore processing*. Pergamon Press Strasbourg, (1958).
- [11] Y. Ye, Z. Wang, T. Liang, D. Ding, S. Feng, and Y. Zhong, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26** (2019) 20308.
- [12] A. Abbasali, M. Jafar, and B. Hadi, *J. of Applied Chemistry*, **4** (2009) 39, in Persian.
- [13] J.R. Kumar, J.-S. Kim, J.-Y. Lee, and H.-S. Yoon, *Sep. Purif. Rev.*, **40** (2011) 77.
- [14] C.A. Horton and J. White, *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1779.
- [15] W. Maeck, G. Booman, M. Elliott, and J. Rein, *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1902.
- [16] J.C. Amaral and C.A. Morais, *Miner. Eng.*, **23** (2010) 498.
- [17] E. Arab, A. Ghaemi, and M. Torab-Mostaedi, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **12** (2017) 620.
- [18] M. Asadollahzadeh, H. Tavakoli, M. Torab-Mostaedi, G. Hosseini, and A. Hemmati, *Talanta*, **123** (2014) 25.
- [19] Ch. Mohsen and N. Mostafa, *J. of Applied Chemistry*, **14** (2019) 239, in Persian.
- [20] A. Hemmati, M. Torab-Mostaedi, and M. Asadollahzadeh, *Chem. Eng. Res. Des.*, **93** (2015) 747.
- [21] D. Rinsant, E. Andreiadis, M. Carboni, and D. Meyer, *Mater. Lett.*, **253** (2019) 285.
- [22] L. Song, Y. Liu, S. Ding, M. Tan, Q. Li, L. Zhang, and C. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, **217** (2019) 258.
- [23] A. Senol, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **258** (2003) 361.
- [24] M. Alibrahim and H. Shlewit, *Period. Polytech. Chem.*, **51** (2007) 57.
- [25] T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24** (1962) 699.
- [26] M. Matsumoto, T. Otono, and K. Kondo, *Sep. Purif. Technol.*, **24** (2001) 337.

-
- [27] H.G. Gilani, A. Ghaemi, and M. Pirasteh, *Polym. Res. J.*, **6** (2012) 211.
- [28] M. Asadollahzadeh, S. Shahhosseini, M. Torab-Mostaedi, and A. Ghaemi, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, **22** (2016) 75.
- [29] N.K. Batchu and K. Binnemans, *Hydrometallurgy*, **177** (2018) 146.
- [30] A. Abdel-Khalek, M. Ali, R. Ashour, and A. Abdel-Magied, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **290** (2011) 353.
- [31] M. Anggraini, F.W. Nawawi, and K.S. Widana, *Eksplorium*, **40** (2019) 11.
- [32] D.M. John and K.M. Weeks, *Protein Sci.*, **9** (2000) 1416.
- [33] J.C. Amaral, M.L. Sá, and C.A. Morais, *Hydrometallurgy*, **181** (2018) 148.