



رفتار انتقالی توریم (IV) در غشای مایع جریان پیوسته‌ی حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA)

سعید علمدار میلانی، فاضل ضحاک‌فر *

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۱۰/۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۱۱/۱۵

چکیده

در این مقاله، به‌عنوان گامی در جهت توسعه‌ی فن‌آوری غشای مایع برای بازیابی توریم از محلول‌های آبی رقیق، رفتار انتقالی توریم (IV) از یک فاز خوراک حاوی 0.0001 M هیدروکلریک اسید به یک فاز بازیابی حاوی 1.5 M سولفوریک اسید در یک غشای مایع جریان پیوسته‌ی حاوی 0.2 M دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید به عنوان حامل مورد بررسی قرار می‌گیرد. ارزیابی فرایند انتقال، از طریق تعیین پارامترهای سینتیکی- ضرایب انتقال جرم و جریان ورودی و خروجی درون و بیرون غشا به انجام رسید. آزمایش‌های انتقال، توانایی غشای مایع جریان پیوسته برای بازیابی توریم در آب خالص را تأیید نمود. علاوه بر این، آزمایش‌های انتقال نشان می‌دهند مراحل استخراج و استخراج معکوس به طور هم‌زمان و پیوسته انجام شود. نتایج نشان دادند که با افزایش نرخ جریان فازهای غشا و گیرنده، بازده انتقال یون‌های توریم افزایش می‌یابد در حالی که نرخ جریان خوراک تأثیر معنی‌داری بر فرایند انتقال توریم (IV) ندارد. در نرخ جریان‌های بیش از $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ برای فاز بازیابی، مقاومت انتقال جرم در این فاز به کم‌ترین مقدار خود کاهش می‌یابد. بررسی‌های سینتیک انتقال توریم نشان داد که استخراج یون‌های فلزی از محلول خوراک نسبت به استخراج معکوس آن‌ها در فاز آبی بازیابی سینتیک سریع‌تری را ارائه می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: غشای مایع جریان پیوسته، انتقال توریم، دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید، سینتیک

Transport behavior of thorium(IV) in a continuous-flow liquid membrane containing Di-(2-ethylhexyl) phosphonic acid

S.A. Milani, F. Zahakifar*

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

Research Article

Received 28.12.2019, Accepted 4.2.2020

Abstract

As a step towards the development of liquid membrane technology for the recovery of thorium from dilute solutions, the article investigates transport behavior of Th(IV) from a feed (solution) phase containing 0.0001M hydrochloric acid (HCl) into a recovery phase containing 1.5M sulfuric acid (H_2SO_4) in a continuous flow liquid membrane (CFLM) containing 0.2 M Di-(2-ethylhexyl) phosphonic acid (D_2EHPA) as the ion carrier. The assessment of the transport process was performed by determining the kinetic parameters—mass transfer coefficient, and entrance and exit flow in and out of the chloroform membrane. The ability of the CFLM for thorium(IV) recovery from aqueous solutions was confirmed with transport experiments. In addition, transport experiments also show the extraction and back-extraction steps to proceed simultaneously and in a continuous fashion. The obtained results showed that with an increasing flow rate of the membrane and recovery phases the transport rate of thorium ions will increase, while feed flow rate had no significant effect on the transport of thorium(IV). At the flow rates higher than $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ for the recovery phase, the mass transfer resistance in this phase decreases to its lowest value. According to the kinetic studies, extraction of metal ions from the feed solution provides faster kinetics than their back extraction into the recovery aqueous phase.

Keywords: Continuous-flow liquid membrane, Transport of thorium(IV), Di-(2-ethylhexyl) phosphonic acid, Kinetic

*Email: Fzahakifar@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

شیمیایی، کمپلکس‌دهندگی بالا، ویژگی‌های آزادکنندگی^۳، انحلال‌پذیری فوق‌العاده کم در محلول‌های اسیدی، یک استخراج‌کننده‌ی شناخته شده است. D₂EHPA یک لیگاند دودندانه‌ای است که توانایی بالایی در حذف کاتیون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی از خود نشان می‌دهد [۱۶، ۱۷].

پژوهش‌های اخیر که بیش‌تر بر استفاده از غشای مایع تقویت شده^۴ (SLM) [۱۸-۱۹]، غشای مایع تقویت شده‌ی الیاف توخالی^۵ (HFSLM) [۲۰-۲۱] و غشای مایع درون‌گیره در پلی‌مر^۶ (PIM) [۲۲-۲۳] برای انتقال یون‌های فلزی متمرکز بوده است نشان داده‌اند که فرایندهای غشایی از توانایی مطلوب در جداسازی و استخراج یون‌های فلزی برخوردارند. با وجود این که بسیاری از پژوهش‌گران در توسعه‌ی غشاهای مایع تقویت شده، تقویت شده‌ی الیاف توخالی و درون‌گیره در پلی‌مر تلاش کرده‌اند، ولی امروزه تمایل به غشاهای مایع توده‌ای بیش‌تر است، و دلیل این امر آن است که توسعه‌ی غشای مایع توده‌ای با توجه به سهولت به‌کارگیری، بی‌شک جزء اولین گام‌های حرکت به سمت صنعتی شدن و رسیدن به مرز صنعتی شدن غشاهای مایع است.

به رغم این، غشای مایع توده‌ای، به دلیل ناپیوسته بودن جریان، تاکنون به صورت صنعتی مورد استفاده قرار نگرفته است. این مقاله، برای رفع این مشکل، سیستم غشای مایع جریان پیوسته را مورد بررسی قرار می‌دهد. پس از ساخت نمونه‌ی آزمایشگاهی، آزمایش‌هایی در شرایط عملیاتی مختلف انجام، ضرایب انتقال جرم در نرخ جریان‌های مختلف تعیین و رابطه‌های تجربی برای محاسبه‌ی ضرایب موضعی انتقال جرم ارائه شد. ضمناً به منظور دستیابی به بازیابی بیشینه‌ی توریم از محیط‌های اسیدی، سینتیک انتقال توریم نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش کار

۱۰۲ مواد شیمیایی و تجهیزات

دی (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) و کروزن از شرکت فلوکا خریداری شدند. هیدروکلریک اسید، سولفوریک

به دلیل نگرانی‌های فزاینده برای محیط زیست، یک استراتژی دو مرحله‌ای: الف) استفاده از معرف‌های سبز و ب) کاهش موجودی حلال‌های آلی به‌عنوان محور فن‌آوری‌های جداسازی جدید ظاهر می‌شود.

روش‌های مبتنی بر غشای مایع (LM) به‌عنوان یک جای‌گزین مناسب برای روش‌های استخراج با حلال پیشنهاد شده است. مورد دوم نه تنها به موجودی بزرگ آلی نیاز دارد، بلکه دارای اشکالاتی مانند تشکیل فاز سوم و حجم زیاد پسماندهای ثانویه است [۱-۳]. اگرچه کاربردهای بی‌شماری از فن‌آوری غشایی در تصفیه‌ی پساب، فراوری مواد غذایی و صنایع داروسازی وجود دارد، اما کاربرد آن در صنعت هسته‌ای در مرحله‌ی نوزادی است [۴]. غشای مایع فرصت‌های جالبی را برای جداسازی انتخابی یون‌های فلزی به ویژه در انتهای چرخه سوخت هسته‌ای ارائه می‌دهد [۵-۸].

غشای مایع برای یک حل‌شده‌ی انتقال یافته، به‌عنوان حلال عمل می‌کند و انتقال آن حل‌شونده با انحلال‌پذیری آن در غشاء کنترل می‌شود. جالب‌ترین مورد، زمانی به‌وجود می‌آید که این انحلال‌پذیری توسط یک واکنش شیمیایی بین حل‌شونده‌ی انتقال یافته و یک مولکول حامل- استخراج‌کننده که یک کمپلکس حامل- حل‌شونده تشکیل می‌دهد، کنترل می‌شود. این نوع انتقال را انتقال تسهیل یافته یا انتقال با واسطه (ی ماده‌ی حامل) می‌گویند [۹].

انتقال با واسطه از طریق یک غشای آلی به‌طور گسترده‌ای برای اهداف جداسازی استفاده می‌شود [۱۰، ۱۱]. انتخاب‌پذیری در این روش توسط هر دو تعادل استخراج/ استخراج معکوس در سطح مشترک بین فازها و سینتیک گونه‌های انتقال یافته تحت یک فرایند انتقال جرم ناترازمند کنترل می‌شود [۱۲].

استفاده از حامل‌های مختلف مانند دی (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) [۱۳]، سیانکس ۹۲۳ [۱۴]، ۲- اتیل‌هگزیل هیدروژن ۲- اتیل‌هگزیل فسفات (PC₈AA)، و کالیکس (۴) رزور سینارن- هیدروکسامیک اسید هشت استخلافی^۲ [۱۵] برای انتقال توریم گزارش شده است. D₂EHPA در مقایسه با سایر حامل‌ها، به دلیل پایداری

3. Stripping

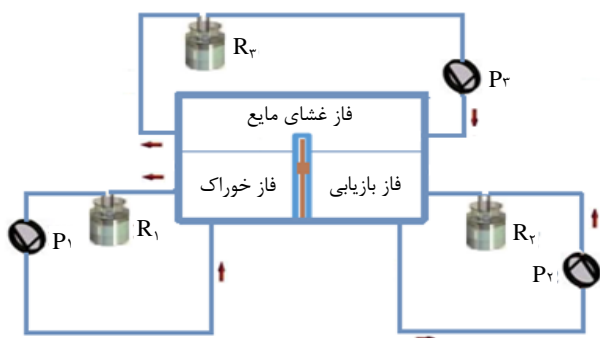
4. Supported Liquide Membrane

5. Hollow Fiber Supported Liquid Membrane

6. Polymer Inclusion Liquid Membrane

1. Solute

2. Octa-Functionalized Calix[4]Resorcinarene-Hydroxamic Acid



شکل ۱. ترتیب آزمایشی مورد استفاده برای انتقال توریم (IV) توسط غشای مایع جریان پیوسته: R_1 ، R_2 و R_3 مخزن به ترتیب فاز خوراک، فاز باز یابی و فاز غشا. پمپ‌های پرستالتیک P_1 ، P_2 و P_3 برای به ترتیب، فاز خوراک، فاز باز یابی و فاز غشا.

در پایان هر آزمایش، غلظت یون فلزی در فاز آبی با استفاده از طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) مدل واریان لیبرتی ۲۲۰ تعیین و غلظت توریم در فاز غشا از موازنه جرم محاسبه شد. درصد انتقال به فاز باز یابی مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند انتقال از طریق غشای مایع است که به صورت درصد نسبت غلظت فلز در فاز باز یابی به غلظت اولیه آن در فاز خوراک تعریف شد.

$$\text{Transport}\% = \frac{C_{r,t} V_r}{C_{f,in} V_f} \times 100 \quad (1)$$

که در آن $C_{f,in}$ و $C_{r,t}$ ، به ترتیب، غلظت (mgL^{-1}) یون توریم (IV) در هر لحظه (t) در فاز باز یابی و غلظت اولیه (mgL^{-1}) یون توریم (IV) در فاز خوراک، V_f و V_r ، به ترتیب، حجم (L) فازهای باز یابی و خوراک است. در مواردی (مانند مورد مقاله‌ی حاضر) که V_f و V_r برابر باشد، رابطه‌ی ۱ به شکل زیر ساده می‌شود:

$$\text{Transport}\% = \frac{C_{r,t}}{C_{f,in}} \times 100 \quad (2)$$

با هدف بالا بردن دقت کار، تمامی آزمایش‌ها حداقل دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

۳.۲ تعیین منحنی‌های تعادل استخراج و استخراج معکوس توریم منحنی تعادل را می‌توان، منحنی توزیع غلظت یک جزء در هر یک از دو فاز در حال تماس دانست. نکته‌ی قابل ذکر این است

اسید و نیتریک اسید از شرکت مرک تهیه شدند. محلول ذخیره‌ی توریم (IV) از انحلال مقدار مناسب از $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (مرک) در آب بدون یون تهیه شد. از آب بدون یون دو بار تقطیر شده برای تمام آماده‌سازی‌ها استفاده شد. فاز غشا از انحلال مقادیر مناسب $D_4\text{EHPA}$ در کروزن تهیه شدند. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

به‌طور دوره‌ای از محلول خوراک و فاز پذیرنده نمونه گرفته شد و غلظت یون فلزی با استفاده از طیف‌سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) (واریان لیبرتی ۲۲۰) تعیین گردید. حجم حذف شده در طول آزمایش در هر مرحله به اندازه‌ی کافی کوچک بود تا حجم کل فازها ثابت بماند. غلظت یون فلزی در فاز آلی (غشا) از موازنه‌ی جرم در بین فازها تعیین شد.

۲.۲ آزمایش‌های انتقال

آزمایش‌های انتقال در شرایط بهینه‌ی پیش از این تعیین شده برای انتقال توریم [۲۴-۲۵] انجام شدند. از یک سلول دو محفظه‌ای تفکیک شده به وسیله‌ی یک دیواره‌ی جامد ناتراوا به دو فاز خوراک و فاز باز یابی و در مدت زمان انتقال (ماده‌ی) حل‌شده‌ی $180 \text{ } ^\circ\text{C}$ (۱ دقیقه) برای دستیابی به شرایط حالت تعادلی استفاده شد. این شرایط بهینه عبارت‌اند از: استخراج توریم از محیط هیدروکلریک اسید 0.001 M حاوی 50 mg L^{-1} توریم، به وسیله‌ی غشای مایع حاوی 0.2 mol L^{-1} حامل $D_4\text{EHPA}$ در رقیق‌ساز کروزن، و انتقال آن به محیط سولفوریک اسید 1.5 M . واحد غشایی ساخته شده در این کار مطالعاتی در شکل ۱ نشان داده شده است. یکی از محفظه‌ها با 30 mL محلول اسیدی توریم (فاز خوراک)، و دیگری با 30 mL محلول سولفوریک اسید (فاز باز یابی) پر شد. فاز غشا (40 میلی‌لیتر $D_4\text{EHPA}$ با غلظت 0.2 mol L^{-1}) در بالای فازهای خوراک و باز یابی قرار گرفت. اختلاف چگالی فاز غشا و فازهای آبی (خوراک و باز یابی) مانع از اختلاط آن‌ها می‌شد. فازهای غشای مایع، خوراک و باز یابی توسط پمپ پرستالتیک و با نرخ جریان‌های مختلف وارد مدول غشایی شده و به صورت گردشی در آن جریان می‌یافت.

در انتقال جرم بین دو فاز، مدل استفاده شده، مدل دو فیلم (دو لایه)^۲ است؛ در این حالت نیروی محرکه برای انتقال جرم، دوری از شرایط تعادل است. بنابراین، برای بررسی انتقال جرم بین دو فاز، اطلاع از منحنی تعادل جز انتقال یافته بین دو فاز ضروری است. در غشای مایع توده‌ای، انتقال جرم بین دو فاز آبی و آلی یعنی فازهای خوراک- غشا و غشا- بازیابی صورت می‌گیرد. از این‌رو، برای تعیین ضرایب انتقال جرم باید شرایط تعادلی استخراج و استخراج معکوس مشخص باشد. این منحنی‌ها در بخش ۱۳، ارائه شده‌اند. در مدل انتخابی، غلظت در فصل مشترک دو فاز همیشه غلظت تعادلی است هر چند که غلظت‌های توده‌ای دو فاز در حال تعادل با هم نیستند (فرض شبه پایا). فصل مشترک، یک صفحه‌ی هندسی با ضخامت صفر در نظر گرفته می‌شود، هر چند در بعضی از شرایط و در حضور برخی از مواد دارای یک ضخامت اندک است. در این صورت، بین ضریب انتقال جرم موضعی و کلی در انتقال جرم بین دو فاز خوراک- غشا خواهیم داشت:

$$N_{fm} = k_f (C_f - C_{fi}) = k_m (C_{mi} - C_m) = K_{of} (C_f - C_f^*) \quad (3)$$

که در آن، N شار انتقال جرم (جرم انتقال یافته به ازای یکای زمان و یکای سطح انتقال)، C_f ، C_{fi} غلظت (mgL^{-1}) به ترتیب، در توده و فیلم خوراک (فصل مشترک)، C_m ، C_{mi} غلظت (mgL^{-1}) به ترتیب، در توده و فیلم غشا (فصل مشترک)؛ k_f و k_m ضریب انتقال جرم موضعی (ms^{-1}) به ترتیب، فیلم خوراک و فیلم غشا؛ K_{of} ضریب انتقال جرم کلی فاز خوراک، و C_f^* غلظت در توده‌ی خوراک که با غلظت در توده‌ی غشا در حال تعادل است. با توجه به ضخامت فصل مشترک، اندازه‌گیری غلظت در فصل مشترک ناممکن است. مشکل اندازه‌گیری غلظت‌ها در فصل مشترک با تعریف ضریب انتقال جرم کلی قابل حل است. با توجه به برابری پتانسیل شیمیایی جز انتقال یافته در فصل مشترک و مفهوم پتانسیل شیمیایی و نحوه‌ی تعریف آن، در انتقال جرم نمی‌توان ضریب انتقال جرم کلی را در اختلاف غلظت توده‌ای دو فاز ضرب کرده و شار انتقال جرم را به دست آورد چرا که غلظت‌ها در دو فاز متفاوت‌اند. بنابراین، برای حل این مشکل، شار انتقال جرم از ضرب ضریب انتقال جرم کلی در $(C_f - C_f^*)$ به دست می‌آید. در این حالت، بین

که همیشه غلظت در فصل مشترک دو فاز را غلظت‌های تعادل می‌گیریم، هر چند که دو فاز در حال تعادل نباشند، این بدان مفهوم است که حتی اگر بین دو فاز انتقال جرم داشته باشیم، باز هم غلظت‌ها در فصل مشترک روی منحنی تعادل قرار دارند.

برای تعیین منحنی‌های تعادل استخراج، محلول‌های کلریدی توریم (50 تا 250 mgL^{-1}) حاوی 0.0001 M HCl با محلول استخراج-کننده‌ی آلی $0.2 \text{ M D}_2\text{EHPA}$ با نسبت 1 به 1 برای مدت 10 دقیقه در درون تکاننده با سرعت 250 rpm در تماس قرار داده شد. پس از جداسازی دو فاز آبی و آلی، مقدار توریم باقی‌مانده در فاز آبی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی اندازه‌گیری و مقدار توریم انتقال یافته به فاز آلی با استفاده از اصل پایستگی جرم تعیین شد. به همین ترتیب منحنی‌های تعادل استخراج معکوس، با در تماس قرار دادن فاز آلی باردار، با محلول سولفوریک اسید 1.5 M با نسبت 1 به 1 به مدت 10 دقیقه در درون تکاننده با سرعت 250 rpm و عیارسنجی مقدار توریم در فاز بازیابی توسط دستگاه طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی پس از جداسازی فازها و تعیین مقدار توریم باقی‌مانده در فاز آلی این بار هم از موازنه‌ی جرم، به انجام رسید.

۴.۲ تعیین ضرایب انتقال جرم

برای تعیین ضرایب انتقال جرم، از تئوری لایه یا فیلم^۱ استفاده شد [۲۶، ۲۷]. این تئوری، قدیمی‌ترین و بدیهی‌ترین تصویر از مفهوم انتقال جرم بین فازها و نیز ضریب انتقال جرم را ارائه می‌کند که توسط ویتمن در سال ۱۹۲۳ [۲۸] مطرح شد و به مدت زیادی به‌عنوان یک مبنا برای اندازه‌گیری ضرایب انتقال جرم و طراحی تجهیزات مورد استفاده قرار گرفته است. در این مدل اختلاف غلظت در نزدیکی سطح مشترک بین فازها در لایه‌ی بسیار نازکی در نظر گرفته می‌شود به طوری که مقدار ماده‌ی حل شده‌ی موجود در لایه، در مقایسه با آنچه از لایه عبور می‌کند بسیار کم باشد و یا به عبارت دیگر شیب غلظت باید به سرعت برقرار شود که در این صورت تحول را می‌توان پایا فرض کرد. با این حال، تئوری مذکور در برآورد شارهای بالای انتقال جرم به خوبی عمل می‌کند.

در این جا V_r ، V_m و V_f حجم فازهای، به ترتیب، خوراک، غشا و بازیابی است و ضرایب کلی انتقال جرم از رابطه‌های ۱۱ تا ۱۳ محاسبه می‌شوند.

ضرایب انتقال جرم موضعی در فازهای خوراک، غشا و بازیابی با توجه به این که هیچ رابطه‌ای در مراجع برای محاسبه‌ی آن‌ها یافت نشد، به شکل کلی زیر در نظر گرفته شدند:

$$Sh = \frac{k \cdot L_{eff}}{D_{AB}} = a Re^b Sc^c \quad (10)$$

که در آن، Sh ، Re و Sc به ترتیب، عدد بدون بعد شروود، رینولدز و اشمیت هستند. L_{eff} طول مؤثر در انتقال جرم و k ضریب انتقال جرم موضعی است. با توجه به این که مقادیر دقیق ضریب نفوذ (D_{AB}) در مراجع یافت نشد معادله‌ی بالا به شکل ساده‌ی زیر مورد استفاده قرار گرفت:

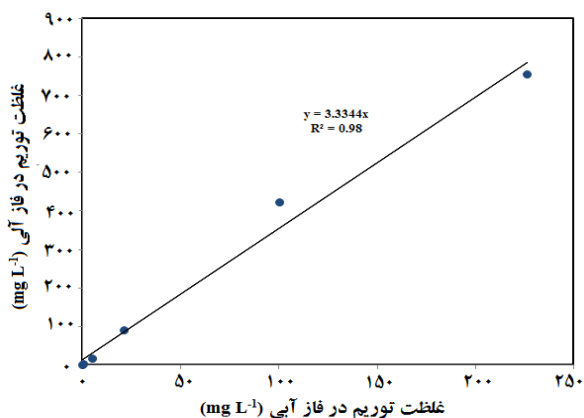
$$k_f = a_f Re^b \quad (11)$$

$$k_m = a_m Re^m \quad (12)$$

$$k_a = a_r Re^b \quad (13)$$

۳. یافته‌ها و بحث

۳.۱ منحنی‌های تعادل استخراج و استخراج معکوس توریم
 منحنی‌های تعادل استخراج و استخراج معکوس برای سیستم توریم- D_2EHPA در شکل‌های ۲ و ۳ ترسیم شده‌اند.



شکل ۲. منحنی تعادل استخراج توریم [شرایط آزمایش: فاز آبی، محلول‌های کلریدی حاوی ۵۰ تا ۲۵۰ mg L⁻¹ توریم و ۰.۰۰۰۱ M HCl؛ فاز آلی، ۰.۲ M D_2EHPA ؛ T=۲۵ °C؛ t_c=۱۰ min].

ضرایب انتقال جرم کلی و ضرایب انتقال جرم موضعی رابطه‌ی زیر برقرار است.

$$\frac{1}{K_{of}} = \frac{m}{k_m} + \frac{1}{k_f} \quad (4)$$

که در آن، m شیب منحنی تعادلی توزیع (ماده‌ی) حل شده بین دو فاز در محدوده‌ی غلظت‌های مربوطه است.

با توجه به آنچه که گفته شد، بین ضریب انتقال جرم موضعی فاز بازیابی (k_r) و ضریب انتقال جرم کلی بر مبنای غشا (K_m) داریم،

$$N_{mr} = k_m (C_m - C_{mi}) = k_r (C_{ri} - C_r) = K_{om} (C_m - C_m^*) \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_{or}} = \frac{1}{k_m} + \frac{m_p}{k_r} \quad (6)$$

در این جا N_{mr} شار انتقال جرم بین دو فاز غشا و بازیابی، C_m^* غلظت در توده‌ی غشا که با غلظت در توده‌ی فاز بازیابی در حال تعادل است و C_{mi} و C_{ri} غلظت‌های تعادلی توریم در فصل مشترک دو فاز بازیابی و غشا است.

با توجه به این که جداسازی در غشای جریان پیوسته به صورت ناپایا صورت می‌گیرد، با فرض این که جریان در محفظه‌ی غشا به صورت مخلوط شده باشد رابطه‌های ۷ تا ۹ از موازنه‌ی جرم جزیی به دست خواهند آمد. از آنجایی که غلظت خروجی از محفظه‌ی فاز خوراک، بازیابی و یا غشا همان غلظت ورودی به این محفظه‌ها است، از این رو، مقدار ماده‌ی ورودی و خروجی به دلیل حرکت سیال با هم برابر فرض می‌شود.

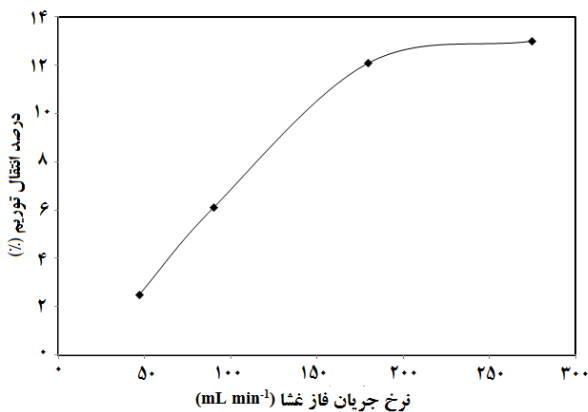
$$V_f \frac{dC_f}{dt} = -AN_{fm} = -K_{of} A (C_f - C_f^*) \quad (7)$$

$$V_m \frac{dC_m}{dt} = AN_{fm} - AN_{mr} = k_{of} A (C_f - C_f^*) - K_{om} A (C_m - C_m^*) \quad (8)$$

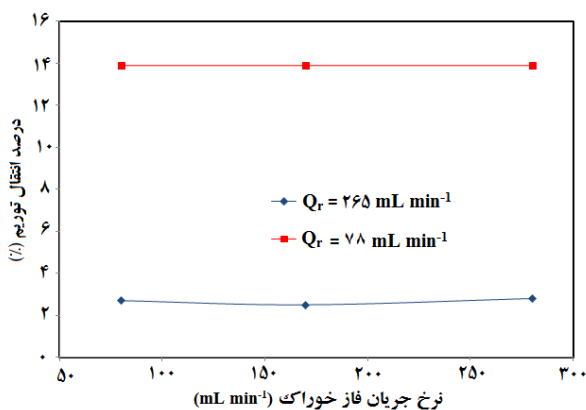
$$V_m \frac{dC_m}{dt} = AN_{fm} - AN_{mr} = K_{of} A (C_f - C_f^*) - K_{om} A (C_m - C_m^*)$$

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = AN_{mr} = K_{om} A (C_m - C_m^*) \quad (10)$$

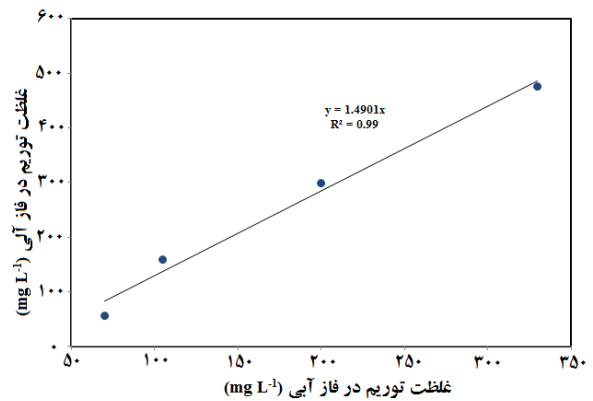
پی دارد. بنابراین، مقاومت اصلی در برابر انتقال توریم ناشی از مقاومت در فاز بازیابی است. در کلیه‌ی آزمایش‌های انجام شده، درصد استخراج بیش‌تر از ۹۹/۵٪ بوده است. به دلیل محدودیت در افزایش نرخ جریان پمپ پرستالتیک، اثر نرخ جریان‌های بیش از $265 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ برای فاز بازیابی بررسی نشده است. ولی نتایج شکل ۶ نشان می‌دهد که افزایش نرخ جریان فاز بازیابی از 165 به $265 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ سبب افزایش تنها ۱۵٪ در درصد بازیابی شده است و افزایش بیش‌تر نرخ جریان اثر چندانی بر افزایش درصد بازیابی نخواهد داشت.



شکل ۳. درصد انتقال توریم به عنوان تابعی از نرخ جریان در فاز غشا. [شرایط آزمایش: فاز خوراک، $0.0001 \text{ M HCl} + 180 \text{ mgL}^{-1}$ توریم؛ فاز غشا، $0.2 \text{ M D}_2\text{EHPA}$ ؛ فاز بازیابی، سولفوریک اسید 1.5 M ؛ $T=25^\circ\text{C}$ ؛ $t_s = 3 \text{ hr}$].



شکل ۴. درصد انتقال توریم بر نرخ جریان فاز خوراک در دو نرخ جریان‌های مختلف فاز بازیابی. [شرایط آزمایش: محلول خوراک، $0.0001 \text{ M HCl} + 180 \text{ mgL}^{-1}$ توریم، فاز غشا، $0.2 \text{ M D}_2\text{EHPA}$ ؛ $Q_m = 274 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ؛ فاز بازیابی، سولفوریک اسید 1.5 M ؛ $T=25^\circ\text{C}$ ؛ $t_s = 3 \text{ hr}$].



شکل ۵. منحنی تعادل استخراج معکوس توریم [شرایط آزمایش: فاز آلی، $0.2 \text{ M D}_2\text{EHPA}$ باردار شده با توریم (فاز آلی حاصل از آزمایش‌های شکل ۲)؛ فاز آبی، سولفوریک اسید 1.5 M ؛ $T=25^\circ\text{C}$ ؛ $t_s = 10 \text{ min}$].

۲.۳ اثر نرخ جریان فاز غشا بر انتقال توریم

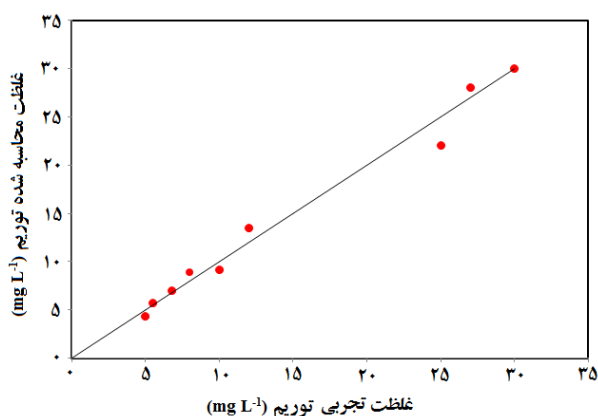
رابطه‌ی بین درصد انتقال توریم و نرخ جریان فاز غشای مایع (Q_m) در گستره‌ی 50 تا $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ در شکل ۴ نشان داده شده است.

در این آزمایش‌ها فازهای آبی (فاز خوراک و بازیابی) برای اطمینان از کاهش مقاومت انتقال جرم در آن‌ها با استفاده از هم‌زن مغناطیسی به شدت هم‌زده می‌شد و غشای مایع توسط پمپ پرستالتیک به صورت گردشی جریان می‌یافت. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش نرخ جریان فاز غشا از 50 تا $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ، درصد انتقال افزایش می‌یابد و در بعد از آن، تغییری در درصد انتقال مشاهده نمی‌شود. بنابراین، در نرخ جریان $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ در فاز غشا، مقاومت انتقال جرم در فاز غشا سهم قابل اغماض در مقاومت انتقال جرم کل دارد. لازم به ذکر است در آزمایش‌های انجام شده، درصد استخراج توریم بیش از ۹۹/۵٪ بوده است.

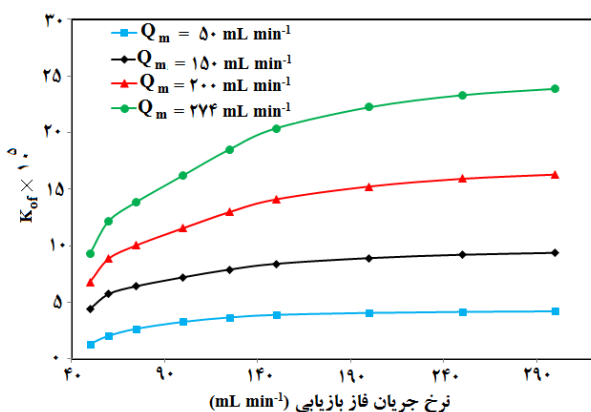
۳.۳ اثر نرخ جریان فازهای بازیابی و خوراک بر انتقال توریم

برای بررسی تأثیر نرخ جریان فازهای بازیابی و خوراک بر درصد انتقال توریم در گستره‌ی 78 تا $265 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ، نرخ جریان فاز غشای مایع $274 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ انتخاب شد تا بر اساس آنچه که در بخش ۲.۳ گفته شد، اثر مقاومت انتقال جرم در فاز غشا ناچیز شده و بررسی انجام شده منعکس‌کننده‌ی اثر مقاومت انتقال جرم در تنها فازهای خوراک و بازیابی باشد. یافته‌ها در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود افزایش نرخ جریان فاز خوراک اثر محسوسی بر انتقال توریم ندارد، اما افزایش نرخ جریان فاز بازیابی (شکل ۶)، افزایش درصد انتقال توریم را در

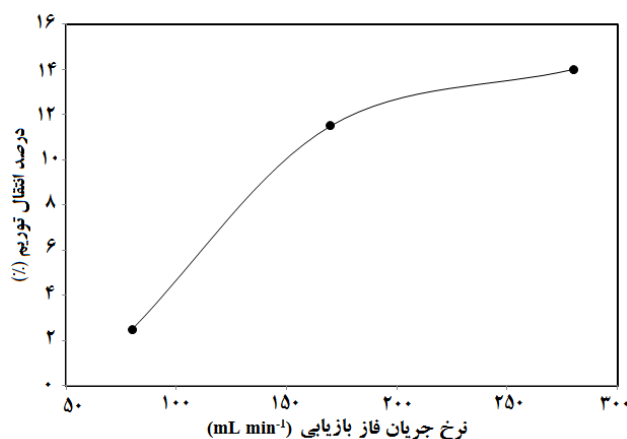
با توجه به رابطه‌های ارائه شده برای ضرایب موضعی، تغییرات ضریب انتقال جرم کلی بین فازهای خوراک و غشا و فازهای غشا و بازایی در نرخ جریان‌های مختلف فاز غشا برحسب نرخ جریان فاز بازایی در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. در این جا نرخ جریان فاز خوراک ثابت و برابر $78 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ در نظر گرفته شده است. با توجه به عدم وابستگی انتقال توریم به نرخ جریان فاز خوراک، این نمودارها را می‌توان برای نرخ جریان‌های بالاتر فاز خوراک نیز استفاده کرد. در محدوده‌ی نرخ جریان‌های بررسی شده، ضریب کلی انتقال جرم بین فازهای خوراک و غشا، و فازهای غشا و بازایی بر مبنای فاز خوراک، به ترتیب، کم‌تر از 2.5×10^{-4} و $4 \times 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ است.



شکل ۶. مقایسه‌ی غلظت تجربی و محاسبه شده‌ی توریم در فاز بازایی.



شکل ۸. ضریب انتقال جرم کل بین فازهای خوراک و غشا بر مبنای فاز خوراک (K_{of}) بر حسب نرخ جریان فاز بازایی در نرخ جریان‌های مختلف فاز غشا. [شرایط آزمایش: محلول خوراک، $\text{HCl } 0.1001 \text{ M} + 180 \text{ mgL}^{-1}$ توریم، $Q_f = 78 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ؛ فاز غشا، $0.2 \text{ M D}_2\text{EHPA}$ ؛ فاز بازایی، سولفوریک اسید 1.5 M ؛ $T=25^\circ\text{C}$].



شکل ۹. درصد انتقال توریم به صورت تابعی از نرخ جریان فاز بازایی. [شرایط آزمایش: محلول خوراک، $\text{HCl } 0.1001 \text{ M} + 180 \text{ mgL}^{-1}$ توریم، $Q_f = 78 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ؛ فاز غشا، $0.2 \text{ M D}_2\text{EHPA}$ ؛ $Q_m = 274 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ؛ فاز بازایی، سولفوریک اسید 1.5 M ؛ $T=25^\circ\text{C}$ ؛ $t_s = 3 \text{ hr}$].

۴.۳ ضرایب انتقال جرم

با توجه به تشابه هندسی بین محفظه‌های سلول انتقال، در محاسبه‌ی ضریب انتقال جرم موضعی فازهای بازایی و خوراک توان عدد رینولدز یکسان انتخاب شد [معادله‌های ۱۱ تا ۱۳]. برای تعیین ضرایب این معادله‌ها، از نرم‌افزار متلب^۱ استفاده و با کمک تابع `fminsearch` آن، تابع هدف زیر، کمینه شد:

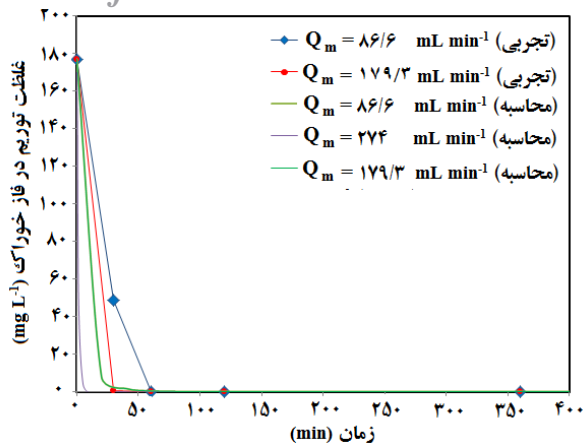
$$O.F = \frac{\sum_{i=1}^n |C_{i,d,exp} - C_{i,d,cal}|}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n |C_{i,a,exp} - C_{i,a,cal}|}{n} \quad (14)$$

هم‌چنین برای محاسبه‌ی غلظت‌ها در سه فاز خوراک، غشا و بازایی، دستگاه معادله‌های دیفرانسیل ۷ تا ۹ با استفاده از تابع `ode45` نرم‌افزار مطلب حل شد.

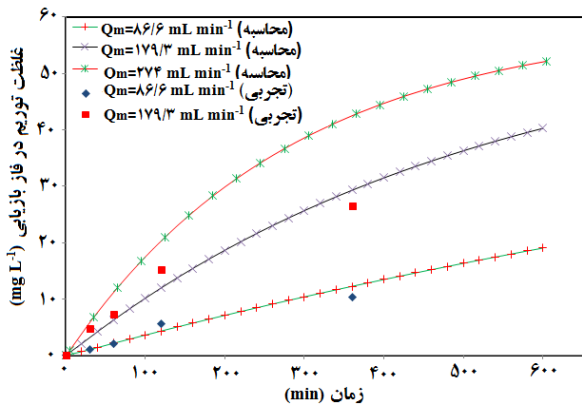
بر این اساس، پارامترهای معادله‌های ۱۱ تا ۱۳ محاسبه و در جدول ۱ درج شده است. هم‌چنین در شکل ۷ نتایج تجربی با نتایج حاصل از محاسبه مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بین نتایج تجربی و محاسبه هم‌سویی قابل قبولی وجود دارد.

جدول ۱. ضرایب تخمین زده شده برای رابطه‌های تجربی ضرایب موضعی

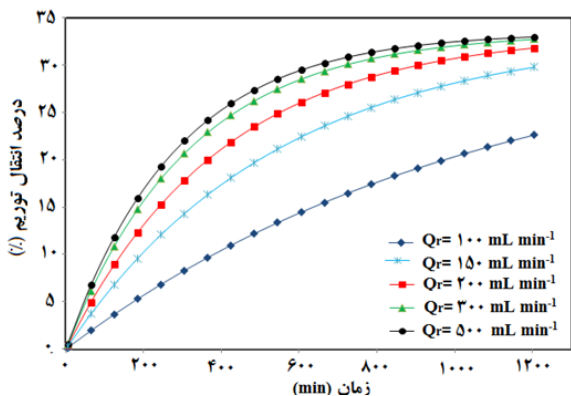
انتقال جرم	a	توان رینولدز
خوراک	$a_f = 4.6935 \times 10^{-7}$	۲,۶۴۴۰
غشا	$a_m = 4.650 \times 10^{-10}$	۱,۴۹۶۳
بازایی	$a_r = 7.0294 \times 10^{-12}$	۲,۶۴۴۰



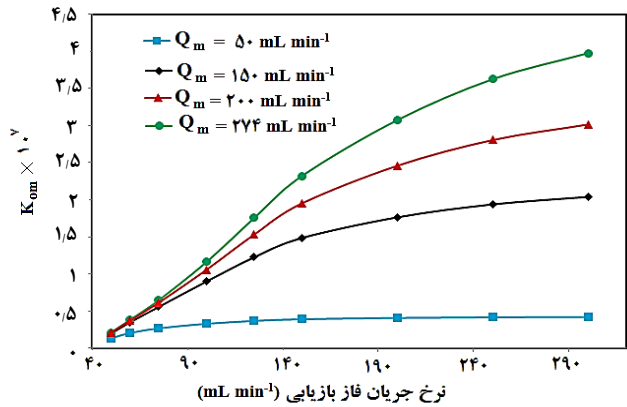
شکل ۱۰. تغییرات زمانی غلظت توریم در فاز خوراک در نرخ جریان‌های مختلف فاز غشا. [شرایط آزمایش: فاز خوراک $0.1M HCl + 180 mgL^{-1}$ توریم، $Q_f = 265 mL.min^{-1}$ ؛ فاز غشا، $0.2 M D_7EHPA$ ؛ فاز بازیابی، سولفوریک اسید $1.5 M$ ؛ $T = 25^\circ C$ ؛ نرخ جریان فاز خوراک و بازیابی $[Q_f = 265 mL.min^{-1}]$.



شکل ۱۱. تغییرات زمانی غلظت توریم در فاز بازیابی برای نرخ جریان‌های مختلف فاز غشا. [شرایط آزمایش: فاز خوراک محلول $0.1M$ هیدروکلریک اسید + $180 mgL^{-1}$ توریم، نرخ جریان $265 mL.min^{-1}$ ؛ فاز غشا، $0.2 M D_7EHPA$ ؛ فاز بازیابی، محلول سولفوریک اسید $1.5 M$ با نرخ جریان $[T = 25^\circ C$ ؛ $265 mL.min^{-1}]$.



شکل ۱۲. سینتیک بازیابی توریم از غشای باردار. [شرایط آزمایش: فاز خوراک $0.1M$ هیدروکلریک اسید محتوی $180 mgL^{-1}$ توریم و با نرخ جریان $265 mL.min^{-1}$ ؛ فاز غشا، $0.2 M D_7EHPA$ با نرخ جریان $274 mL.min^{-1}$ ، فاز بازیابی، سولفوریک اسید $1.5 M$ ؛ $T = 25^\circ C$].



شکل ۹. ضریب انتقال جرم کل بین فازهای غشا و بازیابی بر مبنای فاز غشا (K_{om}) بر حسب نرخ جریان فاز بازیابی در نرخ جریان‌های مختلف فاز غشا. [شرایط آزمایش: محلول خوراک، $0.1M HCl + 180 mgL^{-1}$ توریم، $Q_f = 78 mL.min^{-1}$ ؛ فاز غشا، $0.2 M D_7EHPA$ با نرخ جریان $78 mL.min^{-1}$ ؛ فاز بازیابی، سولفوریک اسید $1.5 M$ ؛ $T = 25^\circ C$].

۵.۳ سینتیک انتقال توریم در غشای مایع جریان پیوسته

سینتیک انتقال توریم در دو نرخ جریان $86/65$ و $179/3 mL.min^{-1}$ برای فاز غشا مورد بررسی قرار گرفت. نرخ جریان فاز بازیابی و فاز خوراک برابر $265 mL.min^{-1}$ انتخاب شد. تغییرات غلظت توریم در فازهای خوراک و بازیابی در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که استخراج یون‌های فلزی از محلول خوراک نسبت به استخراج معکوس آن‌ها از فاز غشای باردار سینتیک سریع‌تری را ارائه می‌دهد. با استفاده از ضرایب انتقال جرم به دست آمده، سینتیک انتقال توریم محاسبه و در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ با خط پُر نشان داده شده است. نتایج محاسبه شده با دقت خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی می‌کند.

در شکل ۱۲ نیز تغییرات زمانی درصد انتقال توریم، در نرخ جریان‌های مختلف فاز بازیابی برای نرخ جریان فاز غشای مایع و فاز خوراک به ترتیب، برابر با 274 و $265 mL.min^{-1}$ نشان داده شده است.

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در این نرخ جریان انتخاب شده برای غشای مایع و فاز خوراک، مقاومت اصلی انتقال جرم در فاز بازیابی خواهد بود. در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود پس از گذشت ۲۰ ساعت، در نرخ جریان‌های بالاتر از $300 mL.min^{-1}$ ، تغییرات درصد انتقال ناچیز خواهد بود. در این حالت پس از گذشت ۲۰ ساعت حداکثر انتقال حاصل حدود 33% است و افزایش بیش‌تر زمان تغییر چندانی بر انتقال ندارد. دلیل این امر از بررسی داده‌های تعادلی استخراج معکوس (شکل ۳) مشخص می‌شود. در حالتی که غشای مایع و فاز خوراک با حجم مشخص به صورت برگشتی از مجاورت هم عبور می‌کنند سرانجام تعادل بین دو فاز برقرار می‌شود.

9. L. Boyadzhiev, et al., *Membrane Separation Technology, Principles and Applications*, Elsevier Science, (1994).
10. R.D. Noble, J.D. Way (Eds.), *Liquid Membranes, Theory and Applications*, ACS Press, Washington, (1987).
11. T. Araki, H. Tsukube (Eds.), *Liquid Membranes; Chemical Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1990).
12. X.-J. Yand, A.G. Fane, *Sep. Purif. Technol.* **34**, 1873 (1999).
13. D. Nanda, et al., *Facilitated transport of Th(IV) across bulk liquid membrane by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, *Separation Science and Technology*, **36**, 2489 (2001).
14. A.K. Dinkar, et al., *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 (2013).
15. V.K. Jain, et al., *Selective Extraction, Preconcentration and Transport Studies of Thorium(IV) Using Octa-Functionalized Calix[4]resorcinarene-Hydroxamic Acid*, *Analyt. Sci.* **21**, 129 (2005).
16. S.H. Yin, et al., *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 (2015).
17. B. Dalai, et al., *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 (2012).
18. M.S. Gasser, E. Zaki, H.F. Aly, *Effect of an electric field on the transport of Th(IV) in the presence of Eu(III) and U(VI) through supported liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **76**(12), 1267 (2017).
19. S. Panja, et al., *Transport of Thorium(IV) Across a Supported Liquid Membrane Containing N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as the Extractant*, *Separation Science and Technology*, **45**, 1112 (2010).
20. P. Ura, et al., *Feasibility Study on the Separation of Uranium and Thorium by a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane and Mass Transfer Modeling*, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(5), 673 (2006).
21. S. Ammari Allahyari, et al., *Th(IV) recovery from aqueous waste via hollow fiber renewal liquid membrane (HFRLM) in recycling mode: modelling and experimental validation*, *RSC Advances*, **7**, 7413 (2017).
22. Alexander M. St John, Robert W. Cattrall, Spas D. Kolev, *Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, *Journal of Membrane Science*, **364**(1-2), 354 (2010).

۴. نتیجه‌گیری

انتقال توریم از محیط هیدروکلریک اسید به محیط سولفوریک اسید با استفاده از غشای مایع جریان پیوسته‌ی (CFLM) حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید 0.2 M ، مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها نشان داد که با افزایش نرخ جریان فازهای غشا و بازیابی بازده انتقال یون‌های توریم افزایش می‌یابد در حالی که نرخ جریان فاز خوراک تأثیر معنی‌داری بر فرایند انتقال توریم (IV) ندارد و برای نرخ جریان‌های بزرگ‌تر از $78\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ آهنگ انتقال توریم ثابت باقی می‌ماند. در نرخ جریان بیش‌تر از $274\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ برای فاز غشا و $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ برای فاز بازیابی، مقاومت انتقال جرم در این فازها حذف و یا به کمینه مقدار خود می‌رسد. بررسی‌های سینتیکی سیستم مورد مطالعه نشان داد که استخراج یون‌های فلزی از محلول خوراک نسبت به استخراج معکوس آن‌ها در فاز آبی بازیابی سینتیک سریع‌تری را ارائه می‌دهد.

مراجع

1. L. Boyadzhiev, Z. Lazarova, *In: Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Noble, R.D.; Stern, S.A., eds.; Elsevier Science B.V. **283** (1995).
2. R.A. Bartsch, et al., *In: Chemical Separations with Liquid Membranes*, Bartsch, R.A.; Way, J.D., eds.; ACS symposium series number 642, ACS, Washington, DC, **1** (1996).
3. A.M. Sastre, et al., *Improved techniques in liquid membrane separations: An overview*. *Sep. Purif. Methods*, **27**, 213 (1998).
4. P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, *Liquid membrane based separations of actinides and fission products*. *Indian J. Chem.*, **42A**, 2925 (2003).
5. D.J. Kathios, et al., *A preliminary evaluation of microporous hollow fiber membrane modules for the liquid-liquid extraction of actinides*. *J. Membr. Sci.*, **97**, 251 (1994).
6. A. Geist, et al., *Application of novel extractants for actinide (III)=lanthanide (III) separation in hollow-fibre modules*, *Membr. Technol.*, **5**, 5 (2003).
7. A. Geist, M. Weigl, K. Gommer, *Minor actinide partitioning by liquid-liquid extraction: Using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)-dithiophosphinic acid and TOPO in a hollow fiber module for americium(II)-lanthanides (III) separation*. *Sep. Sci. Technol.*, **37**, 3369 (2002).
8. A. Bhattacharyya, et al., *Separation of trivalent actinides from lanthanides using hollow fiber supported liquid membrane containing Cyanex-301 as the carrier*. *J. Membr. Sci.*, **312**, 1 (2008).

23. A. St John, R. Cattrall, S. Kolev, *Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*. *Journal of Membrane Science*, **242**, 409-410, (2012).
24. S. Tavakoli, *Kinetic and mechanism of thorium(IV) transport through a bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene*, M.S thesis, *Shahid Beheshti University*, Chap. 3, 35 (2015).
25. S. Tavakoli, et al., *Kinetic and mechanism of thorium(IV) transport through a bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene*, *Journal of Separation Science and Engineering*, **9**(2), 37 (2017).
26. W. Lewis, W. Whitman, *Principles of gas absorption*, *Industrial & Engineering Chemistry*, **16**, 1215 (1924).
27. R.E. Treybal, *Mass transfer operations*. New York (1980).
28. W.G. Whitman, *The two film theory of gas absorption*. *Int J Heat Mass Transf*, **5**(5), 429-33 (1962).