Ain Shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

EXTRACTION OF URANIUM AND LANTHANIDES FROM EGYPTIAN PHOSPHATE BY USING SYNTHETIC ORGANIC MATERIALS

Thesis Submitted for Ph.D. Degree of Science in Chemistry

By

AmiraRedaHassan Mowafy

(M.Sc.2010)

TO

Chemistry Department
Faculty of Science
AinShamsUniversity

2015

AinShamsUniversity
Faculty of Science
Chemistry Department

EXTRACTION OF URANIUM AND LANTHANIDES FROM EGYPTIAN PHOSPHATE BY USING SYNTHETIC ORGANIC MATERIALS

*Thesis Submitted for Ph.D. Degree of Science in Chemistry**By***

AmiraReda Hassan Mowafy

(M.Sc. 2010)

To
Chemistry Department-Faculty of Science
Ain Shams University

Supervisors

Prof. Dr.
Mohamed Yousef El – Kady
Prof. of Organic Chemistry
Faculty of Science, Ain Shams University

Prof.Dr.
Mohamed Abd–El khalekMohamed
Prof. of Physical Chemistry
Faculty of Science, Ain Shams University

Assit . Prof.
Enass Mohamed El-Sheikh
Assist Prof. of Chemistry
Nuclear Materials Authority

Dr.
Ahmed HussienOrabi
Lecturerof Chemistry
Nuclear Materials Authority

Prof.Dr.HamedDerbala

Head of Chemistry Department
Faculty of Science,Ain Shams University

2015

AinShamsUniversity
Faculty of Science
Chemistry Department

Qualification

Name:AmiraReda Hassan Mowafy

Scientific degree: Ph.D

Department : Chemistry

University: Ain Shams University

B.Sc. : 2005

M.Sc. : 2010

job: Chemist in EOS

Ain Shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

Approval Sheet

EXTRACTION OF URANIUM AND LANTHANIDES FROM EGYPTIAN PHOSPHATE BY USING SYNTHETIC ORGANIC MATERIALS

By

AmiraReda Hassan Mowafy

(M. Sc. 2010)

This Thesis for Ph.D. Degree has been Approved by:

Prof. Dr. Samir MoustfaHasan El-Medani
Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Fayoum University

Prof. Dr.Essamabdel*Aziz IbrahiemKishar*
Prof. of organic Chemistry, College for girls for art, science and education- Ain Shams University -

Prof. Dr. *Mohamed Abd–El khalek Mohamed*
Prof. of Physical Chemistry. Faculty of Science, Ain ShamsUniversity

Prof. Dr. *Mohamed Yousef El – Kady*
Prof. of Organic Chemistry. Faculty of Science, Ain ShamsUniversity

Abstract

The main purpose of this work is to investigate the potentiality of applying commercial cetrimide for the recovery of uranium from phosphoric acid originally obtained from El-Sebaya phosphate ore which produced from Abu Zaabal Fertilizers and Chemicals Co. Also , the use of synthesized salicyaldehyde azine for the recovery of Lns from Abu Tartur phosphate rock sample is another concern of this thesis.

Cetrimide was proven to be an effective selective extractant for uranium from phosphoric acid solutions of comparable concentration to thewet process phosphoric acid(WPPA). Several experiments have thus been performed to determine the relevant factors of both uranium extraction and stripping using synthetic phosphoric acid of comparable P_2O_5 and U concentration to the commercial acid. The obtained optimum conditions have successfully been applied upon the phosphoric acid produced by Abu Zaabal Fertilizers and Chemicals Co. From the stripped liquor using 1M HCl, the stripped uranium from the latter acid was precipitated as ammonium diuranate which was confirmed by means of XRD analysis. The kinetic model of uranium extraction by cetrimideextractant from phosphoric acid was also studied. The data on the effect of temperature on uranium extraction by cetrimide showed that the enthalpy change is -19 kJ/mol indicating its exothermic nature.

The work was then shifted to recover lanthanides from the phosphoric acid solution using synthesized salicyaldehydeazine. In order to determine the optimum conditions of the extraction process of lanthanides from Abu–Tartour (WPPA), it was found necessary to study the controlling factors of the process..For this purpose, several series of extraction and stripping experiments have been performed using a proper synthetic phosphoric acid solution simulating the WPPA (30% P_2O_5) and 300 ppm Lns to optimize the different relevant factors. From the stripped liquor using 2M HCl, the stripped Lns from the latter acid was precipitated as lanthanides oxalate. The obtained precipitate was checked by means of EDAX analysis. The kinetic model of lanthanides extraction by synthesized salicyaldehydeazineextractant from Abu-Tartour phosphoric acid was pseudo first order kinetic mode. The data on the effect of temperature showed that the enthalpy change is -36.72 kJ/mol indicating its exothermic nature.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks God for your blessing and help during this study

I would like to express deepest gratitude to ***Prof.Dr.Mohamed Yousef El-kady,*** *professor of organic chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, for supervision, guidance and continuous encouragement and critical reading of this manuscript.*

My deep thanks and gratitude to ***Prof. Dr.Mohamed Abd El-–KhaLek Mohamed*** *professor of physical chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, for supervision, guidance and continuous encouragement and critical reading of this manuscript.*

My deep thanks and gratitude to ***Assit prof. Enass Mohamed El-Sheikh,*** *Nuclear Materials Authority for the supervision, discussion, valuable advice in the final presentation of this work and critical read*ing of this manuscript.

Special thanks and grateful to ***Dr. Ahmed Hussien Orabi****, Nuclear Materials Authority for his supervision, continuous follow up of this work, interesting discussion, valuable advice along all the experimental work and critical reading of this manuscript.*

Finally the writer wishes to thank and acknowledge all of the *Nuclear Materials Authority* for their help and encouragement.

I express my deep thanks to my family especially *my mother* and *My Husband* for his support during this work.

Aim of the work

The present work has thus been designed to investigate the potentiality of applying commercial cetrimide for the recovery of uranium from phosphoric acid originally obtained from El-Sebaya phosphate ore which produced from Abu Zaabal Fertilizers and Chemicals Co. Also, the use of synthesized azine for the recovery of Lns (lanthanides) from Abu Tartur phosphate rock sample is another concern of this thesis. For this purpose several series of extraction and stripping experiments have been applied using a synthetic phosphoric acid solution WPPA (30% P_2O_5) to optimize the different significant factors.

1.2. Plan of the work:

To achieve these goals, the following plan of work has been suggested:

1-Literature survey about the subject of concern.

2- Preparation of new organic material for extracting lanthanides.

3- Applying the commercial cetrimide and the prepared organic material salicyaldehyde azine in the extraction processes of uranium and lanthanides respectively.

4-Determination of the different controlling factors of the extraction and stripping processes of U & Lns to determine their kinetic modeling.

5- Applying either the commercial or the prepared organic material as efficient extractants to recover both U & Lns from real phosphate leach liquors of phosphorite ore materials.

الملخص العربى

تعتبر أزمة الطاقة في الواقع مشكلة عالمية بسبب الاستهلاك المتزايد لموارد الوقود . في غضون ذلك فإن زيادة استنفا ذ اليورانيوم من خاماته الكلاسيكية في القرن الماض ى أدى إلى إعادة توجيه البحوث نحو الإهتمام مؤخراً بموارد اليورانيوم غير التقليدية. وتشمل خامات الفوسفات **والغرين واللجنايت** التى يكون فيها محتوى اليورانيوم عادة منخفضاً جداً.

وتستخدم (80٪) من خامات الفوسفات بشكل رئيسي في إنتاج الأسمدة من خلال عمليات الإنتاج المختلفة لحامض الفوسفوريك عن طريق إجراء عمليات التحميض الرطب لحامض الفوسفوريك ؛ الأمر الذي يمثل الصناعة الرئيسية لخامات الفوسفات. ويعتبر الفوسفات هو المصدر الرئيسي للفسفور في الطبيعة حيث تقدر موارد العالم من خامات الفوسفات بحوالي 18مليون طن . ومن الجدير بالذكر هنا أن ه يمكن استخلاص اليورانيوم من خامات الفوسفات المصري بكمية تقدر بـ 60 الف طن على الأقل و كذلك اللانثانيدات والتي تقدر بكمية اكثر 100 مرة من كمية اليورانيوم المستخلص اعتماداً علي مصادر الفوسفات المستخدمه . وبناءً عليه فإن هناك حاجة ملحة لإعادة التوازن في استراتيجية استخلاص اليورانيوم في مصر ل لتركيز علي استخلاصه من خامات الفوسفات المصري واستخدامه كمصدر ثانوي بديل وكذلك استخلاص اللانثانيدات في مصر .

ومن ثم تم تصميم هذا العمل للتحقق من إمكانية تطبيق السيترامايد التجاري لاستخلاص اليورانيوم من حامض الفوسفوريك المصنع من خام فوسفات السباعيه الذى ينتج من قبل شركة أبو زعبل للأسمدة والكيماويات وتهدف الدراسه أيضا استخدام مركب السلسيل ألدهيد أزين لاستخلاص اللانثانيدات من عينة لصخر الفوسفات بمنطقه أبو طرطور هو هدف آخر من اهتمامات هذه الأطروحة . ولتحقيق هذا الغرض تمت دراسة سلسلة تجارب تم تطبيقها باستخدام حامض الفوسفوريك المحضر معملياً بنسبه (P_2O_5 ٪30) لتحسين الظروف الحاكمه لعمليات الاستخلاص المختلفة.

ويتكون هذا العمل من أربعة فصول رئيسية والتي يمكن تلخيصها على النحو التالي:

الفصل الأول : ويتضمن مقدمة عن صخور الفوسفات وتواجده في مصر والعالم .

الفصل الثاني : ويشمل الإلمام بال دراسات الـسابقه التى ذكرت طرق تصنيع حمض الفوسفوريك وأيضا استعرض طرق استخلاص اليورانيوم واللانثانيدات .

النقاط الرئيسية التي نُوقشت خلال هذا الفصل يمكن تلخيصها على النحو التالي:

- استعراض جيولوجيّ صخور الفوسفات وتواجده في العالم ومصر.
- إنتاج حامض الفوسفوريك بالطرق (الحرارية والعملية الرطبة).
- مراجعة تقنيات مختلفة بشأن فصل اليورانيوم من الفوسفات مثل الاستخلاص بالمذيبات، والتبادل الأيوني ، غشاء السائل وزبد التعويم .
- مراجعة تقنيات مختلفة بشأن فصل اللانثانيدات من الفوسفات الصخري من عملية الاذابه باستخدام الأحماض (الكبرتيك . النيتريك . والهيدروكلوريك)

الفصل الثالث : ويتناول المواد الكيميائية المستخدمة والكواشف والآلات والتجارب التي تمت لإتمام هذا العمل يمكن تلخيصها كما يلي :

- تحضير محاليل قياسية من حامض الفوسفوريك المحتوى على (اليورانيوم ومجموعة اللانثانيدات).
- تحضير ماده السلسيل ألدهيد أزين وذلك بحل هيدرات الهيدرازين (0.05 مول) في 95٪ من الإيثانول (25 مل) وأضافه تدرجيه ببطء مع التحريك المستمر لتكوين مركب السلسيل ألدهيد أزين . كان للتفاعل رد فعل طارد للحرارة ويتم تباعاً إتمام التفاعل عن طريق التكثيف الراجع لخليط التفاعل لمدة ساعتين . ويلى ذلك التبريد إلى درجة حرارة الغرفة مما أدى إلى ترسب بلورات صفراء. و تم التعرف على هيكل المركب عن طريق اجهزه الرنين المغناطيسى ومطياف الكتله ونقطة ا لانصهار وحيود الأشعة السينية.
- إجراءات تحليل المكونات الرئيسية للعينه من منطقه أبو طرطور وحامض الفوسفوريك المنتج من شركه أبو زعبل للأسمدة والكيماويات ، كذلك تحليل كميه اليورانيوم واللانثانيدات .
- دراسه استخ لاص اليورانيوم من ح امض الفوسفوريك المحضر معملياً باستخدام السيتراميد فضلاً عن العوامل الحاكمه للتحميل والإستخلاص وكذلك دراسه حاله تطبيقه على حامض الفوسفوريك المنتج من شركة ابو زعبل .

- دراسه استخلاص إجمالي اللانثانيدات من ح امض الفوسفوريك المحضر معملياً باستخدام السلسيل ألدهيد أزين أزين فضلاً عن العوامل الحاكمه للتحميل والاستخلاص وكذلك دراسه حالة تطبيقه على حامض الفوسفوريك الناتج من إذابة خام فوسفات أبو طرطور (اللانثانيدات أبو طرطور) .

الفصل الرابع : ويتكون هذا الفصل من جزئين رئيسيين :-

الجزء الأول : وقد تم تصميم هـ لمحاولة تطبيق السيترامايد التجاري لاستخلاص اليورانيوم من حامض الفوسفوريك ولهذا الغرض تمت العديد من التجارب باستخدام محلول حمض الفوسفوريك (30٪ P_2O_5) لتحديد أفضل العوامل الحاكمه . وهذا الحمض كان مضاهياً لحامض الفوسفوريك المحضر بال عملية الرطبة الذي يتم انتاجه من قبل شركة أبو زعبل للأسمدة والكيماويات لاستخلاص اليورانيوم والذى يحتوى على 30٪ من حامض الفوسفوريك و 70 جزء في المليون من اليورانيوم .

وكانت الظروف المثلي تشمل تركيز قدره واحد من الألف من ال سيترامايد الذائب في الأوكتانول في درجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقائق وقت اتصال و5 دقائق وقت ركود . أشارت النتائج التي تم الحصول عليها من كفاءة الاستخلاص لعنصر اليورانيوم إلى 80٪ . ومن جهة أخرى تم تطبيق عوامل الإزاحة المثلى علي اليورانيوم المحمل والتى اشتملت نسبة المحلول العضوى الي السائل بنسبة 1/3 في درجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقائق وقت اتصال و3 دقائق وقت ركود باستخدام مول واحد من حمض الهيدروكلوريك.

مما سبق تم تطبيق العوامل المثلى لاستخلاص اليورانيوم من حامض الفوسفوريك المحضر معملياً على استخلاص اليورانيوم من حامض الفوسفوريك المنتج من شركة أبو زعبل للأسمدة والكيماويات من خلال العملية الرطبة . وعلي ذلك تم ترسيب المحلول المزاح باستخدام هيدروكسيد الأمونيوم لترسيب اليورانيوم على هيئه ثنائي يورانات أمونيوم التي تم تأكيد هـ باستخدام تحليل الأشعه السينيه .

أما بالنسبه للنموذج الحركي لاستخلاص اليورانيوم من قبل السيترامايد المستخلص من حامض الفوسفوريك فأنه قد تطابق وضع الحركة الزائفة من الدرجة الأولى . وأظهرت البيانات التغيير

في المحتوى الحراري يساوي −19 كيلو جول / مول مبيناً طبيعته الطاردة للحرارة على استخلاص اليورانيوم من قبل السيترامايد .

الجزء الثاني : ويتم فيه استخدام السلسيل ألدهيد أزين المصنع لاستخلاص اللانثانيدات من حامض فوسفوريك أبي طرطور والمحضر بالطريقه الرطبة ، ووجد أنه من الضروري دراسة العوامل الحاكمة . لأجل هذا الغرض أجريت تجارب عديدة باستخدام حامض الفوسفوريك المحضر المضاهي له الحاوى على (30٪ P_2O_5) و 300 جزء في المليون من اللانثانيدات لتحسين العوامل المختلفة ذات الصلة .

وكانت ظروف الاستخلاص المثلى باستخدام تركيز 0.024 مول من السلسيل ألدهيد أزين الذائب في التولوين في درجة حرارة الغرفة لمدة 15 دقيقة كوقت اتصال وواحد دقيقة وقت ركود وبنسب متساوية من الماده العضويه الي السائلة بنسبة 1/1. وقد أشارت النتائج التي تم الحصول عليها بكفاءة استخلاص اللانثانيدات الي 92٪ .

على صعيد آخر ، كانت عوامل الازاحه المثلي التى ثم تطبيقها بنسبة الماده العضويه الي السائلة نسبة 1/3 في درجة حرارة الغرفة لمدة 25 دقيقة باستخدام 2 مول من حمض الهيدروكلوريك.

كما ذكر أعلاه تم تطبيق الشروط المثلى لاستخلاص اللانثانيدات من حامض الفوسفوريك الناتج من إذابة خام فوسفات أبو طرطور والمحضر بالعملية الرطبة . ثم تعرض محلول الإزاحة لعملية الترسيب باستخدام حمض الأوكساليك 20٪ وتم ترسيب اللانثانيدات على هيئه أوكسلات اللانثانيدات . و تم التحقق من الراسب الناتج باستخدام الماسح الإلكترونى وكان النموذج الحركي لاستخلاص اللانثانيدات المستخلصة باستعمال السلسيل ألدهيد أزين من حامض الفوسفوريك الناتج من خام أبو طرطور من الدرجة الأولى الزائفة . وأظهرت البيانات حول تأثير درجة الحرارة على إستخلاص اللانثانيدات أن التغيير في المحتوى الحراري يساوي −36.72 كيلو جول / مول مبيناً طبيعته الطاردة للحرارة .

وأخيراً ومن النتائج التي تم الحصول عليها ، فإنه يمكن استنتاج أن تطبيق السيترامايد التجاري لاستخلاص اليورانيوم من حامض الفوسفوريك المنتج من شركة أبو زعبل للأسمدة والكيماويات المصنع من خام الفوسفات السباعيه وكذلك استخدام السلسيل ألدهيد أزين

لاستخلاص اللانثانيدات من صخر فوسفات أبو طرطور واعدة في مجال استخلاص كلاً من اليورانيوم واللانثانيدات من خاماتهم الحقيقيه .

جامعة عين شمس
كليـــــة العلوم
قســـم الكيمياء

استخلاص اليورانيوم واللانثنيدات من الفوسفات المصرية باستخدام مواد عضوية مخلقة

رسالة مقدمة من

أميرة رضا حسن موافي
ماجستير في الكيمياء (2010)

للحصول على درجة دكتوراه الفلسفة في العلوم(الكيمياء)

الى

كلية العلوم – جامعة عين شمس

2015

جامعة عين شمس
كليـــــة العلوم
قســـم الكيمياء

عنوان الرسالة

استخلاص اليورانيوم واللانثنيدات من الفوسفات المصرية باستخدام مواد عضوية مخلقة

إسم الطالبة : أميرة رضا حسن موافي

الدرجة العلمية : درجة دكتوراه الفلسفة في العلوم

القسم : الكيمياء

الكلية : كلية العلوم

الجامعة : جامعة عين شمس

سنة التخرج : 2005

سنة المنح : 2015

رسالة دكتوراه