

رابطه‌ی استوکیومتری برای استخراج توریم (IV) از محلول‌های اسیدی نیترات به وسیله‌ی سیانکس ۲۷۲

سعید علمدار میلانی*^۱، محمود اسکندری نسب^۲

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲. بخش مهندسی معدن، دانشکده‌ی صنعت و معدن زرنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی: ۷۶۱۶۹۱۴۱۱۱، کرمان - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۱۲/۱۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۳/۳

چکیده: رابطه‌ی استوکیومتری برای استخراج توریم از محلول‌های اسیدی نیترات با سیانکس ۲۷۲ بررسی شد. اثرهای غلظت استخراج‌کننده و غلظت نیتریک اسید مورد مطالعه قرار گرفت. گونه‌های استخراج شده در سه قدرت اسیدی مختلف (پایین، میانی و بالا)، براساس روش تحلیل شیب، به ترتیب $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3\cdot\text{A}\cdot\text{HA}]$ ، $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2\cdot\text{A}\cdot\text{HA}]$ و $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot\text{HA}]$ هستند. یافته‌ها نشان داد که سازوکار استخراج توریم در غلظت‌های بسیار پایین ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، و بسیار بالای ۸ مول بر لیتر، نیتریک اسید حلال‌پوشی است، در حالی که در قدرت‌های اسیدی میانی ۱ مول بر لیتر، از نوع تبادل کاتیونی است. گونه‌های $\text{Th}(\text{IV})$ استخراج شده در تمام محدوده‌های اسیدی، شامل یک مولکول سیانکس ۲۷۲ هستند.

کلیدواژه‌ها: رابطه‌ی استوکیومتری، استخراج توریم، محلول‌های اسیدی نیترات، سیانکس ۲۷۲

Stoichiometric relation for extraction of thorium from acidic nitrate solutions with Cyanex272

S.A. Milani*¹, M. Eskandari Nasab²

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

2. Department of Mining Engineering, Faculty of Zrand, Bahonar University, P.O.Box: 7616914111, Kerman – Iran

Abstract: The stoichiometric relation for the extraction of thorium(IV) from acidic nitrate solutions with Cyanex272 was investigated. The effects of the extractant and nitric acid concentrations were studied. The extracted species at three different acidities (low, middle, and high levels) were found to be $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3\cdot\text{A}\cdot\text{HA}]$, $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2\cdot\text{A}\cdot\text{HA}]$, and $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4\cdot\text{HA}]$, respectively, based on the slope analysis method. The results showed that the extraction of thorium follow solvation mechanism in low, 0.001 M and high, 8 M concentration Nitric acid medium. While, in the middle acid conditions, 1 M, is in the form of cation exchange. The extracted Th(IV) species contain one CYANEX 272 molecule in the all acidic ranges.

Keywords: Stoichiometric relation, Thorium extraction, Acidic nitrate solutions, Cyanex 272

*Email: salamdar@aeoi.org.ir

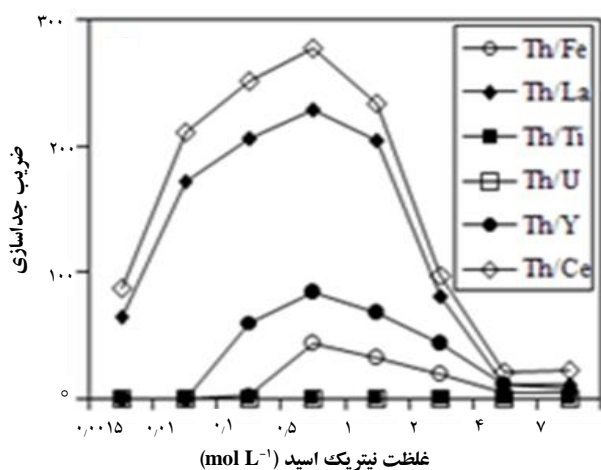
۱. مقدمه

ویژه در قدرت‌های اسیدی میانی و بالا بسیار محدود است. مطالعات اولیه‌ی ما [۱۰] نشان داد که نیتریک اسید ۰/۵ مولار بهترین شرایط برای جداسازی توریم از خاکی‌های نادر با استفاده از سیانکس ۲۷۲ را فراهم می‌آورد (شکل ۱)، که بسیار بیش‌تر از ۰/۰۰۱ مول بر لیتر گزارش شده در بررسی‌های پیشین به عنوان شرایط بهینه برای استخراج توریم است [۶، ۷، ۹]. هدف این مقاله، بررسی استوکیومتری گونه‌های توریم استخراج شده از محلول‌های اسیدی نیترات با لیگاند آلی سیانکس ۲۷۲ است. گونه‌های استخراج شده، با استفاده از روش تحلیل شیب محاسبه شدند.

۲. مواد و روش پژوهش

۱۰۲ مواد شیمیایی

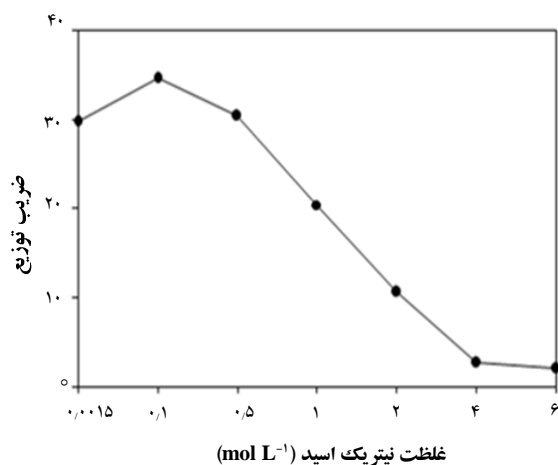
نمک توریم نیترات آبدار ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ساخت شرکت مرک به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی توریم استفاده شد. سیانکس ۲۷۲ ساخت شرکت سایتک کانادا و کروزن (با نقطه‌ی جوش ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه‌ی سلسیوس) ساخت شرکت فلوکا بودند. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.



شکل ۱. اثر غلظت نیتریک اسید بر ضریب جداسازی توریم از دیگر یون‌های فلزی با استفاده از فرایند استخراج با حلال سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروزن (غلظت متوسط یون‌های فلزی: $0.0001 \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت سیانکس ۲۷۲: 0.1 mol L^{-1}) [۱۰].

توریم یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده محسوب می‌شود [۱]. همچنین، از آن در دیگر محصولات و فرایندهایی مانند توری‌های گازی، لوله‌های الکترونیکی، جوش کاری، سرامیک و بوته استفاده شده است [۲، ۳]. استخراج با حلال، پاک‌ترین فن‌آوری را برای جداسازی توریم از سنگ معدن و بازفرآوری سوخت هسته‌ای ارائه می‌دهد [۴، ۵]. برای استفاده شدن در رآکتورهای هسته‌ای مقدار خاکی‌های نادر همراه فلز توریم باید بسیار کم باشد. بنابراین، باید آن را خالص‌سازی کرد. روش متعارف، از تری بوتیل فسفات (TBP) ۴۰٪ (حجمی) در کروزن برای استخراج توریم از محلول‌های ۴ مولار نیتریک اسید استفاده می‌کند. مطالعه‌ی سازوکار استخراج توریم توسط تعدادی از پژوهش‌گران گزارش شده است [۵، ۶، ۷]. ساهو و همکاران [۸] استخراج U(VI) و Th(IV) از محیط نیتراتی توسط سیانکس ۹۲۳ (TRPO) در زایلن را مطالعه و گزارش نمودند که این فلزها به صورت $\text{Th(NO}_3)_2 \cdot 4\text{TPRO}$ و $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TPRO}$ استخراج می‌شوند. گوپتا و همکاران [۵] نیز نشان دادند که در غلظت‌های بالای نیتریک اسید، سیانکس ۹۲۳ می‌تواند با سازوکار حلال‌پوشی توریم را به صورت $\text{Th(NO}_3)_2 \cdot 4\text{TPRO}$ استخراج کند. الهی‌فنی و همکاران [۶] گزارش نمودند که استخراج توریم از محیط نیتریک اسید ۰/۰۰۱ مولار به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌های اسیدی بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) دی‌تیوفسفینیک اسید (سیانکس ۳۰۱) و بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) مونو تیوفسفینیک اسید (سیانکس ۳۰۲) دارای سازوکار تبادل کاتیونی است. آن‌ها کمپلکس قابل استخراج توریم در فاز آبی را $[\text{Th}(\text{OH})_3]^{1+}$ گزارش کردند. همچنین مطالعه‌ی استخراج توریم (IV) از محلول نیتریک اسید با استخراج‌کننده‌ی بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (سیانکس ۲۷۲) در زایلن، توسط کارو و گور [۷] سازوکار تبادل کاتیونی در غلظت‌های پایین نیتریک اسید را تأیید نمود. الدسوکی، الهی‌فنی و داوود تعادل و سازوکار استخراج Th(IV) از محیط‌های نیتراتی به وسیله‌ی سیانکس ۲۷۲ در کروزن را در قدرت‌های اسیدی پایین مطالعه و گزارش نمودند که گونه‌ی استخراج شده‌ی توریم در فاز آلی، $\text{Th(OH)}_3(\text{HA})_3$ است [۹]. با این حال، مطالعات گزارش شده در مورد سازوکار استخراج توریم از محیط نیتریک اسید به

شکل ۲ به وضوح دیده می‌شود که در قدرت‌های اسیدی پایین، استخراج توریم به دلیل هیدرولیز کاهش می‌یابد. مولن و همکاران [۱۱] نشان دادند که مقدار متوسط OH در کمپلکس‌های هیدرولیزی توریم با کاهش غلظت اسید، از ۰/۰ به ۰/۳ افزایش می‌یابد (جدول ۱). مطابق شکل ۲، ضریب توزیع با تغییر غلظت نیتریک اسید به میزان قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند، از این‌رو آزمایش‌های استخراج توریم در محدوده‌های کوچکی از غلظت نیتریک اسید مانند (۰ تا ۰/۵ مول بر لیتر)، (۰/۵ تا ۱ مول بر لیتر)، (۱ تا ۲ مول بر لیتر)، (۲ تا ۴ مول بر لیتر)، (۴ تا ۶ مول بر لیتر) و (۶ تا ۷ مول بر لیتر) انجام شدند. ضرایب توزیع به دست آمده برای این محدوده‌های اسیدی با ضرایب توزیع به دست آمده از شکل ۲ در همان محدوده تقریباً سازگارند. بار کمپلکس‌های قابل استخراج در این محدوده‌ها از روی منحنی‌های لگاریتم ضریب توزیع برحسب $\log[H^+]$ (یا از مشتق رابطه‌ی ۱۰ نسبت به $[H^+]$) تعیین شدند. شکل ۳ بار کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد، که دارای بیشینه‌ای در ۲ تا ۴ مول بر لیتر نیتریک اسید است. با کاهش غلظت نیتریک اسید، کمپلکس‌های هیدروکسیدی توریم در فاز آبی افزایش می‌یابد. اما، به دلیل خنثی شدن یون‌های هیدروژن با یون‌های هیدروکسیل، افزایش غلظت اسید بار کمپلکس را تنها تا بیشینه‌ای برابر با ۲ افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، بار کمپلکس با افزایش یون نیترات در غلظت‌های بالاتر اسید یک روند کاهشی نشان می‌دهد.



شکل ۳. رابطه‌ی بین غلظت نیتریک اسید و ضریب توزیع توریم (غلظت متوسط یون فلزی: $0.0001 \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت سیانکس $272: 0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

۲.۲ آزمایش‌های استخراج

آزمایش‌های استخراج با حلال با استفاده از یک دستگاه تکاننده‌ی مکانیکی انجام شدند. پارامترهای ثابت این آزمایش‌ها، شامل نسبت حجم فاز آبی به حجم فاز آلی، دما، زمان تماس دو فاز و حجم فازها به ترتیب در مقادیر ۱:۱، ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، ۱۵ دقیقه و ۵ میلی‌لیتر تنظیم شده بودند [۶، ۷، ۹]. پس از جداسازی فازها و تعیین عیار توریم در فاز آبی به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج نشر نوری پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان، ضریب توزیع، D، توریم به شکل زیر محاسبه شد:

$$D = \frac{(C_o - C)}{C_o} \quad (1)$$

که در آن C_o و C به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون توریم (IV) در فاز آبی است.

سازوکار استخراج توریم در سه غلظت (۰/۰۰۱۵، ۱ و 8 mol L^{-1}) نیتریک اسید تعیین شد. برای تعیین تعداد مول نیترات شرکت‌کننده در کمپلکس استخراجی، از پرکلریک اسید برای تنظیم قدرت اسیدی فاز آبی در مقدار 4×10^{-4} مول بر لیتر استفاده شد. تغییر غلظت نیترات با استفاده از تغییر غلظت نیترات سدیم در محدوده‌ی ۰ تا ۰/۵ مول بر لیتر انجام شد. برای تعیین بار گونه‌های استخراج شده، استخراج توریم در غلظت‌های نیتریک اسید بین ۰/۰۰۱۵ تا ۶ مول بر لیتر به انجام رسید. آزمایش‌های استخراج (به جز موارد مربوط به تعیین تعداد مولکول استخراج‌کننده‌ی شرکت‌کننده در واکنش استخراج) در غلظت ۰/۰۰۰۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ در کروژن انجام شد. با هدف بالا بردن دقت کار، تمامی آزمایش‌های تعیین سازوکار، حداقل دو بار تکرار و میانگین نتیجه‌ها گزارش، و مشخص شد که انحراف معیار نسبی نتیجه‌ها کم‌تر از ۵٪ است.

۳. یافته‌ها و تحلیل نتیجه‌ها

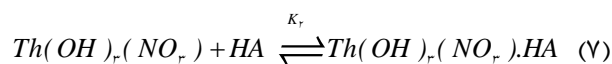
۱.۳ بازده استخراج توریم به صورت تابعی از غلظت نیتریک اسید شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش بیش‌تر غلظت نیتریک اسید، استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲ کاهش می‌یابد. این موضوع بیان‌گر آن است که سازوکار استخراج توریم به ویژه در قدرت‌های اسیدی متوسط از نوع تبادل کاتیونی است [۱۰]. هم‌چنین از

تحلیل داده‌های لگاریتم ضریب توزیع به صورت تابعی از غلظت آنیون نیترات در مقادیر ثابت سایر پارامترها برآوردی از تعداد یون نیترات همبسته با کمپلکس فلز استخراج شده به دست می‌دهد. بنابراین،

$$(f-p) = \frac{\partial \log D}{\partial \log [NO_3^-]} \quad (6)$$

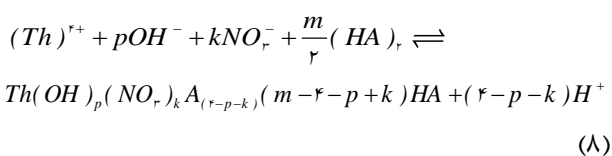
شکل ۴ رابطه‌ی بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و غلظت آنیون نیترات را نشان می‌دهد. همان‌طور که از رابطه‌ی ۵ برمی‌آید یک رابطه‌ی خطی بین لگاریتم ضریب توزیع و غلظت آنیون نیترات وجود دارد. بنابراین یک یون نیترات (1-p=f) و ۳ یون هیدروکسید (p=3) در کمپلکس شرکت می‌کنند. در نتیجه، توریم کمپلکس قابل استخراج $Th(NO_3)(OH)_3$ تشکیل می‌دهد. مولن و همکاران [۱۱] گزارش نمودند که کمپلکس هیدروکسیدی توریم در گستره‌ی pHهای بالا، غالب است.

برای تعیین تعداد مولکول‌های استخراج‌کننده در کمپلکس، از منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ (شکل ۵) استفاده شد. همان‌طور که دیده می‌شود، تعداد مولکول استخراج‌کننده‌ی شرکت‌کننده در کمپلکس استخراجی توریم، ۱ است. بنابراین، سازوکار استخراج توریم در محدوده‌ی pHهای بالا از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند



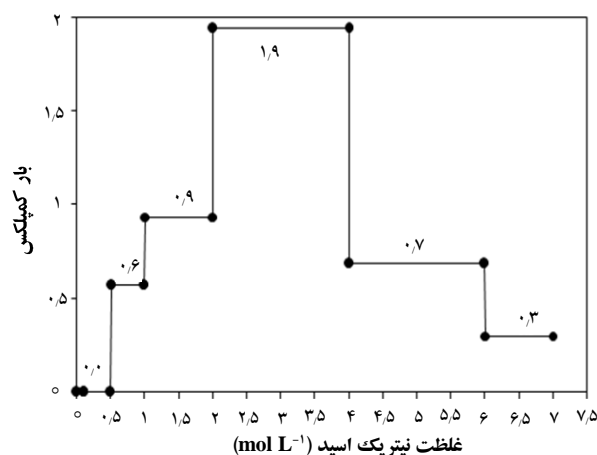
۳.۳ سازوکار استخراج توریم در محدوده‌ی غلظت‌های میانی (۱ mol L⁻¹) نیتریک اسید

از شکل ۲ به نظر می‌رسد که در غلظت حدود ۰.۵ مول بر لیتر نیتریک اسید، سازوکار استخراج توریم از نوع تبادل کاتیونی است. علاوه بر این، سیانکس ۲۷۲ در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک به صورت دی‌مر، (HA)_۲، است [۱۲]. بنابراین، واکنش استخراج می‌تواند چنین نوشته شود



جدول ۱. کمپلکس‌های توریم در pHهای مختلف [۱۱]

pH	گونه‌های توریم (/)			
	[Th(ClO ₄) _r] ⁺	[Th(ClO ₄) _r (OH)] ⁺	[Th(ClO ₄) _r (OH) _۲] ⁺	[Th(OH) _۳] ⁺
۰	۱۰۰	۰	۰	۰
۱	۹۵	۵	۰	۰
۲	۴۲	۳۷	۱۸	۳
۳	۱۰	۳۵	۴۰	۱۵



شکل ۳. بار کمپلکس‌های آبی توریم در قدرت‌های اسیدی مختلف (غلظت متوسط یون فلزی: ۰.۰۰۱ mol L⁻¹).

۲.۴ استخراج توریم در غلظت‌های پایین (۰.۰۰۱ mol L⁻¹) نیتریک اسید همان‌طور که پیش از این ذکر شد، استخراج توریم در غلظت‌های خیلی پایین نیتریک اسید از یک سازوکار حلال‌پوشی پیروی می‌کند، که در آن واکنش تعادلی می‌تواند چنین نوشته شود،



که در آن X، p و b، به ترتیب، آنیون‌های هیدروکسید، تعداد آن‌ها و تعداد سیانکس ۲۷۲ است. بنابراین، ثابت تعادل، K_{ex}، برای فرایند استخراج در رابطه‌ی ۲ چنین است،

$$K_{ex} = \frac{[ThX_p(NO_3)_{r-p}.bHA]}{[(ThX_p)^{(r-p)}][NO_3^-]^{(r-p)}[HA]^b} \quad (3)$$

یا

$$K_{ex} = \frac{D}{[NO_3^-]^{(r-p)}[HA]^b} \quad (4)$$

با لگاریتم‌گیری از معادله‌ی ۴ و بازآرایی آن چنین به دست می‌آید،

$$\log D = \log K_{ex} + (f-p) \log [NO_3^-] + b \log [HA] \quad (5)$$

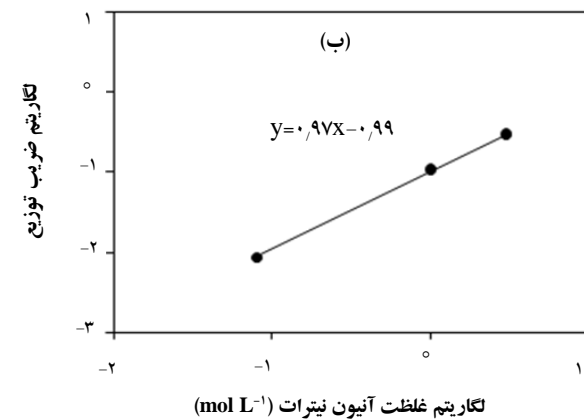
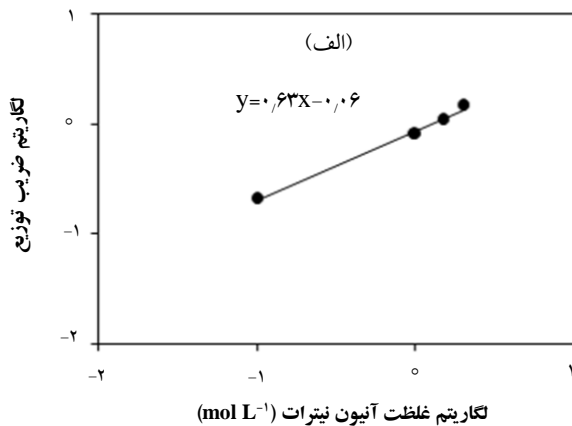
ثابت استخراج برای این تعادل، چنین است

$$K_{ex} = \frac{[Th(OH)_p(NO_3)_k A_{(r-p-k)} \cdot (m-r+p+k) HA][H^+]^{(r-p-k)}}{[Th^{r+}][OH^-]^p [NO_3^-]^k [(HA)_r]^{m/r}} \quad (9)$$

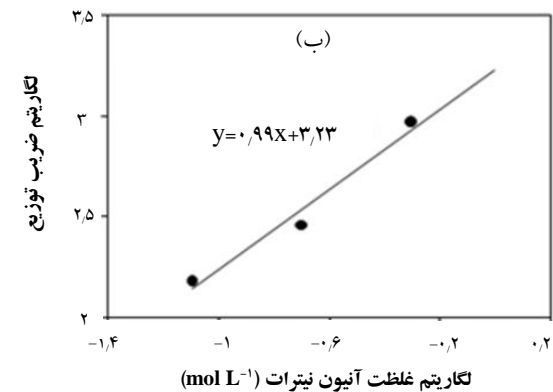
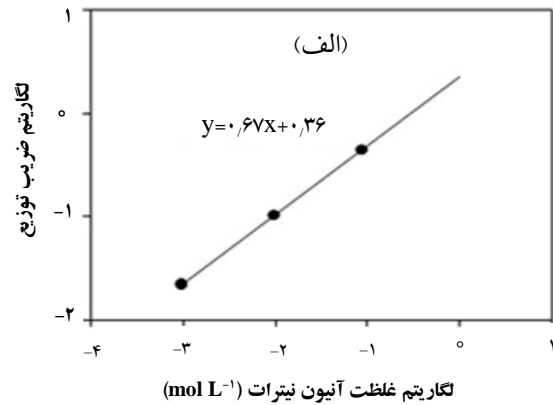
شکل لگاریتمی معادله‌ی ۹ این است

$$\log D = \log K_{ex} + k \log[NO_3^-] + (m/r) \log[(HA)_r] + (k-r) \log[H^+] - 14p \quad (10)$$

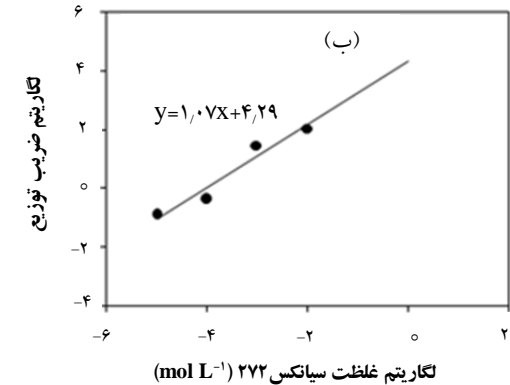
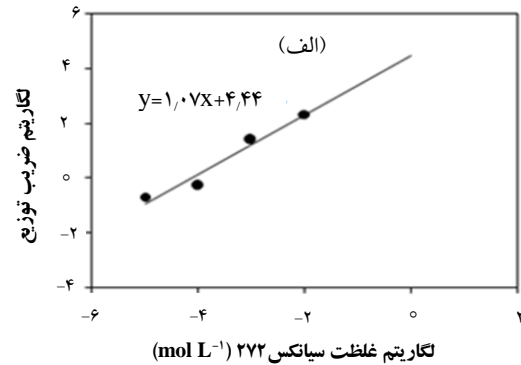
شکل ۶ نشان می‌دهد که شیب منحنی‌های تغییرات لگاریتم ضریب توزیع برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات برابر تقریباً ۱ است که با مورد محدوده‌ی قدرت اسیدی پایین برابر است. بنابراین تنها یک آنیون نیترات در کمپلکس استخراجی شرکت می‌کند.



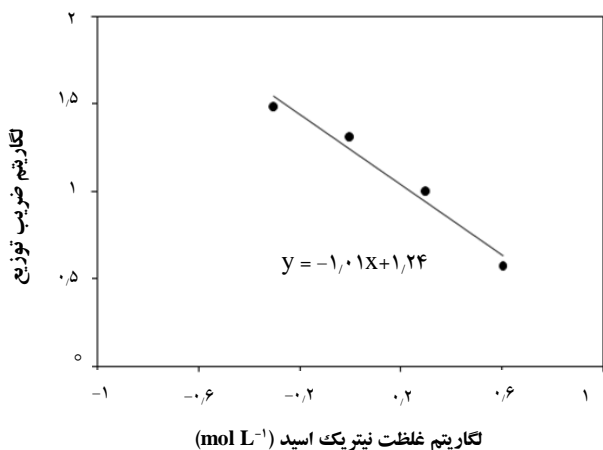
شکل ۶. رابطه‌ی بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و لگاریتم غلظت آنیون نیترات: الف: $[HNO_3] = 1 \text{ mol L}^{-1}$; ب: $[HClO_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.



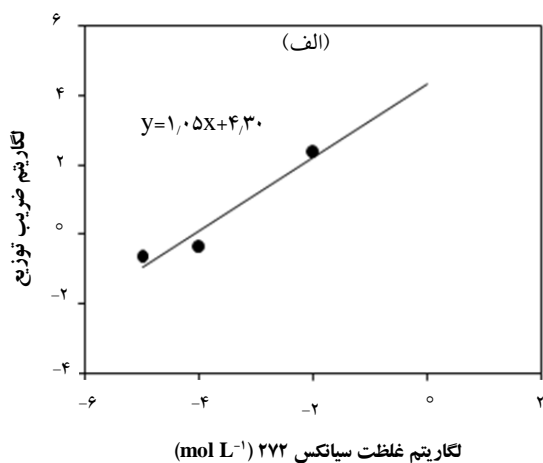
شکل ۴. رابطه‌ی بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و لگاریتم غلظت آنیون نیترات ($[HNO_3]$): الف: $0.0015 \text{ mol L}^{-1}$; ب: 0.004 mol L^{-1} .



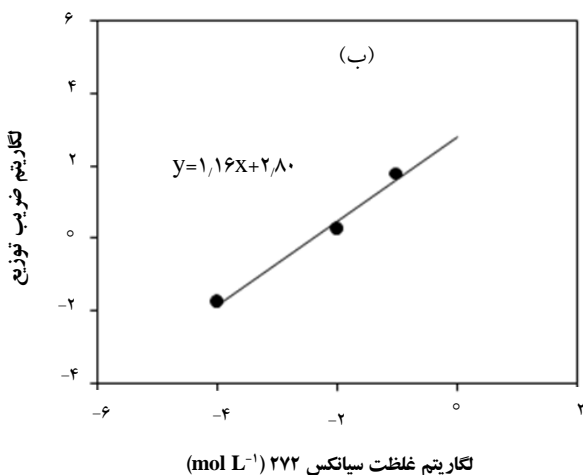
شکل ۵. رابطه‌ی بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ ($[HNO_3]$): الف: $0.0015 \text{ mol L}^{-1}$; ب: 0.004 mol L^{-1} .



شکل ۷. رابطه‌ی بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و لگاریتم غلظت نیتریک اسید (غلظت متوسط یون فلزی: 0.001 mol L^{-1}).



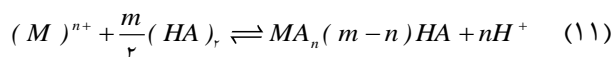
لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ (mol L^{-1})



لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ (mol L^{-1})

شکل ۸. رابطه‌ی بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ در $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (دو مجموعه آزمایش).

برای تعیین تعداد متوسط هیدروژن آزاد شده در طول فرایند استخراج، واکنش استخراج به صورت زیر در نظر گرفته شد،

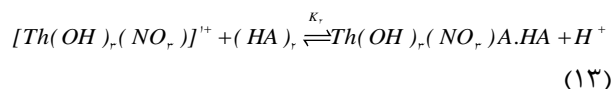


که در آن M و n به ترتیب، معرف کمپلکس توریم در فاز آبی و بار آن است. از معادله‌ی فوق برمی‌آید که با افزایش قدرت اسیدی محیط (یعنی افزایش غلظت H^+) طبق اصل لوشاتلیه تعادل استخراج به سمت چپ یعنی در جهت کاهش استخراج توریم پیش می‌رود. همانند قبل با نوشتن رابطه‌ی ثابت تعادل و لگاریتم‌گیری داریم

$$\log D = \log K_{ex} + (m/2) \log[(HA)_r] - n \log[H^+] \quad (12)$$

شکل ۷ نشان می‌دهد که شیب منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت نیتریک اسید تقریباً برابر -۱ است، که نشان‌دهنده‌ی آزاد شدن یک پروتون در فرایند استخراج توریم است. الدسوک‌ی و همکاران [۹] در استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲ به نتیجه‌ی مشابهی ($n = 1$) رسیدند. بنابراین شکل کلی کمپلکس تشکیل شده در فاز آبی $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2]^+$ است. الهی‌فنی و داوود [۶] نیز با مطالعه‌ی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم با غلظت سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲، در محدوده‌ی غلظت حدود 0.001 mol L^{-1} نیتریک اسید، به نتیجه‌ی ($n = 1$) رسیده، و سازوکار استخراج را از نوع تبادل کاتیونی گزارش کردند. مولن و همکاران [۱۱] گونه‌های توریم در محلول‌های پرکلریک اسید را مورد مطالعه قرار دادند (جدول ۱). براساس اطلاعات جدول ۱، برای تمامی محدوده‌های pH بررسی شده، بار کمپلکس‌های توریم برابر +۱ است، که با نتیجه‌ی این پژوهش مطابقت دارد. در این جدول، کمپلکس‌های توریم به شکل ترکیب یون‌های پرکلرات و هیدروکسید هستند. هم‌چنین هاید [۱۳] گزارش نمود که ثابت تشکیل کمپلکس‌های توریم با آنیون‌های نیترات، بزرگ‌تر از آنیون‌های پرکلرات است. بنابراین در محیط‌های آبی نیترات، کمپلکس‌های توریم نیترات تشکیل می‌شود که شکل‌گیری کمپلکس $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2]^+$ در این مقاله را تأیید می‌کند.

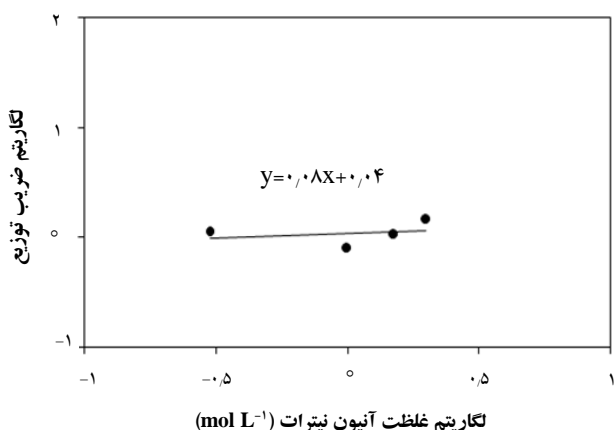
شکل ۸ نشان می‌دهد که گونه‌ی $\text{Th}(\text{IV})$ استخراج شده، شامل تقریباً یک مولکول سیانکس ۲۷۲ در این محدوده از قدرت اسیدی است. بنابراین، سازوکار استخراج توریم در قدرت‌های اسیدی متوسط این است



غلظت نیتریک اسید کمپلکس‌های خنثای توریم تشکیل و استخراج توریم، همان‌طور که توسط معادله‌ی ۲ توصیف شد، از سازوکار حلال‌پوشی پیروی می‌کند. شیب برابر ۱ منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع برحسب غلظت استخراج‌کننده، نشان‌دهنده‌ی شرکت ۱ مولکول استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۲۷۲ در کمپلکس استخراجی توریم است.

از روش تعداد لیگاند [۱۴] برای تعیین تعداد آنیون نیترات در کمپلکس خنثای توریم در قدرت‌های اسیدی بالاتر استفاده شد. براساس این روش، شیب منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات (شکل ۹) می‌تواند برای تعیین نوع گونه‌های غالب در محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین،

$$\frac{\partial(\log D)}{\partial(\log NO_3^-)} = z - n \quad (14)$$



شکل ۹. منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات در $[HNO_3] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ و $[SiCN_3] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

از معادله‌ی (۱۳) نتیجه می‌شود که حتی در محدوده‌ی تبادل کاتیون، کمپلکس‌های توریم با استخراج‌کننده‌ی HA حلال‌پوشی می‌کنند. این، به معنی آن است که قدرت بازی اکسیژن سیانکس ۲۷۲ در مقایسه با اکسیژن مولکول آب بیش‌تر است. بنابراین، سیانکس ۲۷۲ می‌تواند جای‌گزین آب کوئوردیناسیون کمپلکس توریم شود. الهیفنی و داوود [۶] و الدوسکی و همکاران [۹] در استخراج توریم، حضور سیانکس ۳۰۱، سیانکس ۳۰۲ و سیانکس ۲۷۲ را در گونه‌های توریم استخراج‌شده‌ی به شکل جزئی حلال‌پوشی شده تأیید نمودند.

در جدول ۲، این فرایند استخراج در چندین مرحله توصیف شده است. تشکیل کمپلکس توریم (IV) با آنیون‌های نیترات و هیدروکسید- $Th(OH)_2(NO_3)^+$ در فاز آبی (مرحله ۱). توزیع جزئی مونومر سیانکس ۲۷۲ بین فاز آلی و آبی و تفکیک آن به H^+ و A^- (مرحله ۲). تشکیل کمپلکس بدون بار $Th(OH)_2(NO_3)A$ از طریق واکنش کند بین گونه‌ی غالب توریم در فاز آبی- $Th(OH)_2(NO_3)^+$ با یک یون A^- (مرحله ۳). الحاق سریع یک مونومر سیانکس ۲۷۲ در فاز آبی به گونه‌ی خنثای توریم - $Th(OH)_2(NO_3)A$ (مرحله ۴). اگرچه مشخص شده است که کمپلکس آبی توریم به وسیله‌ی مولکول‌های آب احاطه شده است، چون اکسیژن واکنش‌پذیر سیانکس ۲۷۲ نسبت به اکسیژن آب از قدرت بازی بالاتری برخوردار است، از این‌رو مولکول آب، برای تشکیل کمپلکس افزایشی $Th(OH)_2(NO_3)A.HA$ ، با استخراج‌کننده جای‌گزین می‌شود. مرحله‌ی پایانی، انتقال سریع گونه‌های تشکیل شده‌ی توریم- $Th(OH)_2(NO_3)A.HA$ از فاز آبی به فاز آلی (مرحله ۵).

۴.۲ سازوکار استخراج توریم (IV) در غلظت‌های بالای (1 mol L^{-1}) نیتریک اسید

از شکل ۳ مشاهده می‌شود که افزایش بیش‌تر غلظت نیتریک اسید به کاهش بار کمپلکس می‌انجامد. در نتیجه، با افزایش

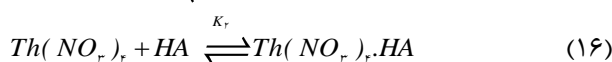
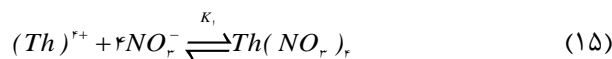
جدول ۲. مرحله‌های فرضی در استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲

مرحله ۵	مرحله ۴	مرحله ۳	مرحله ۲	مرحله ۱
$Th(OH)_2(NO_3)A.HA$	$Th(OH)_2(NO_3)^+ + (HA)_2$	$Th(OH)_2(NO_3)^+ + (HA)$	سیانکس ۲۷۲ HA_{org}	فاز آلی HA_{org}
$Th(OH)_2(NO_3)A.HA$	$Th(OH)_2(NO_3)A.HA$	$Th(OH)_2(NO_3)A + H^+$	سیانکس ۲۷۲ HA_{aq}	فاز آبی $(Th)^{4+} + 2OH^- + NO_3^-$
			H^+ و A^-	$Th(OH)_2(NO_3)^+$

مراجع

1. D.K. Hays, Mushakov, Andrey, www.Thoriumpower.com, 45 (2006).
2. J.E. Crawford, U.S Bur. Mines Bull, 556 (1956).
3. F. Habashi, Department of mining and metallurgy, Laval University, Quebec city, Canada, 430-440 (1993).
4. F.L. Cuthbert, National Lead Company of Ohio, United State of Amearica, 104-120 (1958).
5. B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Department of chemistry, University of Roorkee, Roorkee, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **251**, 451- 456 (2002).
6. N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, Hot Laboratories Centre, Atomic Energy Authority, 13759, Cairo, Egypt, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **261**, 357-363 (2004).
7. M. Karve, C. Gaur, Department of chemistry, University of Mumbai, Vidyanaagari, Mumbai 400 098, India, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **270**, 461-464 (2006).
8. S.K. Sahu, M.L.P. Reddy, T.R. Ramamohan, *Radiochimica Acta* **88**, 33-37 (2000).
9. S.I. El-Dessouky, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, *Radiochim. Acta* **92**, 25-29 (2004).
10. S.A. Milani, M. Eskandari Nasab, *J. of Nuclear Sci. and Tech.*, **63**, 24-34 (2013).
11. C. Moulin, B. Amekraz, S. Hubert, V. Moulin, *Analytica Chimica Acta*, **441**, 269-279 (2001).
12. R.K. Biswas, H.P. Singha, Council of scientific & industrial research, New Delhi, *Indian journal of chemical technology*, (2007) 269-275.
13. E.K. Hyde, Lawrence radiation laboratory, University of California, Berkeley, California, 7-15 (1960).
14. J. Bjerrum, DISS, Copenhagen. (1941).

که در آن z و n ، به ترتیب، بار کاتیون و تعداد متوسط لیگاند به ازای یک اتم مرکزی است. شیب در شکل ۹ تقریباً صفر است، که حاکی از آن است که تشکیل کمپلکس خنثای $Th(NO_3)_4$ بر سیستم حاکم است ($n=4$). از این رو، واکنش استخراج این است



ثابت تعادل کلی واکنش استخراج از حاصل ضرب ثابت تشکیل کمپلکس (K_1) و ثابت تعادل استخراج (K_2) به دست می آید.

چون استوکیومتری استخراج کننده ی سیانکس ۲۷۲ در تمامی واکنش های استخراج در هر سه محدوده ی اسیدی بررسی شده، یکسان است، بنابراین، تغییرات ثابت تعادل (K_2) معادله های (۷)، (۱۳) و (۱۶)، به دلیل تغییر قدرت یونی، بازده استخراج را تغییر می دهد. بنابراین، با افزایش قدرت یونی، ثابت تعادل واکنش تشکیل کمپلکس (K_1) و در نتیجه، ثابت تعادل کلی واکنش (K_2) افزایش می یابد.

مروری بر مشاهده ها نشان می دهد که ثابت پایداری کمپلکس توریم با آنیون های نیترات مهم ترین عامل مؤثر بر فرایند استخراج است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که بازده جداسازی توریم از سایر عنصرها می تواند با انتخاب غلظت های بهینه ی نیتریک اسید و نیترات بهبود یابد.

۴. نتیجه گیری

استوکیومتری گونه های $Th(IV)$ استخراج شده با استفاده از سیانکس ۲۷۲ در محدوده های مختلف غلظت ($1, 0.0001$ و 8 mol L^{-1}) نیتریک اسید مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به یافته ها، کمپلکس قابل استخراج توریم در غلظت های پایین، میانی و بالای نیتریک اسید به ترتیب، $[Th(NO_3)(OH)_3]$ ، $[Th(NO_3)(OH)_2]^{+1}$ و $[Th(NO_3)_4]$ است. علاوه بر این، مشاهده شد که سازوکار استخراج توریم در غلظت های بسیار پایین و بالای نیتریک اسید از نوع حلال پوشی، و در محدوده ی غلظت های متوسط نیتریک اسید، از نوع تبادل کاتیونی است. گونه های $Th(IV)$ استخراج شده در تمام محدوده های اسیدی، شامل یک مولکول سیانکس ۲۷۲ هستند.

