

سینتیک و سازوکار انتقال توریم (IV) از طریق غشای مایع توده‌ای حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید در کروزن

سمانه توکلی^۱، سعید علمدار میلانی^{۲*}، امیر سعید شیرانی^۱، امیر چرخ^۲

۱. دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه چرخه‌ی سوخت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران- ایران.

۲. پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران- ایران.

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۹ آذر ۱۳۹۵ دریافت پس از اصلاح: ۲۶ فروردین ۱۳۹۶ پذیرش نهایی: ۱۶ شهریور ۱۳۹۶	سینتیک و سازوکار انتقال توریم (IV) از طریق غشای مایع توده‌ای حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. اثر نوع و غلظت اسید در فازهای دهنده و پذیرنده، غلظت توریم (IV) در فاز دهنده، غلظت حامل، و زمان تماس فازها بررسی شد. هیدروکلریک اسید ۰/۰۰۰۱ مولار حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر - لیتر توریم به عنوان فاز دهنده، سولفوریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان فاز پذیرنده، و غشای مایع دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید ۰/۲ مولار، در مدت زمان ۹۶۰ دقیقه بهترین شرایط برای انتقال توریم را فراهم نمود. سینتیک انتقال با فرض یک واکنش متوالی استخراج و استخراج معکوس برگشت ناپذیر بررسی شد. انرژی فعال- سازی برای واکنش‌های استخراج و استخراج معکوس توریم (IV) به ترتیب، برابر با ۲۹/۹۴ و ۲۰/۵۵ کیلو ژول بر مول محاسبه شد که نشان می‌دهد فرایند استخراج از طریق روند مختلط و فرایند استخراج معکوس از طریق عمدتاً نفوذ کنترل می‌شود.
کلمات کلیدی: انتقال توریم (IV) غشای مایع توده‌ای D ₂ EHPA سینتیک سازوکار.	

۱- مقدمه

یکی از نگرانی‌های محیط‌زیست در عصر حاضر حضور کاتیون‌های فلزات سنگین در آب‌های زیرزمینی، سطحی و پس‌آب صنایع مختلف است [۱]. ورود این کاتیون‌ها به محیط زیست آثار مخربی دارد [۲] و باید با استفاده از روش‌های متداول و مقرون به صرفه از پس‌آب‌ها حذف شوند. در میان فلزات سنگین، فلزات سنگین پرتوزا دارای اهمیتی دوچندان بوده و در کانون توجه پژوهش‌گران قرار دارند. فلزاتی مانند اورانیم، توریم، استرونیسم از این دسته‌اند. علاوه بر جنبه‌ی زیست‌محیطی، خالص‌سازی این فلزات برای استفاده در صنایع هسته‌ای نیز از جای‌گاه خاصی برخوردار است.

روش‌های متداول برای حذف فلزات سنگین و پرتوزا، شامل یکی و یا ترکیبی از روش‌های تبخیر، رسوب‌گذاری شیمیایی، جذب سطحی، تصفیه‌ی الکتروشیمیایی، تبادل یون، استخراج با حلال، اسمز معکوس، و فرایندهای غشایی هستند. هر یک از این روش‌ها مزایا و معایب خود را دارا هستند و بسته به شرایط، هر یک از این روش‌ها و یا ترکیبی از آن‌ها انتخاب می‌شود [۳، ۴].

کاربرد گسترده‌ی فرایندهای غشایی در صنایع، عمر طولانی ندارد و در سال‌های اخیر توسعه یافته است. استفاده از غشاها به اواخر سال ۱۹۲۰ برمی‌گردد که از آن در کارهای آزمایشگاهی باکتری‌شناسی استفاده شده است [۵]. جداسازی با غشای مایع، روش جداسازی نسبتاً جدید و متفاوت از سایر فرایندهای غشایی معمول است و امروزه به علت برخی مزیت‌ها که نسبت به سیستم‌های جداسازی کلاسیک مایع-مایع و نیز غشاهای جامد دارد، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۶]. این فن‌آوری به علت ظرفیت و پتانسیل بالای خود در زمینه‌ی جداسازی به عنوان یک ابزار مؤثر در بسیاری از کاربردها شناخته شده است. غشاهای مایع نسبت به غشاهای جامد دارای این برتری است که نفوذ مولکولی در مایعات چند برابر بزرگ‌تر از مقدار آن در جامدات است. غشاهای مایع می‌توانند برای گزینش‌پذیری بالا برای یک حل‌شونده و با استفاده از مقادیر کمی از حامل طراحی شوند. هم‌چنین با توجه به وجود نیروی محرکه‌ی بالا، استفاده از فرایندهای چند مرحله‌ای لازم نیست [۷].

بر اساس نوع طراحی غشا سه گروه اصلی از غشاهای مایع معمولاً در نظر گرفته می‌شوند: غشاهای مایع توده‌ای^۱ (BLM)،

غشاهای مایع تقویت‌شده (SLM)^۲ و غشاهای مایع امولسیون^۳ (ELM) [۸]. بعضی از مؤلفان غشاهای پلیمری و غشاهای ژله‌ای را نیز به این دسته اضافه می‌کنند.

غشای مایع توده‌ای با موفقیت برای حذف یون‌های فلزات سنگین مانند، مس، کروم، نیکل، جیوه، کادمیم، کبالت، اورانیم، توریم، و غیره، از محلول‌های آبی استفاده شده است [۹-۱۸]. استفاده از حامل‌های مختلف مانند دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) [۱۸]، سیانکس ۹۲۳ [۱۹]، ۲- اتیل هگزیل هیدروژن ۲- اتیل هگزیل فسفات (PC۸۸A) [۱۷]، و کالیکس (۴) رزور سینان- هیدروکسامیک اسید هشت استخلافی^۴ [۲۰] برای انتقال توریم بررسی شده است.

D₂EHPA در مقایسه با سایر حامل‌ها، به دلیل پایداری شیمیایی، کمپلکس‌دهندگی بالا، ویژگی‌های عریان‌سازی، انحلال‌پذیری فوق‌العاده کم در محلول‌های اسیدی، یک استخراج‌کننده‌ی شناخته شده است. D₂EHPA یک لیگاند دودندانه‌ای است که توانایی بالایی را در حذف کاتیون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی از خود نشان می‌دهد [۲۱]، [۲۲]. بررسی‌ها در زمینه‌ی انتقال تسهیل شده‌ی توریم (IV) به وسیله‌ی غشای مایع توده‌ای حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) در نقش حامل محدودترند [۱۸].

ضمناً باید توجه داشت که به منظور دستیابی به بازیابی بیشینه‌ی توریم از محیط‌های اسیدی با استفاده از غشای مایع توده‌ای، دانش سرعت و سازوکار انتقال از میان غشای مایع و متغیرهای مؤثر بر آن امری ضروری است. از این رو، این مقاله، سازوکار و سینتیک انتقال توریم از محیط هیدروکلریک اسید به وسیله‌ی غشای مایع دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) - کروزن را توصیف می‌کند. ضمناً اثرات نوع و غلظت اسید در فازهای دهنده و پذیرنده، غلظت توریم در فاز دهنده، غلظت حامل و زمان تماس فازها بر روی فرایند انتقال توریم (IV) از میان غشای مایع توده‌ای را با بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد بررسی قرار داده و از آن‌جا شرایط بهینه برای انتقال توریم از طریق غشای مایع توده‌ای دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) - کروزن را ارائه می‌کند. هم‌چنین از بررسی اثر دما بر فرایند انتقال توریم، مقدار انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های استخراج و استخراج معکوس توریم (IV) را محاسبه و سازوکار فرایندهای استخراج و

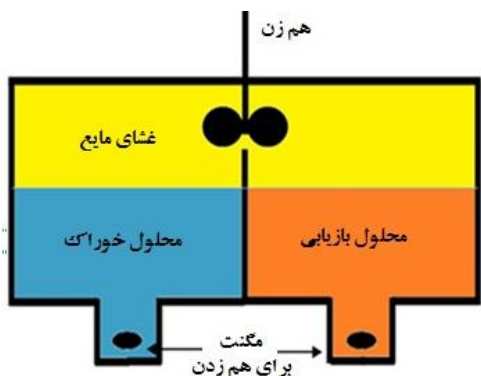
² Supported liquid membrane

³ Emulsion liquid membrane

⁴ Octa-Functionalized Calix[4]resorcinarene-Hydroxamic Acid

¹ Bulk liquid membrane

سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) هم زده شدند.



شکل (۱) طرح‌واره‌ی سلول استفاده‌شده برای انتقال یون‌های توریم (IV) از طریق غشای مایع توده‌ای.

حجم مناسبی از فاز آبی برای انجام تجزیه‌ی عیارسنجی برداشته شد. تجزیه‌های عیارسنجی در فازهای دهنده و پذیرنده به وسیله‌ی طیف سنج نشر نوری-پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان انجام شد. غلظت یون‌های فلزی در فاز غشا از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد. درصد انتقال به فاز پذیرنده مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند انتقال از طریق غشای مایع توده‌ای است که به صورت درصد نسبت غلظت فلز در فاز پذیرنده به غلظت اولیه‌ی آن در فاز دهنده تعریف شد.

$$\text{Transport\%} = \frac{C_{a,t}V_a}{C_{d,in}V_d} * 100 \quad (1)$$

که در آن $C_{d,in}$ و $C_{a,t}$ به ترتیب، غلظت یون توریم (IV) در هر لحظه (t) در فاز پذیرنده و غلظت اولیه‌ی یون توریم (IV) در فاز دهنده برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V_d و V_a ، به ترتیب، حجم فازهای پذیرنده و دهنده برحسب لیتر است.

در مواردی (مانند مورد مقاله‌ی حاضر) که V_d و V_a برابر است، رابطه‌ی ۱ به شکل ساده‌ی زیر درمی‌آید.

$$\text{Transport\%} = \frac{C_{a,t}}{C_{d,in}} * 100 \quad (2)$$

۲-۴- روال سینتیکی انتقال توریم

سینتیک انتقال یون‌های توریم (IV) در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی غلظت هیدروکلریک اسید در فاز دهنده ۰/۰۰۰۱ مول بر لیتر، غلظت سولفوریک اسید در فاز پذیرنده ۱/۵ مول بر لیتر، غلظت توریم در فاز دهنده ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت حامل دی (۲-اتیل-هگزیل) فسفریک اسید در کروزن ۰/۲ مول بر لیتر انتخاب شد.

استخراج معکوس در سطح مشترک هیدروکلریک اسید/غشا/سولفوریک اسید را تبیین می‌کند.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- مواد شیمیایی

دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) و کروزن (رقیق ساز) از شرکت فلوکا و هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید از شرکت مرک تهیه شدند. محلول ذخیره‌ی توریم (IV) از انحلال مقدار مناسب از $\text{D}_2\text{EHPA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (مرک) در آب مقطر تهیه شد. برای جلوگیری از هیدرولیز، ۱ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اضافه شد. محلول‌های فاز آلی (فاز غشا) از انحلال مقدارهای مناسب D₂EHPA در کروزن تهیه شدند. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲-۲- طراحی آزمایش

برای تعیین شرایط بهینه‌ی انتقال یون‌های توریم (IV) از طریق غشای مایع توده‌ای دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) - کروزن، از طرح تاگوچی L_{۲۷} برای بررسی ۷ متغیر شامل نوع و غلظت اسید و غلظت توریم در فاز دهنده، مقدار حامل، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده و مدت زمان تماس بین فازها و هر کدام در سه سطح استفاده شد. طرح تاگوچی به همراه نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. در روش طراحی آزمایش از نسبت علامت به اغتشاش (S/N) برای تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده شد [۲۳].

۲-۳- آزمایش‌های انتقال

آزمایش‌های انتقال با استفاده از سلول دو محفظه‌ای (شکل ۱) تفکیک شده به وسیله‌ی یک دیواره‌ی جامد ناتراوا به دو فاز دهنده (محلول خوراک) و پذیرنده (محلول بازیابی) در دمای محیط (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) انجام شد. سلول دست‌ساز و از جنس تفلون بود. یکی از محفظه‌ها (فاز دهنده) با ۳۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی توریم (IV)، و دیگری (فاز پذیرنده) با ۳۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی با قدرت اسیدی متفاوت از فاز دهنده پر شد. فاز غشا (۴۰ میلی‌لیتر D₂EHPA با درصد معین در کروزن) در بالای فازهای دهنده و پذیرنده قرار گرفت. فازهای دهنده و پذیرنده با استفاده از هم‌زن‌های مغناطیسی و فاز غشا با هم‌زن مکانیکی با

جدول (۱) طرح آزمایش آرایه‌های متعامد تاگوچی L۲۷ و مقدار درصد انتقال یون‌های توریم (IV)

شماره آزمایش	نوع اسید در فاز دهنده	غلظت اسید در فاز دهنده (M)	غلظت توریم در فاز دهنده (ppm)	غلظت حامل (M)	نوع اسید در فاز پذیرنده	غلظت اسید در فاز پذیرنده (M)	زمان تماس فازها (ساعت)	درصد انتقال
۱	HNO _۳	۰٫۰۰۰۱	۵۰	۰٫۱	HCl	۰٫۵	۳	۲٫۰۹۴
۲	HNO _۳	۰٫۰۰۰۱	۵۰	۰٫۱	H _۲ SO _۴	۱	۶	۳٫۲۵۲
۳	HNO _۳	۰٫۰۰۰۱	۵۰	۰٫۱	HNO _۳	۱٫۵	۱۶	۶۸٫۵۲
۴	HNO _۳	۰٫۰۱	۱۵۰	۰٫۲	HCl	۰٫۵	۳	۱٫۱۳
۵	HNO _۳	۰٫۰۱	۱۵۰	۰٫۲	H _۲ SO _۴	۱	۶	۲۱٫۵۴
۶	HNO _۳	۰٫۰۱	۱۵۰	۰٫۲	HNO _۳	۱٫۵	۱۶	۲٫۰۵۸
۷	HNO _۳	۰٫۱	۳۰۰	۰٫۴	HCl	۰٫۵	۳	۰٫۰۹۷
۸	HNO _۳	۰٫۱	۳۰۰	۰٫۴	H _۲ SO _۴	۱	۶	۰٫۳۷۵
۹	HNO _۳	۰٫۱	۳۰۰	۰٫۴	HNO _۳	۱٫۵	۱۶	۰٫۴۹۷
۱۰	H _۲ SO _۴	۰٫۰۰۰۱	۱۵۰	۰٫۴	HCl	۱	۱۶	۰٫۹۸۱
۱۱	H _۲ SO _۴	۰٫۰۰۰۱	۱۵۰	۰٫۴	H _۲ SO _۴	۱٫۵	۳	۰٫۷۲۳
۱۲	H _۲ SO _۴	۰٫۰۰۰۱	۱۵۰	۰٫۴	HNO _۳	۰٫۵	۶	۲۲٫۰۷۳
۱۳	H _۲ SO _۴	۰٫۰۱	۳۰۰	۰٫۱	HCl	۱	۱۶	۰٫۱۳۹
۱۴	H _۲ SO _۴	۰٫۰۱	۳۰۰	۰٫۱	H _۲ SO _۴	۱٫۵	۳	۰٫۱۴۲
۱۵	H _۲ SO _۴	۰٫۰۱	۳۰۰	۰٫۱	HNO _۳	۰٫۵	۶	۰٫۱۱۹
۱۶	H _۲ SO _۴	۰٫۱	۵۰	۰٫۲	HCl	۱	۱۶	۰٫۲۳۸
۱۷	H _۲ SO _۴	۰٫۱	۵۰	۰٫۲	H _۲ SO _۴	۱٫۵	۳	۰٫۷۱۲
۱۸	H _۲ SO _۴	۰٫۱	۵۰	۰٫۲	HNO _۳	۰٫۵	۶	۷۲٫۱۲۰
۱۹	HCl	۰٫۰۰۰۱	۳۰۰	۰٫۲	HCl	۱٫۵	۶	۰٫۳۳۶
۲۰	HCl	۰٫۰۰۰۱	۳۰۰	۰٫۲	H _۲ SO _۴	۰٫۵	۱۶	۱۱٫۷۳۳
۲۱	HCl	۰٫۰۰۰۱	۳۰۰	۰٫۲	HNO _۳	۱	۳	۶۶٫۸۶
۲۲	HCl	۰٫۰۱	۵۰	۰٫۴	HCl	۱٫۵	۶	۱٫۲۶
۲۳	HCl	۰٫۰۱	۵۰	۰٫۴	H _۲ SO _۴	۰٫۵	۱۶	۶۴٫۹۹
۲۴	HCl	۰٫۰۱	۵۰	۰٫۴	HNO _۳	۱	۳	۷٫۲۸
۲۵	HCl	۰٫۱	۱۵۰	۰٫۱	HCl	۱٫۵	۶	۰٫۳۵۳
۲۶	HCl	۰٫۱	۱۵۰	۰٫۱	H _۲ SO _۴	۰٫۵	۱۶	۲۷٫۰۴
۲۷	HCl	۰٫۱	۱۵۰	۰٫۱	HNO _۳	۱	۳	۰٫۳۷۱

$$\frac{dC_d^*}{dt} = k_e C_a^{*n_e} \quad (۴)$$

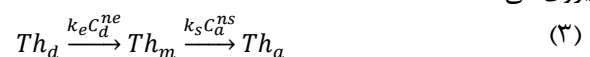
$$\frac{dC_m^*}{dt} = k_e C_a^{*n_e} - k_s C_m^{*n_s} \quad (۵)$$

$$\frac{dC_a^*}{dt} = k_s C_a^{*n_s} \quad (۶)$$

در معادله‌های بالا C_d^* ، C_m^* و C_a^* غلظت لحظه‌ای بدون بعد توریم (IV) در فازهای به ترتیب، دهنده، غشا و پذیرنده هستند که مطابق با رابطه‌های ۷ تا ۹ تعریف می‌شوند.

$$C_d^* = \frac{C_d \cdot V_d}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (۷)$$

برای توصیف رفتار انتقالی توریم، یک مدل سینتیکی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. برای بنانه‌اندن چنین مدلی، فرض شد که انتقال یون‌های توریم (IV) از میان غشای مایع، از قوانین سینتیکی مربوط به یک واکنش متوالی برگشت‌ناپذیر پیروی می‌کند [۲۴-۳۰].



که در آن k_e و k_s ثابت سرعت به ترتیب، استخراج و استخراج معکوس؛ n_e و n_s درجه‌ی واکنش، به ترتیب، استخراج و استخراج معکوس؛ و شاخص‌های d ، m ، a و نشان‌دهنده‌ی فازهای به ترتیب، دهنده، غشا و پذیرنده است. سرعت انتقال یون‌های توریم (IV) می‌تواند براساس معادله‌های دیفرانسیلی بیان شود.

$$\frac{dC_m^*}{dt} = \frac{k_e}{k_s - k_e} [-k_e \exp(-k_e t) + k_s \exp(-k_s t)] \quad (16)$$

$$\frac{dC_a^*}{dt} = \frac{k_e k_s}{k_s - k_e} [\exp(-k_e t) - \exp(-k_s t)] \quad (17)$$

با جای‌گذاری مقدار t_{max} از معادله‌ی ۱۳ در معادله‌های ۱۵ تا ۱۷، شارهای بیشینه به دست می‌آید

$$\frac{dC_d^*}{dt}_{max} = -k_e \left(\frac{k_e}{k_s}\right)^{\frac{k_e}{k_s - k_e}} = J_{d,max} \quad (18)$$

$$\frac{dC_m^*}{dt}_{max} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{dC_a^*}{dt}_{max} = k_s \left(\frac{k_e}{k_s}\right)^{\frac{k_s}{k_s - k_e}} = J_{a,max} \quad (20)$$

ملاحظه می‌شود که در $t = t_{max}$ شار بیشینه‌ی ورودی ($J_{d,max}$) و خروجی ($J_{a,max}$) مساوی و دارای علامت‌های مخالف‌اند.

$$J_{d,max} = -J_{a,max} \quad (21)$$

۳- یافته‌ها و تحلیل

۳-۱- شرایط بهینه‌ی انتقال توریم (IV)

برای تعیین شرایط بهینه‌ی انتقال توریم (IV) از طریق غشای مایع، مطابق طرح تاگوچی (جدول ۱)، تعداد ۲۷ آزمایش انجام شد. سپس برای نتیجه‌گیری علمی و مطمئن، نتایج آزمایش‌ها مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. برای بررسی درجه‌ی اهمیت و سهم پارامترهای مختلف در فرایند انتقال توریم، تحلیل واریانس انجام شد. جدول ۲ نتایج حاصل از تحلیل واریانس داده‌های این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. هم‌چنین درجه‌ی اهمیت عوامل مختلف در فرایند انتقال توریم (IV) به صورت جداگانه در شکل ۲ نشان داده شده است.

$$C_m^* = \frac{C_m \cdot V_m}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (8)$$

$$C_a^* = \frac{C_a \cdot V_a}{C_{d,in} \cdot V_d} \quad (9)$$

در معادله‌های بالا، $C_{d,in}$ غلظت اولیه‌ی توریم در فاز دهنده، و V_m ، V_d و V_a حجم‌های فازهای به ترتیب، دهنده، غشا و پذیرنده است.

با در نظر گرفتن درجه‌ی واکنش ۱ برای واکنش‌های استخراج و استخراج معکوس، از حل معادله‌های دیفرانسیلی ۴ تا ۶ داریم

$$C_d^* = \exp(-k_e t) \quad (10)$$

$$C_m^* = \frac{k_e}{k_s - k_e} [\exp(-k_e t) - \exp(-k_s t)] \quad (11)$$

$$C_a^* = 1 - \frac{1}{k_s - k_e} [k_s \exp(-k_e t) - k_e \exp(-k_s t)] \quad (12)$$

این معادله‌ها که برای توصیف رفتار سینتیکی غشای مایع توده‌ای به کار می‌روند، نشان می‌دهند که وابستگی زمانی C_d^* تک‌نمایی است، در حالی که تغییرات زمانی C_m^* و C_a^* هر دو دو-نمایی است.

طبق معادله‌ی ۱۱، C_m^* ابتدا افزایش و پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه کاهش می‌یابد. از معادله‌ی ۱۱ در نقطه‌ی بیشینه به ازای $dC_m^*/dt = 0$ داریم:

$$t_{max} = \frac{1}{k_e - k_s} \ln\left(\frac{k_e}{k_s}\right) \quad (13)$$

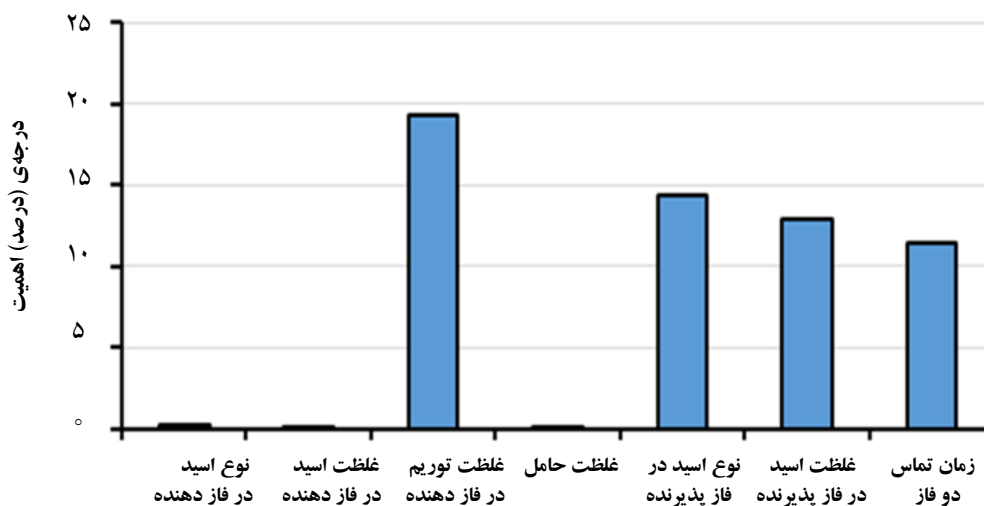
$$C_{m,max}^* = \left(\frac{k_e}{k_s}\right)^{k_s/(k_s - k_e)} \quad (14)$$

برای به دست آوردن معادله‌های شار، از معادله‌های ۱۰ تا ۱۲، مشتق مرتبه‌ی اول می‌گیریم

$$\frac{dC_d^*}{dt} = -k_e \exp(-k_e t) \quad (15)$$

جدول (۲) تحلیل واریانس (ANOVA) برای انتقال توریم

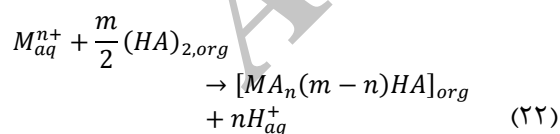
شماره	عوامل	درجه‌ی آزادی (DF)	مجموع مربعات (S)	واریانس (V)	نسبت واریانس (F)	درجه‌ی اهمیت (P)
۱	نوع اسید	۲	۳۴٫۸	۱۷٫۴	۰٫۰۴	۰٫۲۸
۲	غلظت اسید در فاز دهنده	۲	۱۹٫۸	۹٫۹	۰٫۰۲	۰٫۱۶
۳	غلظت توریم در فاز دهنده	۲	۲۳۷۵٫۹	۱۱۸۸	۲٫۷۸	۱۹٫۲۵
۴	غلظت حامل در غشا	۲	۲۰٫۹	۱۰٫۵	۰٫۰۲	۰٫۱۷
۵	نوع اسید در فاز پذیرنده	۲	۱۷۶۵٫۶	۸۸۲٫۸	۲٫۰۷	۱۴٫۳۰
۶	غلظت اسید در فاز پذیرنده	۲	۱۵۹۰٫۷	۷۹۵٫۳	۱٫۸۶	۱۲٫۸۹
۷	زمان تماس دو فاز	۲	۱۴۱۱٫۹	۷۰۶	۱٫۶۵	۱۱٫۴۴
خطا		۱۲	۵۱۲۲٫۱	۴۲۶٫۸		۴٫۱۵
مجموع		۲۶	۱۲۳۴۱٫۸			



شکل (۲) درجه‌ی اهمیت عوامل مختلف در فرایند انتقال توریم.

ی پارامترهای انتقال توریم، شامل استخراج توریم از محیط هیدروکلریک اسید ۰/۰۰۰۱ مولار حاوی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر توریم، به وسیله‌ی غشای مایع حاوی حامل D₂EHPA با غلظت ۰/۲ مول بر لیتر در رقیق‌ساز کروزن، و انتقال آن به محیط سولفوریک اسید ۱/۵ مولار است. با توجه به این‌که هیچ ترکیب آزمایشی حاوی تمامی عوامل و سطوح بهینه‌ی انتخاب شده نبود، یک آزمایش تأییدی با این عوامل و سطوح بهینه انجام شد. نتایج این آزمایش در جدول ۳ آورده شده است.

شکل ۳ الف، افزایش درصد انتقال توریم با کاهش غلظت اسید در فاز دهنده را نشان می‌دهد. این موضوع به دلیل ماهیت کاتیونی واکنش استخراج توریم در این محدوده از غلظت اسید است. سازوکار کلی استخراج توریم به وسیله‌ی حلال‌های آلی فسفردار در این محدوده را می‌توان با معادله‌ی کلی زیر مورد ملاحظه قرار داد،



همان‌طور که از جدول ۲ و شکل ۲ مشاهده می‌شود، بر اساس مقدار F، متغیرهای غلظت توریم در فاز دهنده، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده، و زمان تماس فازها، دارای بیش‌ترین تأثیر بر روی فرایند انتقال توریم (IV) و معنی‌دار هستند. براساس داده‌های جدول ۲، بعد از غلظت توریم در فاز دهنده، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر فرایند انتقال توریم (IV) هستند. بنابراین در انتقال توریم از طریق غشای مایع توده‌ای دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید در کروزن، انتخاب نوع و غلظت مناسب اسید در فاز پذیرنده از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است چراکه حامل، یک لیگاند اسیدی است. بنابراین، حفظ شیب غلظت یون هیدروژن در دو سوی غشا ضروری است.

در روش طراحی آزمایش تاگوچی از نسبت هشدار به اغتشاش (S/N) برای تعیین میزان انحراف خصوصیت کیفی مورد نظر از مقدار مطلوب و هم‌چنین تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده می‌شود. شکل ۳ مقدار میانگین نسبت هشدار به اغتشاش را برای مقادیر مختلف درصد انتقال توریم نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود ترکیب بهینه-

جدول (۳) نتایج آزمایش تأییدی

شماره‌ی آزمایش	نوع اسید در فاز دهنده	غلظت اسید در فاز دهنده (M)	غلظت توریم در فاز دهنده (ppm)	غلظت حامل (M)	نوع اسید در فاز پذیرنده	غلظت اسید در فاز پذیرنده (M)	زمان تماس (ساعت)	درصد انتقال
۱	HCl	۰/۰۰۰۱	۵۰	۰/۲	H ₂ SO ₄	۱/۵	۱۶	۸۵/۶

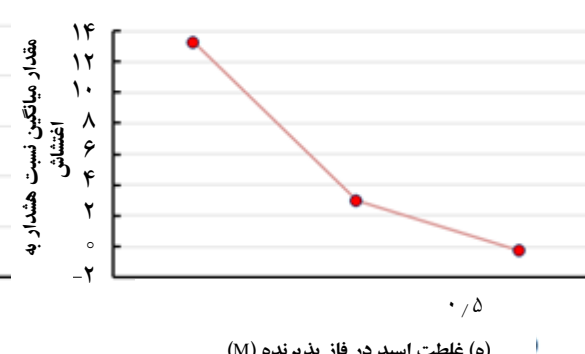
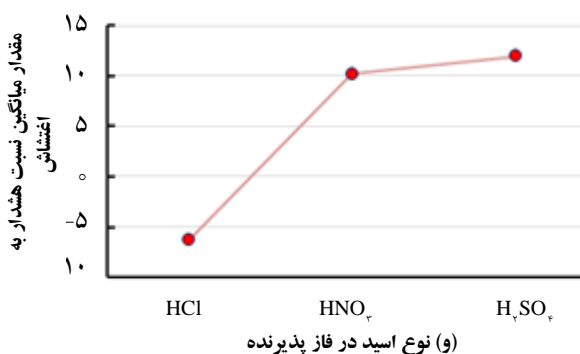
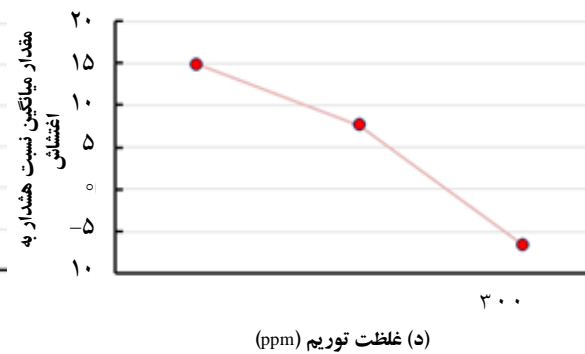
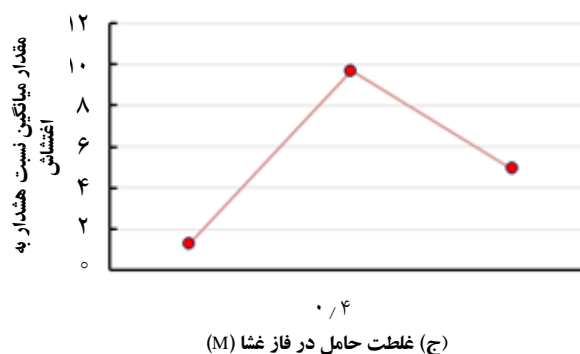
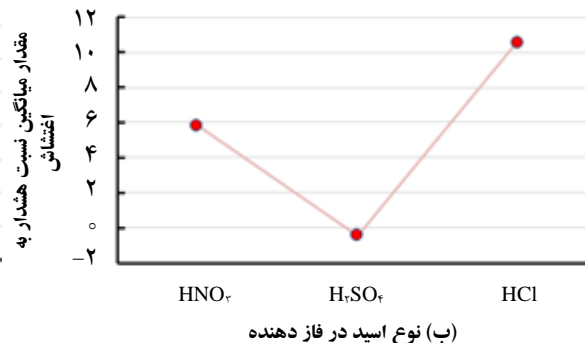
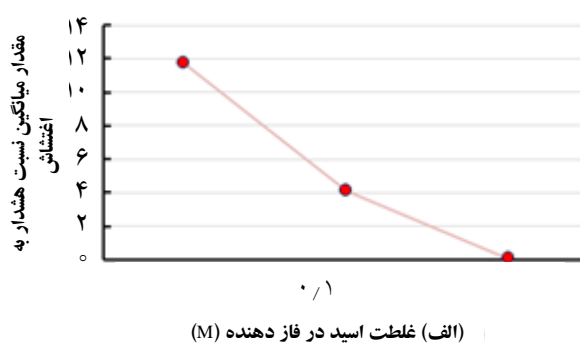
شود، ترتیب قدرت کمپلکس‌دهندگی توریم با آنیون‌های سولفات، نیترات و کلرید به صورت زیر است،
سولفات < نیترات < کلرید

بنابراین با توجه به این که قدرت کمپلکس‌دهندگی توریم با آنیون‌های سولفات نسبت به دو آنیون دیگر بسیار بزرگ‌تر است، از این رو استخراج توریم از محیط‌های آبی سولفاتی کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. ضمناً با توجه به ضعیف‌تر بودن کمپلکس‌های توریم با آنیون کلرید، بازده استخراج از محیط‌های کلریدی بیش‌تر از دو محیط دیگر است.

شکل ۳ د به وضوح نشان می‌دهد که انتقال توریم با افزایش خیلی زیاد غلظت اولیه‌ی توریم در فاز دهنده، کاهش می‌یابد. از مهم‌ترین دلایل این موضوع می‌توان به ظرفیت ناکافی حامل در غلظت‌های بالاتر استخراج‌شونده (توریم) اشاره کرد [۳۲].

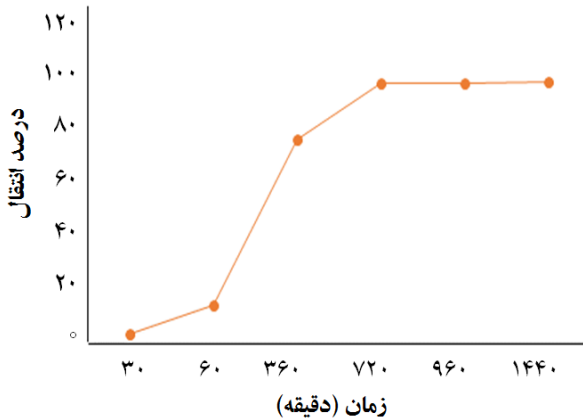
از معادله‌ی ۲۲ دیده می‌شود که با افزایش قدرت اسیدی فاز دهنده (یعنی افزایش غلظت H^+)، تعادل، طبق اصل لوشاتلیه به سمت چپ یعنی در جهت کاهش استخراج توریم پیش می‌رود. اما نکته‌ی قابل توجه در شکل ۳ الف این است که درصد انتقال توریم در غلظت‌های پایین اسید، افزایش بسیار قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. بنابراین، این موضوع اهمیت زیاد پایین بودن قدرت اسیدی محیط در استخراج توریم را نشان می‌دهد.

شکل ۳ ب نشان می‌دهد که میزان انتقال توریم از محیط کلریدی به میزان قابل ملاحظه‌ای بیش‌تر از محیط‌های نیتراتی و سولفاتی است. در این ارتباط زبروسکی [۳۱] و همکاران ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های توریم با آنیون‌های مختلف را به دست آوردند (جدول ۴). همان‌طور که از جدول ۴ دیده می‌-



شکل (۳) نمودار S/N برای درصد انتقال توریم.

آهنگ متوسط انجام می‌شود به طوری که فرایند در این بازه‌ی زمانی تنها به ۲۰٪ انتقال می‌انجامد. بالاخره این‌که در ورای ۷۲۰ دقیقه آهنگ انتقال توریم ثابت است. برای اطمینان بیش‌تر از حصول تعادل، آزمایش‌های انتقال در مدت زمان ۹۶۰ دقیقه انجام شدند.



شکل (۴) سینتیک انتقال توریم از طریق غشای مایع. (دما: ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد؛ غلظت غشا ۰٫۲ مول بر لیتر؛ غلظت اولیه‌ی توریم در فاز دهنده (محیط هیدروکلریک اسید ۰٫۰۰۱ مولار) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ فاز پذیرنده سولفوریک اسید ۱٫۵ مولار).

برای تعیین ثابت‌های سرعت و درجه‌ی واکنش، تابع هدف زیر تعریف و کمینه‌ی آن تعیین شد.

$$O.F = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,d,e}^* - C_{i,d,calc}^*)^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,a,e}^* - C_{i,a,calc}^*)^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,m,e}^* - C_{i,m,calc}^*)^2}{n} \quad (23)$$

که در آن C_a^* ، C_m^* و C_d^* غلظت لحظه‌ای بدون بعد توریم (IV) تعریف شده در معادله‌های ۸ تا ۱۰، n تعداد داده‌های آزمایشگاهی، و $C_{i,d}$ آمین غلظت در فاز دهنده است. تغییرات غلظت بهنجار شده‌ی توریم در فازهای دهنده، غشا، و پذیرنده در شکل ۵ نشان داده شده است.

برای بهینه‌سازی تابع هدف (معادله‌ی ۲۳)، درجه‌ی واکنش برابر ۱ و یا ۲ در نظر گرفته شده و ثابت‌های سرعت با استفاده از تابع `fminsearch` نرم‌افزار Matlab بهینه شد. ثابت‌های سرعت، درجه‌ی واکنش و مقدار تابع هدف (درصد انتقال یون‌های توریم (IV)) در جدول ۵ درج شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود تابع هدف در حالتی که درجه‌ی واکنش استخراج و استخراج معکوس برابر

جدول ۴. ثابت‌های تعادل تشکیل کمپلکس‌های توریم [۳۱]

آنیون	کمپلکس تشکیل شده	محلول	ثابت تعادل تشکیل قدرت یونی کمپلکس
NO_3^-	$\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	۵٫۹۷	۲٫۸۳
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_3^{+}$		۱٫۴۱
	ThCl_2^{2+}		۱٫۳
Cl^-	ThCl_2^{2+}	۵	۰٫۱۲۵
	ThCl_3^{+}		۰٫۳۷
	ThCl_4		۰٫۱۴
SO_4^{2-}	ThSO_4^{2+}	۲	۱۵۹
	$\text{Th}(\text{HSO}_4)_2$		۲۸۵۰

از شکل ۳ ج می‌توان دید که انتقال توریم، با افزایش غلظت حامل تا ۰٫۲ مول بر لیتر، افزایش و در ورای آن کاهش می‌یابد. این کاهش به احتمال زیاد به دلیل افزایش گران‌روی فاز غشا در نتیجه‌ی افزایش غلظت حامل و کاهش ضریب نفوذ کمپلکس $\text{Th}(\text{IV})\text{-D}_2\text{EHPA}$ در این فاز است. در غلظت‌های پایین‌تر حامل، سطح مشترک غشا- فاز دهنده هنوز توسط حامل اشباع نشده است [۳۱]. از این رو، میزان انتقال با افزایش غلظت حامل افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر حامل، سطح مشترک غشا- فاز دهنده با حامل اشباع می‌شود. از این رو، غلظت ۰٫۲ مول بر لیتر حامل در کروزن به عنوان غلظت بهینه برای ادامه‌ی آزمایش‌ها انتخاب شد.

شکل ۳ و نشان می‌دهد که میزان انتقال توریم، هنگامی که از محلول سولفوریک اسید به عنوان فاز پذیرنده استفاده می‌شود، بیش‌تر از دیگر اسیدها است که این، با ترتیب قدرت کمپلکس‌دهندگی توریم با آنیون‌های سولفات، نترات و کلرید (جدول ۴) کاملاً هم‌سو است [۳۱].

۲-۳- سینتیک انتقال توریم

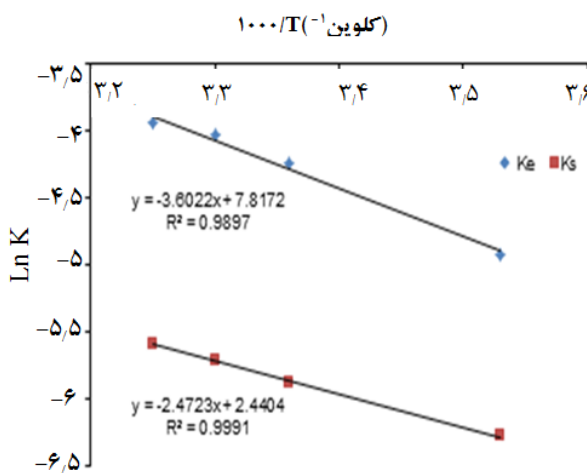
شکل ۴ درصد انتقال توریم را به صورت تابعی از زمان ترسیم می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود غشای مایع دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید در کروزن در دقایق نخست (بازه‌ی زمانی ۳۰ تا ۶۰ دقیقه) سینتیک انتقال نسبتاً کندی را به دلیل کند بودن فرایند استخراج معکوس یون‌های توریم از غشا ارائه می‌دهد به طوری که تنها ۱۰٪ انتقال در این بازه‌ی زمانی صورت می‌گیرد؛ اما در بازه‌ی زمانی ۶۰ تا ۳۶۰ دقیقه فرایند انتقال از سینتیک بسیار سریعی برخوردار است به طوری که ۶۰٪ انتقال در این بازه‌ی زمانی به انجام می‌رسد؛ در گستره‌ی زمانی از ۳۶۰ دقیقه تا ۷۲۰ دقیقه انتقال توریم با

کروزن در گستره‌ی دمایی ۲۸۳ تا ۳۰۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۶ درج شده است. همان طور که مشاهده می‌شود پارامترهای سینتیکی - ثابت سرعت واکنش استخراج، k_e ، ثابت سرعت واکنش استخراج معکوس، k_s ، شار بیشینه، J_{max} با دما افزایش می‌یابد. داده‌های تجربی از معادله‌ی آرنیوس $k = Ae^{-E/RT}$ که در آن R ثابت گازها، و T دمای مطلق است، پیروی می‌کنند.

جدول (۶) پارامترهای سینتیکی انتقال توریم (IV) در دماهای مختلف

دما (K)	k_e (min^{-1})	k_s (min^{-1})	J_{max} (min^{-1})	t_{max} (min)
۲۸۳	۰٫۰۰۷۳	۰٫۰۰۱۸۷	۰٫۰۰۱۲۰	۲۵۰٫۱۸
۲۹۸	۰٫۰۱۴۳	۰٫۰۰۲۸	۰٫۰۰۱۸۸	۱۴۱٫۷۹
۳۰۳	۰٫۰۱۷۷	۰٫۰۰۳۲۸	۰٫۰۰۲۲۴	۱۱۶٫۹۰
۳۰۸	۰٫۰۱۹۴	۰٫۰۰۳۷۵	۰٫۰۰۲۵۳	۱۰۵٫۰۲

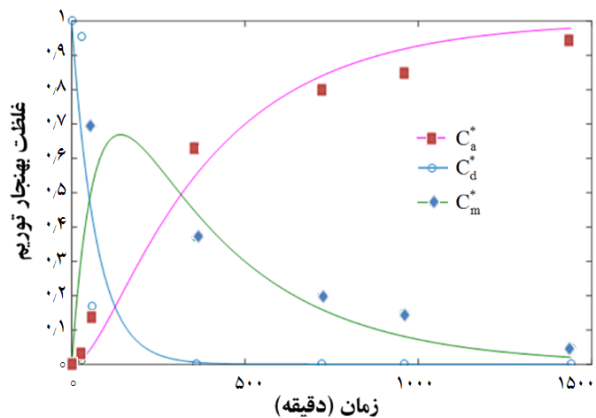
منحنی تغییرات مقادیر محاسبه شده‌ی $\ln k$ برحسب عکس درجه حرارت خط راستی را به دست داد (شکل ۶) که از روی ضریب زاویه‌ی آن انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های استخراج و استخراج معکوس به ترتیب، برابر با ۲۹٫۹۴ و ۲۰٫۵۵ کیلوژول بر مول به دست آمد.



شکل (۶) اثر دما بر انتقال توریم (IV) از محیط کلریدی به وسیله‌ی غشای مایع توده‌ای. (غلظت غشا ۰٫۲ مول بر لیتر؛ غلظت توریم در فاز دهنده (محیط هیدروکلریک اسید ۰٫۰۰۰۱ مولار) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ فاز پذیرنده سولفوریک اسید ۱٫۵ مولار، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه).

عموماً، هنگامی که انرژی فعال‌سازی یک فرایند بزرگ‌تر از ۴۲ کیلوژول بر مول باشد، فرایند با واکنش شیمیایی کنترل

یک است کم‌ترین مقدار را دارد. در این حالت ثابت سرعت استخراج 0.143 min^{-1} و ثابت سرعت استخراج معکوس (عریان‌سازی) 0.028 min^{-1} به دست آمد.



شکل (۵) تغییرات غلظت بهنجار شده‌ی توریم در فازهای دهنده (C_d^*)، غشا (C_a^*) و پذیرنده (C_m^*). (دما: ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد؛ غلظت غشا ۰٫۲ مول بر لیتر؛ غلظت اولیه‌ی توریم در فاز دهنده (محیط هیدروکلریک اسید ۰٫۰۰۰۱ مولار) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ فاز پذیرنده سولفوریک اسید ۱٫۵ مولار).

جدول (۵) ثابت‌های سرعت و درجه‌ی واکنش معادله‌ی سینتیکی

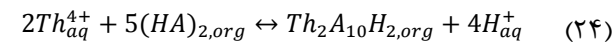
پیشنهادی برای انتقال توریم				
حالت درجه‌ی واکنش	درجه‌ی واکنش	ثابت سرعت استخراج	ثابت سرعت استخراج معکوس	مقدار استخراج تابع هدف
۱	۱	۰٫۰۱۴۳	۰٫۰۰۲۸	۰٫۰۱۶۴
۲	۱	۰٫۰۱۳۹	۰٫۰۰۷۲	۰٫۰۱۶۵
۳	۲	۰٫۰۲۰۰	۰٫۰۰۳۲	۰٫۰۲۱۹
۴	۲	۰٫۰۲۰۱	۰٫۰۱۰۱	۰٫۰۲۲۰

در انتقال یون فلزی از طریق غشای مایع توده‌ای، فرایند کنترل‌کننده‌ی سینتیک واکنش‌های استخراج و استخراج معکوس معمولاً از روی اثرات دما و سرعت هم‌زدن تعیین می‌شود. هنگامی که واکنش‌های استخراج به وسیله‌ی فرایند نفوذ کنترل می‌شود، میزان استخراج با افزایش سرعت هم‌زدن افزایش می‌یابد در حالی که هیچ اثر کنترل شده به وسیله‌ی واکنش شیمیایی وجود ندارد [۳۳]. در واکنش‌های کنترل شده به وسیله‌ی نفوذ، انرژی فعال‌سازی معمولاً از ۲۰٫۹ کیلوژول بر مول فراتر نمی‌رود [۳۴].

اثر دما روی میزان انتقال توریم (IV) از محیط کلریدی از طریق غشای مایع دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید در

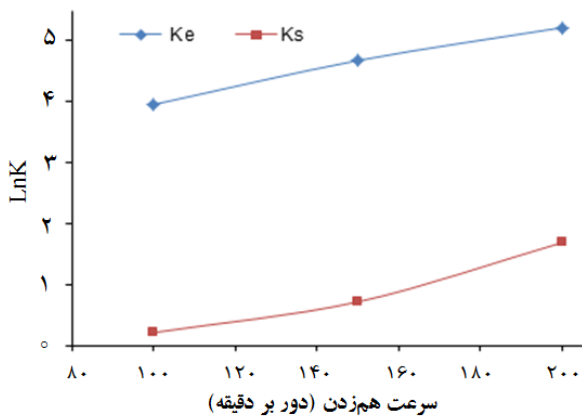
می‌شود و اگر کوچک‌تر از ۲۰/۹ کیلوژول بر مول باشد، نفوذ مرحله‌ی محدود کننده‌ی سرعت است و زمانی که انرژی فعال- سازی در گستره‌ی ۲۰/۹ تا ۴۲ کیلوژول بر مول باشد، سرعت فرایند هم با واکنش شیمیایی و هم نفوذ تعیین می‌شود [۳۵]. انرژی‌های به دست آمده برای سیستم حاضر، نشان دهنده‌ی آن است که در فرایند انتقال یون‌های توریم (IV) از میان غشا، سرعت فرایند استخراج یون‌های توریم (IV) به وسیله‌ی روند مختلط (سینتیکی و نفوذ) و سرعت فرایند استخراج معکوس به وسیله‌ی فرایند نفوذ کنترل می‌شود.

از طرف دیگر، اثر سرعت هم‌زدن روی میزان انتقال توریم (IV) از محیط کلریدی از طریق غشای مایع دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید در کروزن در سرعت‌های مختلف هم-زدن ۱۰۰ تا ۲۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. باید توجه داشت که، به دلیل عدم پایداری هیدرودینامیکی و اغتشاش در سطح مشترک، هیچ‌گونه آزمایش سینتیکی نمی-تواند در سرعت‌های هم‌زدن بزرگ‌تر از ۲۵۰ دور بر دقیقه انجام شود. از این رو، در این مطالعه به منظور حفظ شرایط هیدرودینامیکی یکسان، تمامی آزمایش‌های سینتیکی در سرعت هم‌زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام شدند. نتایج به دست آمده (شکل ۷ و جدول ۷) حاکی از افزایش پیوسته‌ی میزان استخراج معکوس توریم (IV) و شار بیشینه، J_{max} ، با افزایش سرعت هم‌زدن است اما میزان استخراج نسبت به استخراج معکوس با شیب کم‌تری افزایش می‌یابد و در ورای سرعت هم-زدن ۱۵۰ دور بر دقیقه تقریباً ثابت می‌ماند. در مطالعه‌ی حاضر استخراج و استخراج معکوس توریم (IV) در سیستم مورد بررسی، در سرعت هم‌زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه به انجام رسید که حاکی از هم‌سویی کامل با سازوکارهای تعیین شده بر اساس تأثیر دما و انرژی فعال‌سازی است [۳۵].



جدول (۷) پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های توریم (IV) در سرعت‌های مختلف هم‌زدن فازها

سرعت هم-زدن (rpm)	k_e (min^{-1})	k_s (min^{-1})	J_{max} (min^{-1})	t_{max} (min)
۱۰۰	۰/۰۱۰۸	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۳۲	۳۲۵/۷۸
۱۵۰	۰/۰۱۲۸	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۹۴	۲۰۴/۱
۲۰۰	۰/۰۱۴۳	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۱۸۸	۱۴۱/۷۹



شکل (۷) رابطه بین میزان استخراج و استخراج معکوس توریم (IV) و سرعت هم‌زدن. (دما: ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد؛ غلظت غشا ۰/۲ مول بر لیتر؛ غلظت توریم در فاز دهنده (محیط هیدروکلریک اسید ۰/۰۰۰۱ مولار) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ فاز پذیرنده سولفوریک اسید ۱/۵ مولار؛ زمان: ۹۶۰ دقیقه).

که در آن A نشان دهنده‌ی آنیون $(C_8H_{17}O)_2PO_2^-$ ، $(HA)_2$ معرف D_2EHPA به شکل دی‌مر، و شاخص‌های org و aq نشان دهنده‌ی فازهای به ترتیب، آلی و آبی است.

سازوکار انتقال توریم ۴-۳

یک استخراج‌کننده‌ی اسیدی و در رقیق‌سازهای غیرقطبی به صورت دی‌مر است [۳۶]. فرایند انتقال از میان غشای مایع شامل تبادل گونه‌های یونی بین دو فاز از طریق فاز غشا است. فرایندهای غشایی مایع، مراحل استخراج و استخراج معکوس را در یک تک مرحله ترکیب می‌کنند. در سطح مشترک غشا- فاز دهنده، استخراج‌کننده (D_2EHPA) به شکل دی‌مر با کاتیون $Th(IV)$ از طریق تبادل پروتون واکنش می‌دهد (معادله‌ی ۲۳). کمپلکس تشکیل شده، در غشا پخش شده و در سطح مشترک غشا- فاز پذیرنده واکنش می‌دهد (به وسیله‌ی عامل عریان‌ساز تجزیه می‌شود). از این رو $Th(IV)$ از

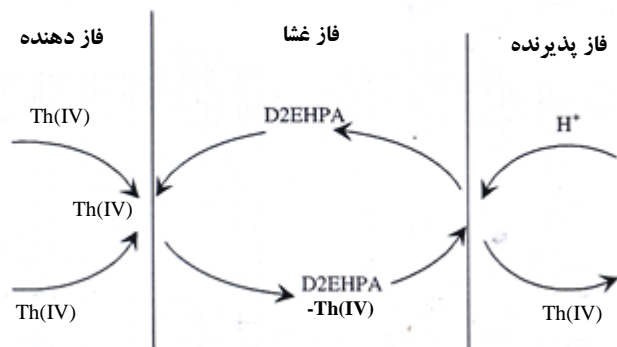
حاوی حامل D₂EHPA با غلظت ۰/۲ مول بر لیتر در رقیق کننده‌ی کروزن، و انتقال آن به محیط سولفوریک اسید ۱/۵ مولار به دست داد.

بررسی‌های سینتیکی سیستم مورد مطالعه نشان داد که واکنش‌های استخراج و استخراج معکوس کنترل کننده‌ی انتقال توریم (IV) از محیط کلریدی از طریق غشای مایع دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید در کروزن به ترتیب، به وسیله‌ی روند مختلط (سینتیکی و نفوذ) و عمدتاً نفوذ کنترل می‌شوند. هم‌چنین بررسی اثر دور هم‌زدن فازها بر فرایند انتقال توریم، کنترل شدن انتقال توریم (IV) با روند مختلط (سینتیکی و نفوذ) و عمدتاً نفوذ به ترتیب، در سطوح مشترک فاز دهنده- غشا و غشا- فاز پذیرنده را تأیید نمود.

مرجع‌ها

- [1] M. Fujita, Y. Ide, D. Sato, P. S. Kench, Y. Kuwahara, H. Yokoki (2014) "Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu", *Chemosphere*, 95, 628-634.
- [2] T. S. Anirudhan, S. Rijith, A. R. Tharun (2010) "Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368, 13-22.
- [3] S. S. Ahluwalia, D. Goyal (2007) "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater", *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- [4] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat (2007) "The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations", *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 434-441.
- [5] S. Loeb, S. Sourirajan (1962) "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane", *Advances in Chemistry Series*, 38, 117.
- [6] R. D. Noble, S. A. Stern (1995) *Membrane separations technology: principles and applications*, Elsevier [2].
- [7] Shipra (2009) "Selective Transport of Ag(I) Ion Using Polymer Inclusion Membranes Containing Thiuram Sulphide as a Carrier", M.S. Thesis, School of chemistry and biochemistry, Thapar university, Patiala, 1-7.
- [8] M.B. Gholivand, S.Khorsandipoor (2000) "Selective and efficient uphill transport of Cu(II) through bulk liquid membrane using N-ethyl-2-aminocyclo-pentene-1-dithiocarboxylic acid as carrier", *Journal of Membrane Science*, 180, 115-120.
- [9] Vladimir Kislik, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier Science, Amsterdam (2010).
- [10] G. Muthuraman, T.T. Teng, Cheu Peng Leh, I Norli (2009) "Use of bulk liquid membrane for the removal of chromium(VI) from aqueous acidic solution with tri-n-butyl phosphate as a carrier", *Desalination*, 249, 884-890.
- [11] K. Mubeena, G. Muthuraman (2015) "Recovery of nickel from aqueous solution using bulk liquid membrane", *International Journal of ChemTech Research*, 7(7), 2976-2980.

در سطح مشترک غشا- فاز دهنده کمپلکس $\text{Th}_2\text{A}_{10}\text{H}_2$ (D₂EHPA)-Th(IV) در شکل ۸) در قدرت اسیدی ۰/۰۰۰۱ مول بر لیتر در مطالعه‌ی حاضر تشکیل می‌شود. پس از انتقال یون Th(IV) به فاز پذیرنده، حامل، احیا شده و به سطح مشترک غشا- فاز دهنده بر گشته و فرایند تکرار می‌شود. سازوکار انتقال توریم از فاز دهنده به فاز پذیرنده در سیستم- های غشای مایع، انتقال مخالف جفت شده^۵ نامیده می‌شود. با استفاده از این سازوکار، توریم (IV) و یون H^+ از طریق پخش در جهت مخالف در میان غشا، توسط حامل انتقال می‌یابند (شکل ۸). بنابراین، شرایط مطلوب برای فرایند انتقال از طریق غشای مایع مستلزم یک اختلاف بزرگ در غلظت پروتون در بین دو فاز دهنده و پذیرنده است، که با انتخاب یک غلظت بالا و کافی از اسید در فاز پذیرنده تضمین می‌شود. شیب غلظت پروتون معیار نیروی محرکه‌ی فرایند انتقال یون‌های فلزی است، که انتقال یون‌های Th(IV) در برابر شیب غلظت یون‌های Th(IV) را حتی در غلظت‌های بسیار پایین امکان‌پذیر می‌سازد.



شکل ۸) نمایش طرح وار سازوکار انتقال توریم (IV) از فاز دهنده به فاز پذیرنده از طریق غشای مایع.

۴- نتیجه گیری

سازوکار و سینتیک انتقال توریم (IV) از محیط هیدروکلریک اسید به وسیله‌ی غشای مایع دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) - کروزن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثرات نوع و غلظت اسید در فازهای دهنده و پذیرنده، غلظت محلول توریم در فاز دهنده، غلظت حامل در فاز غشا و زمان تماس فازها بر روی فرایند انتقال توریم (IV) از میان غشا مایع توده‌ای با بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش تاگوچی ترکیب بهینه‌ی پارامترهای انتقال توریم، را شامل استخراج توریم از محیط هیدروکلریک اسید ۰/۰۰۰۱ مولار حاوی ۵۰ میلی گرم بر لیتر توریم، به وسیله‌ی غشای مایع

⁵ Coupled- counter transport

- [26] D. He, M. Ma, Z. Zhao (2000) "Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers", *Journal of Membrane Science*, 169(1), 53–59.
- [27] W. Zhang, J. Liu, Z. Ren, S. Wang, C. Du, J. Ma (2009) "Kinetic study of chromium(VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier", *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 83–89.
- [28] A. Yilmaz, A. Kaya, H.K. Alpoguz, M. Ersoz, M. Yilmaz (2008) "Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix[4]arene dioxaetyl-amide derivative", *Separation and Purification Technology*, 59 (1), 1–8.
- [29] A. Ö. Saf, S. Alpaydin, A. Sirit (2006) "Transport kinetics of chromium(VI) ions through a bulk liquid membrane containing p-tert-butyl calix[4]arene 3-morpholino propyl diamide derivative", *Journal of Membrane Science*, 283(1–2), 448–455.
- [30] H. Gubbuk, O. Gungor, H. Korkmaz Alpoguz, M. Ersoz, M. Yilmaz (2010) "Kinetic study of mercury (II) transport through a liquid membrane containing calix[4]arene nitrile derivatives as a carrier in chloroform", *Desalination* 261, 157–161.
- [31] E. L. Zebroski, H.W. Alter, F.K. Heumann (1951) "Thorium Complexes with Chloride, Fluoride, Nitrate, Phosphate and Sulfate", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5646-5650.
- [32] B. Gupta, P. Malik, A. Deep (2002) "Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 252, 451-456.
- [33] P. D. Blundy (1958) "The determination of chromium by a solvent-extraction method", *Analyst*, 83, 555-558.
- [34] P.R. Danesi, R. Chirizia (1980) "The kinetics of metal solvent extraction", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 10, 1–126.
- [35] Lazarova, L. Boyadzhiev (1993) "Kinetic aspects of copper(II) transport across liquid membrane containing Lix-860 as a carrier", *J Membr Sci*, 78, 239-245.
- [36] V. G. Maiorov, A. I. Nikolaev, O. P. Adkina, G. B. Mazunina (2006) "Extraction of Thorium with Tributyl Phosphate from Chloride Solutions", *J. Radiochemistry*, 48, 517-520.
- [37] P. R. Danesi, C. Cianetti (1984) "Multistage separation of metal ions with a series of composite supported liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 20(2), 215–226.
- [38] T. Sato (1968) "The Extraction of Thorium from Hydrochloric Acid Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid", *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine, Chemie.*, 296-304.
- [12] Narinder Singh, Doo Ok Jang (2009) "Selective and efficient tripodal receptors for competitive solvent extraction and bulk liquid membrane transport of Hg^{2+} ", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 727–731.
- [13] Mariana Mateescu, Liliana Pacurariu, Gheorghe Nechifor, Irina Fierascu (2013) "Transport of cadmium ions through a bulk liquid membrane with D_2EHPA as carrier", *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 75(2), 67-74.
- [14] Gerardo Leóna, María Amelia Guzmán (2010) "Facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes containing D_2EHPA as carrier. Kinetic study of the influence of some operational variables", *Desalination and Water Treatment*, 13, 267–273.
- [15] R. Davarkhah, F. Khanramaki, M. Asgari, B. Salimi, P. Ashtari, M. Shamsipur (2013) "Kinetic studies on the extraction of uranium(VI) from phosphoric acid medium by bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid", *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 298(1), 125.
- [16] M.R. Yaftian, A.A. Zamani, S. Rostamnia (2006) "Thorium (IV) ion-selective transport through a bulk liquid membrane containing 2-thenoyl-trifluoroacetone as extractant-carrier", *Separation and purification Technology*, 49, 71-75.
- [17] A.K. Dinkar, S.K. Singh, S.C. Tripathi, R. Verma, A.V.R. Reddy (2013) "Carrier Mediated Transport of Thorium from Nitric Acid Medium using 2-Ethyl Hexyl Hydrogen 2-Ethyl Hexyl Phosphonate (PC88A)/N-Dodecane as Carrier", *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 48, 728-735.
- [18] D. Nanda, M. S. Oak, M. Pravin Kumar, B. Maiti, P. K. Dutta (2001) "Facilitated transport of Th(IV) across bulk liquid membrane by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid", *Separation Science and Technology*, 36, 2489-2497.
- [19] A.K. Dinkar, Suman Kumar Singh, S. C. Tripathi, P. M. Gandhi, R. Verma, A. V. R. Reddy (2013) "Carrier facilitated transport of thorium from HCl medium using Cyanex 923 in n-dodecane containing supported liquid membrane", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(1), 707–715
- [20] V. K. Jain, Shibu G. Pillai, Rujul A. Pandya, Yadvendra K. Agrawal, Pranav S. Shrivastav (2005) "Selective Extraction, Preconcentration and Transport Studies of Thorium(IV) Using Octa-Functionalized Calix[4]resorcinarene-Hydroxamic Acid", *Analytical science*, 21, 129-135.
- [21] S. H. Yin, S. W. Li, F. Xie, L-B. Chang and J. H. Peng (2015) "Study on the aqueous solution behavior and extraction mechanism of Nd(III) in the presence of the complexing agent lactic acid with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid", *RSC Advances*, 5, 64550-64556.
- [22] B. Dalai, S.K. Dash, S.K. Singh, N. Swain, B.B. Swain (2012) "Physico-chemical properties of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid with apolar solvents from ultrasonic studies", *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*, 50 (2), 242-253.
- [23] M. Eskandari Nasab, A. Sam, S.A. Milani (2011) "Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, 106 (3–4), 141–147.
- [24] M. Ma, D. He, Q. Wang, Q. Xie (2001) "Kinetics of europium(III) transport through a liquid membrane containing HEH(EHP) in kerosene", *Talanta*, 55(6), 1109-1117.
- [25] D. He, M. Ma (2000) "Kinetics of Cadmium(II) Transport through a Liquid Membrane Containing Tricapryl Amine in Xylene", *Separation Science and Technology*, 35(10), 1573-1585.

Kinetic and mechanism of thorium(IV) transport through a bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene

Samaneh Tavakoli¹, Saeed Alamdar Milani^{2,*}, Amir Saeed Shirani^{1*}, Amir Charkhi²

1. Nuclear Engineering Department, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

2. Material and Nuclear Fuel department, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

ABSTRACT

Kinetics and mechanism of thorium (IV) transport through a bulk liquid membrane containing di(-2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene were investigated. The type and concentration of acid in donor and acceptor phases, initial concentration of thorium in donor phase, carrier concentration, and contact time were studied. The optimum transport of thorium were obtained with 0.0001 M HCl in donor phase, 1.5 M H₂SO₄ in acceptor phase, 0.2 M D₂EHPA in kerosene, 50 mg L⁻¹ of thorium in donor phases, and contact time of order of 960 min. The kinetics of thorium (IV) transport were investigated assuming a consecutive, irreversible extraction and back-extraction reactions. The activation energy values of extraction and back-extraction reactions were calculated to be 29.94 kJ mol⁻¹ and 20.55 kJ mol⁻¹, respectively, which indicates that the extraction process was controlled by the mixed regime (both kinetic and diffusion), and the back-extraction process was mainly controlled by diffusion process.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: December 19, 2016

Received in revised form: April 15, 2017

Accepted: September 7, 2017

Key words:

Thorium (IV) transport

Bulk liquid membrane D₂EHPA

Kinetics, Mechanism

All right reserved.

*Corresponding Author:

salamdar@aeoi.org.ir