

INIS-mf--1966/2

INIS DOCUMENT

י י צ ו ר א ו ר נ י ו ס מ פ ו ס פ ט י ס

---

צ . קצינאל

י . פולקמן

מאי 1975

## ה פ ק ת א ו ר נ י ו ם מ פ ו ס פ ט י ם

( ת ק צ י ר )

לפי הערכת צריכת האורניום בעולם צפוי ניצול של רוב המקורות העשירים עד

שנות השמונים.

לפי התחזיות קצב צריכת האורניום יגדל לקראת סוף המאה , לכן מחפשים לנצל

המקורות העגיים שאינם מנוצלים כיום.

מקור האורניום הסביר ביותר לפיתוח בעתיד הקרוב הוא סלע הפוספט. רזרבות

האורניום בפוספטים מוערכות במספר מיליוני טונות.

שיטת ההפקה של אורניום מפוספטים היא לקבלו כמוצר לוואי של תהליכי עבוד

סלע הפוספט, ובעיקר של ייצור חומצה פוספורית. בצורה זו ניתן לחסוך בחישוב עלות

הפקת האורניום את הוצאות כרית הסלע והמסתו.

ההערכה כיום היא שבארה"ב מבוזבזים כ-3000 טון אורניום לשנה בדשנים

המבוסטים על חומצה פוספורית.

ידוע גם כי עבודות בנושא זה נעשו בצרפת, יוגוסלביה והודו.

בארץ פעל בסוף שנות התמישים מתקן קטן ב"כימיקלים ופוספטים" בחיפה.

כמו כן פותחו תהליכים להשבת אורניום מתהליך המיצוי של תשלובת ערד. כמעט ואין

פעילות בנושא זה כיום בארץ מאחר ואין מפעלים גדולים של חומצה פוספורית, אשר

יבטיחו ייצור אורניום בקנה מידה סביר.

מדובר עתה על הקמת מתקן חומצה פוספורית בתהליך "הרטוב" בגודל של

250,000 - 200 טון  $P_2O_5$  לשנה. יש צורך לשלב במפעל זה מתקן להפקת אורניום.

## ה פ ק ת א ו ר נ י ו ם מ פ ו ם פ ט י ם

### אורניום - צריכה ומקורות

אורניום הוא הדלק הגרעיני היחיד הנמצא כיום בשימוש נרחב. מפיקים אותו בכמות של כ-30,000 טון לשנה. לפי התחזיות, צריכת האורניום תלך ותגדל, בעיקר לאור משבר מחירי הדלק.

את מקורות האורניום בטבע מחלקים לשלוש קטגוריות בהתאם למחיר ההפקה המשוער (מחירי 1973):

- |                 |  |
|-----------------|--|
| עופרות עשירות   | - מחיר הפקה עד 10 דולר לליברה $U_3O_8$ |
| מקורות בינוניים | - מחיר הפקה בין 15 - 10 דולר לליברה    |
| מקורות דלים     | - מחיר הפקה מעל 15 דולר לליברה         |

לפי הערכות (2,1) רזרבות האורניום בעולם הידועות כיום מגיעות לכדי 3 מיליון טון, שמהם כ-50% הם מקורות מוכחים והשאר מוערכים. 64% מכמות אורניום זו היא כתחום המחירים הנמוכים (עד 10 דולר לליברה). אלו מתייחסים למחצבי אורניום בלבד בעולם המערבי.

במצב הרזרבות המתואר ובהתאם לקצב צריכה משוער של 30,000 טון לשנה כיום ו-50,000 טון ב-1978 וכ-120 אלף טון ב-1985 מוערך (1) שמקורות האורניום העשירים ינוצלו עוד בשנות השמונים.

לאור הערכות אלו משקיעים היום אמצעים ומשאבים לפתוח תהליכים לניצול מקורות אורניום אלטרנטיביים. מקורות אלו בעיקרם אינם מחצבי אורניום, אך הם מכילים ריכוזים משמעותיים של אורניום שניתן להפיקו כתנאים מסוימים.

מפירוטמים (2,1) נראה כי מחצבי פוספט הם למעשה מקור האורניום הזול ביותר מכין המקורות האלטרנטיביים, בהנחה שהאורניום מופק כמוצר לוואי של תעשיית הדשנים הזרחניים, למרות שמקור זה אינו יכול למלא המחסור שיוצר בעולם בעשור הבא. לפי הערכה (2), מחיר הפקת האורניום כמוצר לוואי מפוספט הוא בתחום של

המקורות הבינוניים (10 - 15 דולר לליברה).

### פוספטים כמקור אורניום

ריכוז האורניום בעופרות הפוספט נע בין 100 ל- 200 גרם לטון. בעת המסת הפוספט בחומצה לשם ייצור חומצה זרחתית, מומס האורניום ועובר לחומצה. מאחר וחומצה זרחתית משמשת כנקודת מוצא עיקרית לייצור דשנים, מגיע האורניום בסופו של רבר לשדות והולך לאיבוד. בארה"ב בלבד כמות האורניום המפוזרת בשדות עם הדשנים הזרחניים השונים היא בשעור של 3,000 טון לשנה (3). זוהי בערך מחצית מכמות האורניום בחומצה הפוספורית המיוצרת בעולם. אין כיום הפקה מסחרית של אורניום מחומצה זרחתית, אולם דווחים שונים בספרות מראים על פעילות של מחקר ופיתוח בנושא זה בארצות רבות. עיקר הפעילות היא בארה"ב. פותחו בה תהליכים חדשים למיצוי אורניום מחומצה זרחתית (7,6) ונעשים מאמצים להביאם לשלב מסחרי (12) ע"י חברות שונות. תהליך דומה פותח בהודו (10).

ראוי לציין שבארה"ב כבר פעלו בשנות החמישים מתקני הפקה מסחריים על בסיס תהליך מיצוי (4). עבודות להפקת אורניום בעת סתירת החומצה הזרחתית למלחים שונים פורסמו ע"י היוגוסלבים (5), ע"י הגרמנים (8) וע"י האמריקאים (13). הצרפתים (9) פרסמו עבודה על תהליך דה-פלואורינציה של סלע פוספט (פלואורו-אפאטיט) שבמהלכו ניתן להשיב את האורניום. בישראל פעל בסוף שנות החמישים מתקן קטן למיצוי אורניום מהחומצה הזרחתית שיוצרה ב"כימיקלים ופוספטים" בחיפה. עקב הכמות הקטנה נסגר המתקן.

במשך הזמן נבדקו בארץ תהליכים שונים להפקת אורניום מפוספטים, אולם הפעילות בנושא זה היום מועטה מאחר ואין בארץ מפעלים המייצרים חומצה זרחתית בכמויות גדולות. נחקרו תהליכים להפיק אורניום ישירות מסלע פוספט תוך כדי השבחתו, ופותחו שיטות להפקת האורניום כמוצר לוואי של תהליך תמי"י למיצוי חומצה זרחתית (11).

לאור התכניות להקמת מפעל חומצה זרחתית גדול (250,000 טון לשנה), יש לשער שתחודש הפעילות בהושא הפקת אורניום מחומצה פוספורית.

סקירת תהליכים להפקת אורניום מפוספטים וחומצה זרחתית

התהליך "הקלטי" להפקת אורניום מחומצה זרחתית מבוסס על מיצויו בעזרת חומצה - אוקטיל-פירו-פוספורית (OPPA) בתוך דודקן (4). לפני המיצוי מחזרים האורניום שבתמיסה למצב ארבע ערכי ואת הברזל שבחומצה למצב דו-ערכי. החיזור נעשה ע"י המסת כמות קטנה של ברזל מתכחי. המיצוי החוזר של האורניום מהסולבנט מבוצע בעזרת חומצה הידרופלואורית (HF) תוך כדי שיקוע התרכובת הבלתי מסיסה -  $UF_4$  ("עוגה ירוקה" - GREEN-CAKE).

למרות היותו אמין וסלקטיבי מאד, יש בתהליך זה בעיות הנובעות מחוסר יציבותו של הסולבנט במדיום החומצה החזק ומהצורך לטפל בתמיסות מרוכזות של חומצה הידרופלואורית. התפרקות הסולבנט מחייבת ליצורו במקום והשלמה רצופה לתהליך. תזרים עקרוני של תהליך ה-OPPA מוצג בציור מס' 1. ייצור אורניום בתהליך זה בקנה מדה תעשייתי נעשה בשנות החמישים בארה"ב ובקנה מדה קטן בישראל. תהליכי מיצוי משוכללים יותר פותחו בשנים האחרונות במעברות הועדה האמריקאית לאנרגיה אטומית באוקרידג' (7,6) ועוברים כעת פיתוחים תעשייתיים בחברות מסחריות שונות בארה"ב.

התהליכים מבוססים על מיצוי האורניום בעזרת תערובות סולבנטים סינרגטיות. הסולבנטים הם אסטרים אורגניים שונים של החומצה הזרחתית וכושר המיצוי שלהם לגבי אורניום משתנה בהתאם למצב הערכיות של האורניום ולריכוזים השונים של כל אחד מהם בתערובת. את האורניום שהתמצה מוציאים מהסולבנטים לפאזה מימית ע"י שינוי מצב הערכיות שלו (חמצון-במידה והמיצוי בוצע על אורניום ארבע-ערכי) או ע"י קומפלקסציה שלו בתמיסת אמוניום קרבונט. בצורה זו מתקבל משקע של אמוניום-אורניל-טריקרבונט (AUT)

המתפרק בחימום ל-  $UO_2$  .

לא ידועים פרטים על הפיתוחים התעשייתיים של תהליכים אלו נשמרים בסוד והאינפורמציה שישנה היא משלב המעבדה בלבד. הזרימים של שני התהליכים שפורסמו בצורה זו מופיעים בציר מס' 2.

יש לציין שתהליך דומה פותח והוצג גם ע"י ההודים (10).

המדיום החומצי החזק של החומצה הזרחתית מהווה גורם מפריע להפרת האורניום מהחומצה. לפיכך פורסמו מספר עבודות המבוססות על הוצאת האורניום בעת סתירת החומצה הזרחתית למלחי-פוספט.

היוגוסלבים (5) פרסמו עבודה על מיצוי אורניום מחומצה סתורה ומתוזרת בעזרת אסטרים אורגניים של החומצה הזרחתית, ובארה"ב (13) נעשו בעבר נסיונות לשקע את האורניום בצורות שונות בעת סתירת החומצה.

לאחרונה פורסמה בגרמניה (8) שיטה המבוססת על שיקוע מפריט בעת סתירת החומצה הזרחתית למונו-אמוניום-פוספט. תהליך זה נבדק, לדברי מחברו, גם בקנה מידה חצי חרושתי. תהליכי הפקת האורניום המבוססים על סתירת החומצה לא זכו להצלחה מסחרית, כנראה בגלל היקפם הקטן של מפעלי הסתירה.

לאחרונה פורסמה עבודה צרפתית (9) המשלבת תהליך דה-פלואורינציה חדשני של מינרל פוספט מטיפוס פלואורו-אפאטיט, עם אפשרות השבת האורניום. לטענת המחברים, טיפול באפאטיט בעזרת ניטרזיל-כלוריד בסמפרטורה  $1000^{\circ}$  -  $750^{\circ}$  גורמת לשחרור הפלואור מהמינרל ולנידוף האורניום כנראה כ-  $UF_6$ . לא ברור באיזה שלב פיתוח נמצאת שיטה זו.

#### תהליכי הפקת אורניום מפוספטים שפותחו בישראל (11)

מחצבי הפוספט הם מקור האורניום היחיד בארץ.

כדאיות ההפקה של אורניום מחומצה זרחתית בישראל היחה מותנית בהקמה של מפעל חומצה זרחתית בקנה מידה גדול. מפעלי החומצה ב"כימיקלים ופוספטים" וב"כחיפה כימיקלים" סגנים וכמות האורניום שניתן להפיק מהם היא בסדר גודל של טונות בודדים לשנה.

כאשר הוחל בתכנון תשלובת-ערד, שהיתה אמורה להפיק כ- 160,000 טון  $P_2O_5$  לשנה (כמות האקוילונטית ל-60 טון אורניום בשנה בערד), הוחל בפיתוח תהליכים להפקת אורניום שיתאימו לתהליכי הייצור החדשים של התשלובת. תהליך הייצור בתשלובת ערד כלל שני שלבים עיקריים :- המסת טלע הפוספט בחומצת מלח (אסידולציה) לשם קבלת תמיסה המכילה חומצה זרחתית, חומצת מלח קלציום-כלוריד ואי-נקיונות; ולאחר מכן שלב של מיצוי (תהליך תמ"י) לשם הפרדת וטהור החומצה הפוספורית מהקלציום-כלוריד ואי-הנקיונות. פותחו שני תהליכים שונים זה מזה להפקת האורניום :-

א. הפקת האורניום מהמשקע הבלתי מסיס המתקבל בשלב המסת הסלע : נמצא שאפשר להשאיר מרבית האורניום בסלע כאשר המסתו מבוצעת בתנאים מחזרים. בצורה זו מתקבל בוץ המכיל אורניום בריכוז הגבוה פי 10 מריכוזו המקורי בסלע. אל בוץ זה ניתן להתייחס כאל עפרת אורניום עניה. הוצע תהליך מבוסס על הרעיון הנ"ל (14) ותזרים עקרוני שלו מוצג בציור מס' 3.

ב. הפקת אורניום מתמיסת האסידולציה בתהליך מיצוי החומצה הזרחתית :- בדיקות של התנהגות האורניום בתהליך המיצוי (תהליך תמ"י) הראו שניתן לקבל אותו בריכוז יחסית גבוה באחר מזרמי השטיפה שנמצא בצירקולציה בתהליך החומצה הזרחתית (15).

אפשר להפריד את האורניום בקלות מזרם זה בעזרת תהליך ה-OPPA הקלטי. תכנון ותחשיבים כלכליים של מפעל המבוסס על שיטה זו הראו שעלות הייצור המסוערת כ- 7-8 דולר לליברה  $U_3O_8$ . תזרים תהליך המראה את אפשרות הפקת האורניום בדרך המיצוי ושילובה בתשלובת ערד מוצג בציור מס' 4. נעשו בארץ גם עבודות להפקת האורניום ישירות מסלע הפוספט כמוצר לוואי של תהליכי השכחת הסלע. לפי הערכות ניתן היה להפיק מתהליך הקליה "באורון" כ- 50 טון אורניום לשנה ע"י המסה סלקטיבית של האורניום מהסלע הקלוי בעזרת חומצה אצטית שניתן להשיבה (16). תחשיבים הראו שהוצאות הקמת מפעל ועלות הייצור הינם גבוהים מאד.

ס כ ו ם

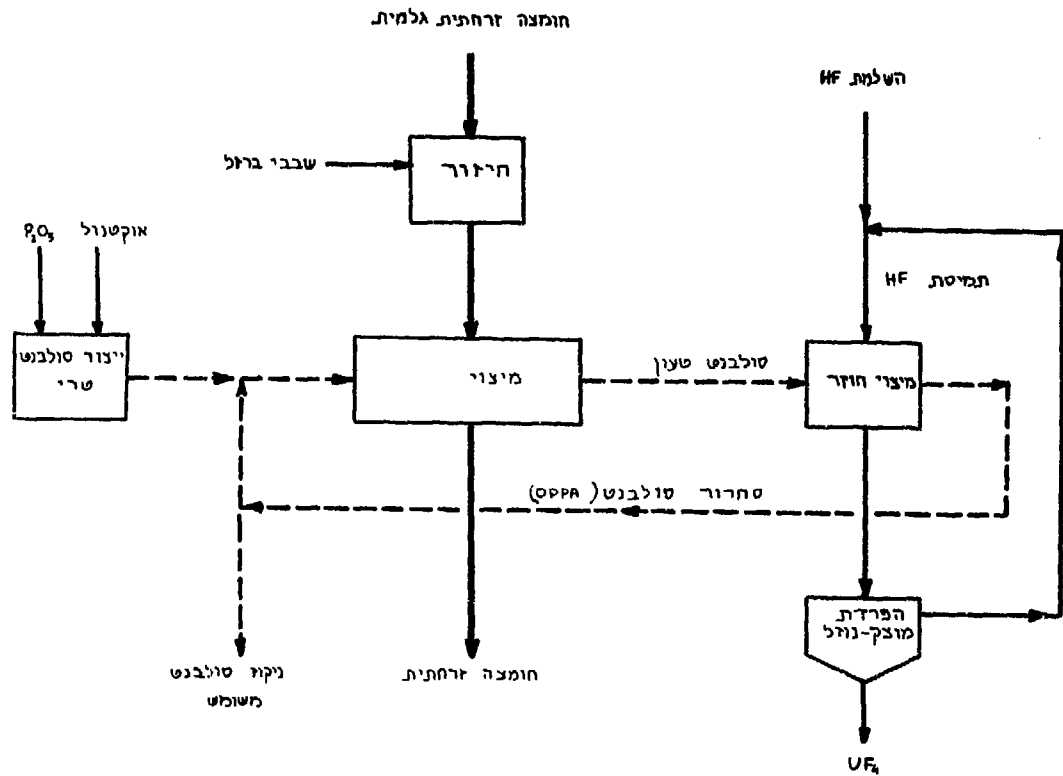
לאור תחזיות הצריכה של אורניום משקיעים עתה מאמצים לפתוח שיטות להפקתו ממקורות דלים. הסביר מביניהם הוא סלע הפוספט, ומפעלים להפקה ממקור זה עומדים לפני ממוש ויישום, בעיקר בארצות הברית.

בישראל אין כיום פעילות משמעותית בהפקת אורניום מפוספטים אולם, לאור תכניות להקמת מפעל חומצה זרחתית בתהליך הרטוב שיבוסס על הפוספט מנחל-צין ויפיק כ- 250,000 טון  $P_2O_5$  בשנה, יש צורך לעורר מחדש את הפעילות בנושא. לדעתנו יש חשיבות רבה להכליל מתקן ייצור אורניום כחלק אינטגרלי של מפעל החומצה הזרחתית.



ר ש י מ ת   ס פ ר ו ת

- (1) " Uranium - Resources, Production and Demand",  
Report of the OECD and the IAEA (August 1973)/
- (2) Bettinalli C, and Pantanetti F., Notiziario (CNEN),  
21, (1), (Janv. 1975), 51-65.
- (3) Anon, Chemical Week, (April 23, 1975).
- (4) Ellis, D.A., Dow - 81, (1952).
- (5) Deleon A. et al, in : Symposium on Recovery of Uranium from  
its Ores and other Sources, Sau Paulo, (1970). Paper N<sup>o</sup>SM-135/39.
- (6) Hurst et al., IEC. Proc., Des., Dev., 13 (3), (1974).
- (7) Hurst et al., *ibid*, 11 (1), (1972), p. 122.
- (8) Huber H., Atomwirtschaft, (Mars 1975), pp. 127-128.
- (9) Trombe J. and Montel G., C.R. Acad. Sci. Paris 278 (May 1974),  
Ser. C., pp. 1227-1230.
- (10) Dar K,K., et al, Int, Conf. on the Peacefull Uses of Atomic  
Energy. Geneva, (Sept. 1971) paper N<sup>o</sup> A/CONF. 49/P-531.
- (11) Ketzinel Z., *ibid*, paper N<sup>o</sup> A/CONF. 49/P/013.
- (12) Anon, Chem, Age (3 May 1974), p. 10.
- (13) Stoltz E.M., Int. Conf., on the Peacefull Uses of Atomic Energy,  
Geneva, (1958), Paper N<sup>o</sup> P/1066.
- (14) Ketzinel Z., et al., in : Symposium on Recovery of Uranium from  
its Ores and other Sources, Sau Paulo (1970).  
Paper N<sup>o</sup> SM-135/12.
- (15) Ketzinel Z., et al., IA-1268 (1972).
- (16) Rafaeloff R., and Zangen M., in :  
Proc. XXII IUPAC and XII ICCO Conf., Sydney, Australian Aca.,  
Sci. (1969).

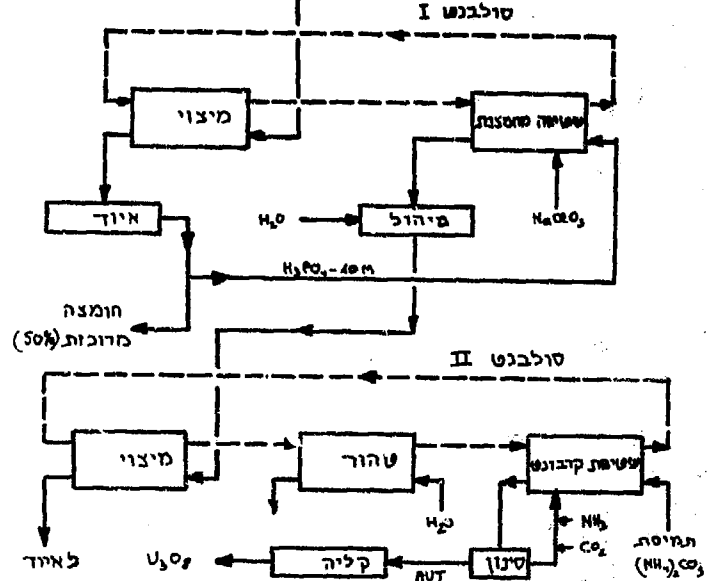
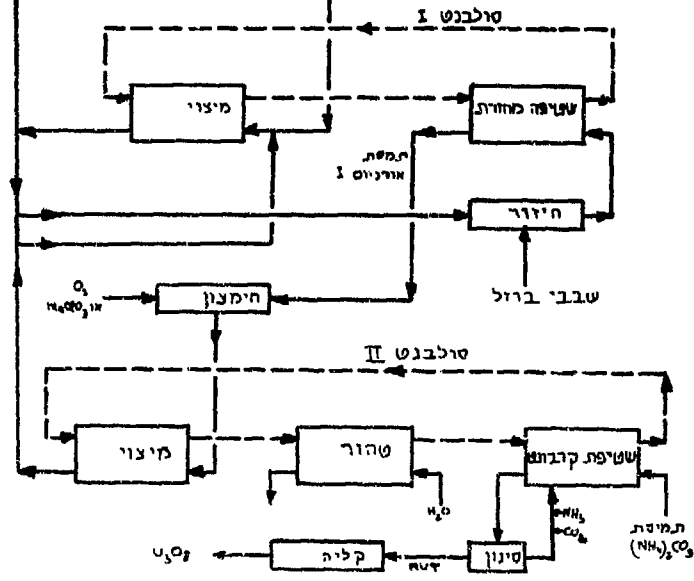


ציור מס' 1: תהליך OPPA קלסי

חומצה להמשך  
ייצור

חומצה זרחתית,  
רטובה

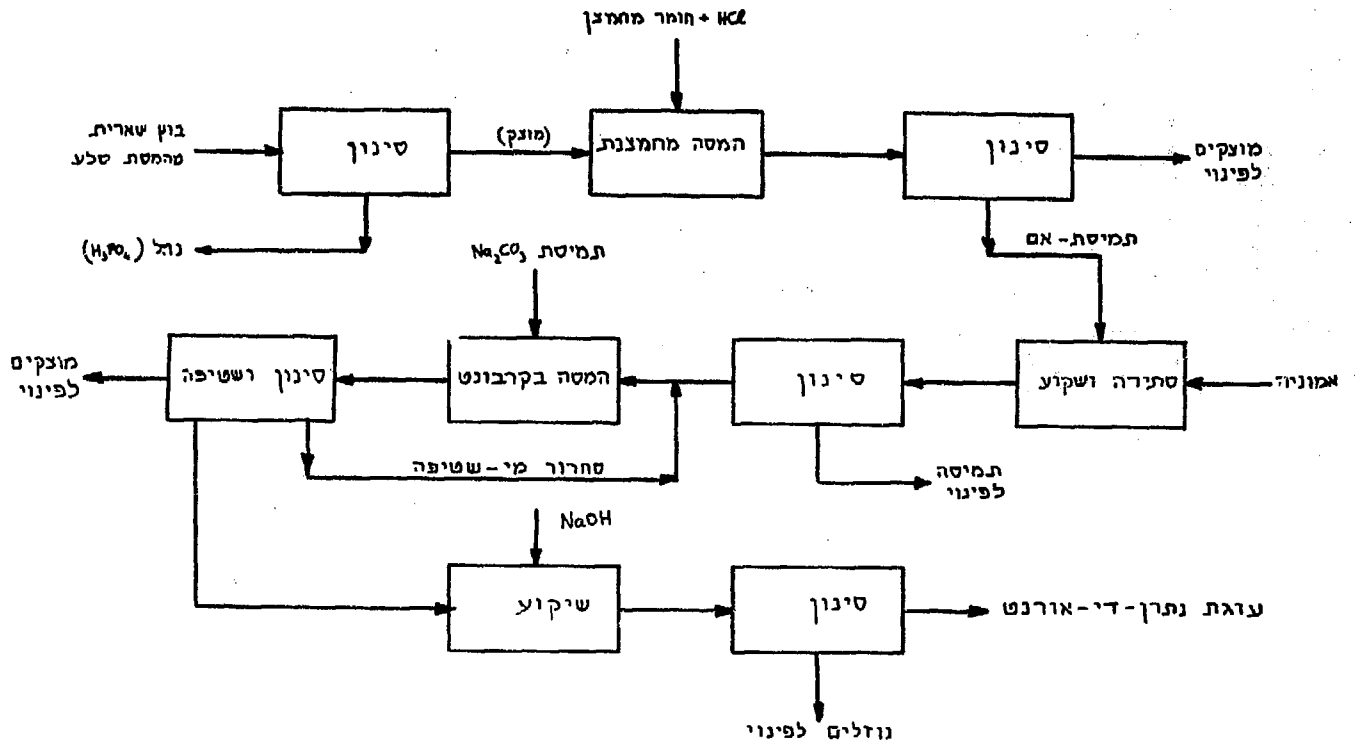
חומצה זרחתית,  
רטובה



Diluent ; סופו - 0.425 M ; D2EHPA - 0.5M : I סולבנט  
 Diluent ; סופו - 0.075 M ; D2EHPA - 0.3M : II סולבנט

Diluent, Octyl-Phenyl-Phosphoric Acid - 0.3+0.4M : I סולבנט  
 Diluent, סופו - 0.075M ; D2EHPA - 0.3M : II סולבנט

ציור מס' 2: תהליכי מיצוי אורניום מחומצה זרחתית, רטובה



ציר מס' 3: הפקת אורניום מבוץ השארית מהמסת פוספט ג'-HCl

צויר מס 4 : הפקת אורניום מתהליך תמי

