



بهینه‌سازی فرایندهای استخراج حلالی و تهی‌سازی توریم از محلول فروشویی کانسنگ توریم

امیرحسین کلانتری^۱، محمد اتوکش^۱، حسن زارع توکلی^{۲*}، داود قدوسی‌نژاد^۲

۱. گروه مهندسی هسته‌ای، چرخه سوخت هسته‌ای، دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۱۱۱۴-۱۴۵۶۵، تهران - ایران
۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

*Email: hzare@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۴/۱۹ تاریخ بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۵/۲۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۶/۱۳

چکیده

در این تحقیق بهینه‌سازی پارامترهای فرایندهای استخراج حلالی و تهی‌سازی (استریپینگ) در جداسازی توریم از محلول فروشویی شده کانسنگ معدن چاه‌گز با استفاده از استخراج‌کننده D2EHPA مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای مؤثر در فرایند استخراج حلالی با هدف افزایش استخراج توریم و کاهش استخراج آهن با استفاده از روش طراحی آزمایش، بررسی شدند. بر اساس نتایج بهینه‌سازی فرایند استخراج حلالی، استخراج توریم ۹۹/۴۷٪ و استخراج آهن ۹/۶۰٪ با شرایط بهینه: pH محلول لیچ لیکور برابر با ۰/۶، مدت زمان اختلاط برابر با ۲ دقیقه، نسبت فاز آلی به آبی: ۱ به ۲ و درصد حلال ۱۶ به‌دست آمد. با بهینه‌سازی فرایند تهی‌سازی میزان بازیابی توریم و آهن به ترتیب ۸۹/۷۵٪ و ۰/۶٪ در مدت زمان ۳:۳۴ دقیقه با نسبت فاز آلی به آبی: ۲ به ۱ و با غلظت ۳/۹ مولار سولفوریک اسید حاصل شد.

کلیدواژه‌ها: استخراج حلالی، تهی‌سازی، توریم معدن چاه‌گز، D2EHPA، طراحی آزمایش

Optimization of thorium solvent extraction and stripping processes from the leach liquor of thorium ore

A.H. Kalantari¹, M. Outokesh¹, H. Zare Tavakoli^{2*}, D. Ghoddocy Nejad²

1. Department of Nuclear Engineering, Nuclear Fuel Cycle, Faculty of Energy Engineering, Sharif University of Technology, P.O.Box: 14565-1114, Tehran - Iran

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

Research Article

Received: 10.7.2023, Revised: 16.8.2023, Accepted: 4.9.2023

Abstract

This research investigates and optimizes the parameters of solvent extraction processes using thorium leach solutions from Chahgaz ore with D2EHPA. The effective parameters in the solvent extraction process were evaluated through experimental design to maximize thorium extraction and minimize iron extraction. Under optimum conditions—pH 0.6, extraction time of 2 minutes, 16% solvent concentration, and an organic-to-aqueous phase ratio of 1:2—thorium and iron recoveries were 99.47% and 9.60%, respectively. For the optimization of the stripping process, 89.75% thorium and 0.6% iron were recovered in 3.34 minutes with an organic-to-aqueous phase ratio of 2:1 and a sulfuric acid concentration of 3.9M.

Keywords: Solvent extraction, Stripping, Chahgaz mine thorium, D2EHPA, Design of experiment



۱. مقدمه

توریم یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده محسوب می‌شود که از طریق بمباران نوترونی به اورانیوم ۲۳۳ تبدیل می‌شود و یک سوخت بارور برای رآکتورهای هسته‌ای و به ویژه برای رآکتورهای دما بالا محسوب می‌شود [۱-۳]. تاکنون در کشور در صنایع نوینی چون صنعت هسته‌ای آن‌گونه که به برخی از عناصر فلزی کم‌یاب، نظیر زیرکونیم و اورانیوم اهمیت داده شده به توریم و خاکی‌های نادر در دسته فلزات صنعتی، شیمیایی گران‌بها توجه لازم نشده است. این مهم در حالی است که تعداد قابل توجهی از آنها می‌توانند در صنعت هسته‌ای و فن‌آوری برتر از مصرف عمده‌ای برخوردار شوند. این کاربردها شامل استفاده از آنها به عنوان جاذب نوترون برای اسکاندیم و اوروپیم، اندازه‌گیری شار نوترونی برای دیسپرسیسم (Dy)، غلاف نوترون برای گادولینیم (Gd)، کنترل هسته‌ای برای عنصر اربیم و دیگر کاربردهای مشابه در فن‌آوری هسته‌ای و در تولید رادیودارو برای عناصر لوتسیسم و ایتربیسم می‌شوند [۴-۶].

از دیدگاه هیدرومتالورژی، استخراج با حلال در جداسازی و خالص‌سازی توریم، اورانیوم و پلوتونیوم، زیرکونیم و هافنیم، جداسازی کبالت و نیکل، جداسازی و خالص‌سازی عناصر خاکی کمیاب و غیره استفاده می‌شود. بزرگ‌ترین مزیت آن، توانایی آن در جداسازی انتخابی فلزات حتی بسیار مشابه است [۷-۹]. حلال دو اتیل هگزیل فسفریک اسید (D₂EHPA) که استخراج‌کننده معروف از گروه اسیدهای ارگانوفسفری است و بر اساس روش تبادل کاتیونی استخراج می‌کند. این ماده یک استخراج‌کننده اسیدی بسیار قوی است که معمولاً در محیط‌های سولفوریکی کاربرد دارد و برای استخراج بسیاری از عناصر چون توریم، اورانیوم، وانادیم، روی، مس، آهن، عناصر نادر خاکی و دیگر فلزات گران‌بها به کار می‌رود [۱۰-۱۲].

شرایط بهینه جداسازی توریم و اورانیوم با استفاده از استخراج‌کننده‌های خنثی با روش تاگوچی توسط اسکندرنسب^۱ بررسی شده است. شرایط آزمایشگاهی مورد مطالعه در غلظت ۰/۱-۵ مولار با نیتریک اسید، سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید و استفاده از استخراج‌کننده‌های تری بوتیل فسفات (TBP)، تری اکتیل آمین (TOA)، تری کاپریلیل متیل آمونیم کلرید (Aliquat ۳۳۶) انجام شد و شرایط بهینه جداسازی توریم از اورانیوم در محلول ۵ مولار نیتریک اسید و استخراج‌کننده Aliquat ۳۳۶ به دست آمد که در این شرایط توریم به صورت انتخابی به ترتیب با راندمان و فاکتور جداسازی ۹۷/۵٪ و ۳۳/۰۳ جداسازی شده است [۱۳].

بازیابی توریم، اورانیوم و عناصر نادر خاکی از باقی‌مانده‌های صنایع توسط آمارال^۲ و همکاران بررسی شد. استخراج حلالی با مخلوطی از ۳۳۶ Primene JM-T/Alamine در غلظت بهینه ۰/۰۵M Primene JM-T و ۳۳۶ M Alamine ۰/۱ صورت گرفت که در این شرایط فاکتور جداسازی توریم به عناصر خاکی، اورانیوم به عناصر خاکی به ترتیب ۱۴۵، ۲۹۲ و فاکتور جداسازی توریم به آهن، اورانیوم به آهن به ترتیب ۲۰۳ و ۴۱۰ به دست آمد [۱۴].

جداسازی اورانیوم، توریم و ایتربیسم با خلوص بالا از لیج لیکور سولفات ال-گارا توسط عبدالله^۳ مطالعه شد. تقریباً استخراج کامل اورانیوم (۹۹٪) با استفاده از ۳۳۶ Alamine در کروزن در اسیدیته ۰/۸ صورت گرفت. به دنبال آن رسوب‌دهی انتخابی توریم به صورت توریم پراکسید در اسیدیته ۱/۹ به وسیله هیدروژن پراکسید ۳۰٪ صورت گرفت. در ادامه ایتربیسم به صورت انتخابی به وسیله مخلوط Primene JM-T و کروزن در اسیدیته ۱/۵ از عناصر نادر خاکی جدا گردید [۱۵].

استخراج حلالی، جداسازی و بازیابی توریم از لیج لیکور مونازیت کره توسط چونگ^۴ و همکاران بررسی گردید. در این پژوهش استخراج‌کننده‌های تجاری متنوعی همچون Primene JM-T، Amine، D₂EHPA و PC۸۸۸ به منظور جداسازی انتخابی توریم از اورانیوم و عناصر نادر خاکی ارزیابی و بهینه شده است. نتایج حاکی از آنست که جداسازی مؤثر توریم به ترتیب با PC۸۸۸ > D₂EHPA > Primene JM-T صورت گرفته است و فاکتور جداسازی بالا در اسیدیته بالای لیج لیکور (۲/۵ mol/L) صورت گرفته است [۱۶].

با توجه به مطالعات صورت گرفته مشاهده می‌شود که در تمرکز بر استحصال این عنصر در سطح جهانی بیشتر روی منابع فسفات (کانی مونازیت) و کربناته (کانی زئوتیم) بوده است و توجه کمتری بر روی منابع سیلیکاته توریم‌دار (کانی توریت) شده است. در این تحقیق با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی جهت بهینه‌سازی پارامترهای فرایندهای استخراج حلالی و استریپینگ (تهی‌سازی) از محلول فروشویی کانسنگ حاوی توریت معدن چاه‌گز مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. مواد و روش پژوهش

۱.۲ مواد شیمیایی

حلال D₂EHPA به عنوان استخراج‌کننده آلی و کروزن به عنوان رقیق‌کننده در فرایند استخراج حلالی مورد استفاده قرار

2. Amaral
3. Abdellah
4. Chung



داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌ها به‌صورت آماری تجزیه و تحلیل شدند تا اهمیت فاکتورها، مقادیر بهینه آنها و اثر متقابل بین آنها شناسایی شده و بهترین مدل برای تخمین درصد استخراج توریم در فرایند استخراج حلالی و مقدار بازیابی توریم در فرایند تهی‌سازی ارائه شود.

۳. یافته‌ها و تحلیل نتیجه‌ها

۳.۱. بهینه‌سازی پارامترهای فرایند استخراج حلالی

جهت بهینه‌سازی پارامترهای فرایند استخراج حلالی، پس از واردکردن بازه‌های مذکور و تعریف کردن پارامترهای ورودی و پاسخ، نرم‌افزار آزمایش‌هایی را ارائه داده که پس از انجام آنها نتایج وارد نرم‌افزار شده است، اطلاعات در جدول ۱ نمایش داده شده است. با توجه به این‌که مهم‌ترین ناخالصی در محلول فروشویی، آهن است، آزمایش‌ها با هدف افزایش استخراج توریم و کاهش استخراج آهن انجام شدند.

کیفیت برازش مدل به‌وسیله ضریب همبستگی (ضریب تعیین)، R^2 ، بیان می‌شود. این ضریب برای درصد توریم طی فرایند استخراج حلالی، ۰/۹۶۰۷ به‌دست آمده که نشان می‌دهد مدل برای ارائه رابطه واقعی بین متغیرها مناسب است. بر اساس نتایج آزمایش‌های به‌دست آمده و با استفاده از تحلیل نرم‌افزار، مدل درجه دوم اصلاح شده انتخاب شد. مدل کد شده جهت تخمین درصد استخراج توریم به صورت رابطه ۲ و مدل کد شده جهت تخمین درصد استخراج آهن به صورت رابطه ۳ پیشنهاد شده است.

$$\begin{aligned} \text{Recovery Th} = & 98.33 + 0.5371 * A - 0.3654 * B + 0.9271 * C \\ & + 0.3287 * D - 0.6094 * AB - 0.8581 * AC + 0.2269 * AD - \\ & 0.5144 * BC + 0.3881 * BD - 0.0931 * CD - 0.3822 * A^2 + \\ & 0.0753 * B^2 - 0.6422 * C^2 + 0.1153 * D^2 \end{aligned} \quad (2)$$

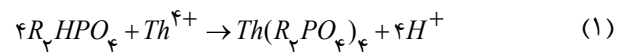
$$\begin{aligned} \text{Recovery Fe} = & 20.51 + 3.33 * A + 2.04 * B + 2.33 * C + \\ & 3.05 * D + 1.17 * AB + 1.17 * AC + 0.4594 * AD + \\ & 0.9794 * BC - 2.17 * BD - 0.2394 * CD - 0.2486 * A^2 \\ & - 0.1224 * B^2 + 0.5626 * C^2 + 2.19 * D^2 \end{aligned} \quad (3)$$

A، B، C، D مقادیر کد شده به ترتیب برای فاکتورهای نسبت فاز آلی به آبی، زمان، درصد حلال و pH هستند. میزان تأثیر هر کدام از متغیرهای مستقل به‌وسیله ضرایب آنها مشخص می‌شود. خط ۴۵ درجه می‌تواند به خوبی میزان پراکندگی مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی را مقایسه کند (شکل ۱).

گرفت. در فرایند تهی‌سازی از سولفوریک اسید با خلوص ۹۶-۹۸٪ در غلظت‌های مختلف استفاده گردید. محلول فروشویی شده کانسنگ معدن چاه‌گز نیز به عنوان منبع توریم مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نهایی توریم با شرایط بهینه لیچینگ [۱۷] در محلول فروشویی ۹۰۰ ppm و همچنین غلظت آهن در محلول فروشویی ۶۲۲۰ ppm به‌دست آمد که برای انجام آزمایش‌های استخراج با حلال آماده‌سازی شد.

۲.۲. روش پژوهش

با در نظر گرفتن استخراج توریم از محلول فروشویی واقعی در حضور یون‌های مزاحم کانسنگ با روش استخراج حلالی، آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفت. از محلول فروشویی به‌عنوان فاز آبی استفاده گردید و pH فاز آبی با استفاده از سدیم هیدروکسید تنظیم شد. حلال D2EHPA مطابق با سازوکار تبادل کاتیونی عمل می‌کند. برای یون قابل استخراج Th^{4+} ، واکنش به‌صورت رابطه ۱ خواهد بود [۱۶]:



دو فاز آبی و آلی با نسبت فازی مشخص به یک بشر شیشه‌ای منتقل شدند و برای مدت زمان مشخص روی همزن مغناطیسی با دور مشخص و در دمای محیط قرار داده شدند تا به طور کامل با یکدیگر مخلوط گردند و حداکثر استخراج فلزات از یک فاز به فاز دیگر انجام شود. پس از رسیدن به تعادل به‌وسیله دکانتور دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شده و غلظت توریم در فاز آبی با استفاده از آنالیز ICP-OES مشخص و همچنین غلظت فلز در فاز آلی با انجام موازنه مواد تعیین گردید. پارامترهای مؤثر در استخراج حلالی عبارتند از: غلظت استخراج‌کننده، زمان تماس دو فاز در هر دو فرایند، نسبت فاز آلی به آبی در فرایند استخراج. پارامترهای مؤثر در فرایند تهی‌سازی عبارتند از: غلظت اسید، نسبت فاز آبی به آلی، pH. برای بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی مؤثر در استخراج حلالی توریم و تهی‌سازی از روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) با استفاده از نرم‌افزار Design Expert v.۱۲ استفاده شده است. در فرایند استخراج حلالی تعداد ۳۰ آزمایش برای بهینه‌سازی فرایند طراحی شدند. در قسمت تهی‌سازی تعداد ۲۰ آزمایش برای بهینه‌سازی فرایند طراحی شدند. داده‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های انجام شده به‌صورت آماری تجزیه و تحلیل شدند تا اهمیت فاکتورها، مقادیر بهینه آنها و اثر متقابل بین آنها شناسایی شده و بهترین مدل برای تخمین درصد بازیابی توریم در فرایند تهی‌سازی ارائه شود.



از تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) می‌توان برای ارزیابی سطح بحرانی مرزها استفاده نمود، در جدول ۲ خلاصه‌ای از اثرات پارامترها توسط نرم‌افزار قابل مشاهده است. بدین صورت که هرچه مقدار F-value بیشتر باشد، اثرگذاری آن پارامتر در بهینه‌سازی مؤثرتر خواهد بود. با بررسی مقدار F-value می‌توان اثر پارامترهای ورودی را بر درصد استخراج به صورت زیر بیان کرد:

$$\text{زمان} > \text{O/A} > \text{pH} > \text{درصد حلال}$$

۱.۱.۳ تأثیر نسبت فاز آلی به آبی و زمان اختلاط دو فاز
تأثیر نسبت فاز آلی به آبی (O/A) و زمان اختلاط در شرایط پایدار پارامترهای درصد حلال و pH در شکل ۲ نشان داده شده است. با کاهش زمان و افزایش نسبت فاز آلی به آبی در شرایط درصد حلال برابر با ۱۲ و pH محلول برابر با ۱، درصد استخراج توریم به شدت بالا می‌رود. این مقدار بالای ۹۹٪ انتقال را به همراه دارد.

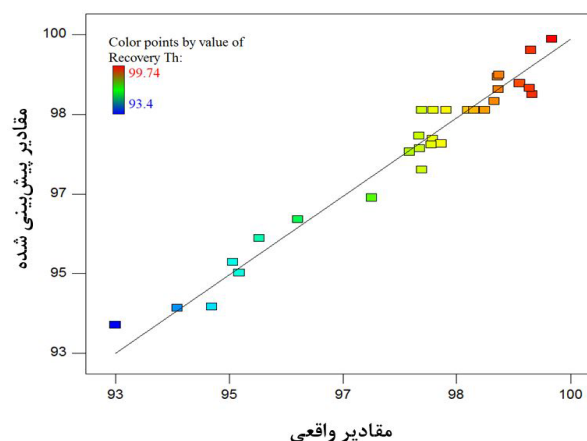
۲.۱.۳ تأثیر نسبت فاز آلی به آبی و درصد حلال
در شکل ۳ اثرات پارامترهای نسبت فاز آلی به آبی و درصد حلال در شرایط پایدار پارامترهای زمان اختلاط دو فاز برحسب دقیقه و pH، نشان داده شده است. در زمان ثابت ۶ دقیقه و pH برابر با ۱ در درصدهای پایین حلال و با نسبت فاز آلی به آبی کمتر، کمترین میزان استخراج مشاهده می‌شود و همچنین این روند با افزایش درصد حلال و نسبت فاز آلی به آبی، بیشترین مقدار استخراج توریم را در بر خواهد داشت.

جدول ۲. آنالیز واریانس جهت بهینه‌سازی پارامترهای استخراج حلالی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	F-value	P-value
مدل	۸۱٫۲۳	۱۱	۴۰٫۱۶	<۰٫۰۰۰۱
O/A : A	۶۹۲	۱	۳۷٫۶۵	<۰٫۰۰۰۱
B: زمان (دقیقه)	۳٫۲۰	۱	۱۷٫۴۳	۰٫۰۰۰۶
C: درصد حلال	۲۰٫۶۳	۱	۱۱۲٫۱۹	<۰٫۰۰۰۱
pH : D	۹٫۴۹	۱	۵۱٫۶۰	<۰٫۰۰۰۱
AB	۵٫۹۴	۱	۳۲٫۳۱	<۰٫۰۰۰۱
AC	۱۱٫۷۸	۱	۶۴٫۰۸	<۰٫۰۰۰۱
AD	۰٫۸۲	۱	۴٫۴۸	۰٫۰۴۸۵
BC	۴٫۲۳	۱	۲۳٫۰۲	۰٫۰۰۰۱
BD	۲٫۴۱	۱	۱۳٫۱۱	۰٫۰۰۲۰
A ^۲	۱٫۶۹	۱	۲۵٫۵۰	<۰٫۰۰۰۱
C ^۲	۱۲٫۶۲	۱	۶۸٫۶۲	<۰٫۰۰۰۱
باقی‌مانده	۳٫۳۱	۱۸	-	-
عدم برازش	۲٫۶۷	۱۳	۱٫۶	۰٫۳۱۷۳
خطای خالص	۰٫۶۴	۵	-	-
مجموع کل	۸۴٫۵۴	۲۹	-	-

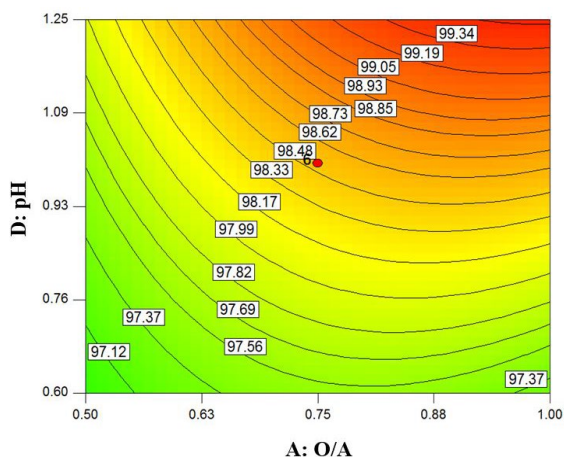
جدول ۱. طرح مرکب مرکزی آزمایش‌ها و پاسخ‌ها فرایند استخراج حلالی

اجرا	(Q/A)	زمان (دقیقه)	درصد حلال	pH	استخراج (%) Th	استخراج (%) Fe
۱	۰٫۷۵	۱۰	۱۲	۱	۹۷٫۹۹	۲۴٫۷۱
۲	۱	۸	۱۶	۱٫۲۵	۹۸٫۱۳	۳۵٫۸۰
۳	۰٫۵	۴	۸	۱٫۲۵	۹۴٫۸۰	۲۱٫۶۰
۴	۱	۸	۱۶	۰٫۷۵	۹۵٫۱۱	۳۱٫۳۷
۵	۱	۸	۸	۰٫۷۵	۹۶٫۰۵	۲۵٫۴۹
۶	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱	۹۸٫۷۶	۱۶٫۷۰
۷	۰٫۷۵	۶	۱۲	۰٫۵	۹۷٫۸۵	۲۲٫۸۳
۸	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱٫۵	۹۹٫۴۳	۳۸٫۰۵
۹	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱	۹۷٫۸۵	۱۸٫۵۰
۱۰	۱	۴	۸	۰٫۷۵	۹۸٫۰۱	۱۲٫۳۵
۱۱	۱	۴	۸	۱٫۲۵	۹۹٫۴۵	۲۷٫۴۷
۱۲	۰٫۵	۸	۱۶	۰٫۷۵	۹۷٫۶۷	۲۲٫۳۵
۱۳	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱	۹۸٫۵۲	۲۲٫۵۰
۱۴	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱	۹۸٫۶۱	۲۴٫۱۰
۱۵	۰٫۵	۴	۱۶	۰٫۷۵	۹۸٫۹۶	۱۲٫۷۵
۱۶	۰٫۵	۸	۱۶	۱٫۲۵	۹۸٫۹۵	۲۱٫۶۶
۱۷	۰٫۷۵	۲	۱۲	۱	۹۸٫۹۷	۱۷٫۶۵
۱۸	۱٫۲۵	۶	۱۲	۱	۹۷٫۸۱	۲۵٫۷۹
۱۹	۰٫۷۵	۶	۴	۱	۹۳٫۴۰	۱۹٫۲۹
۲۰	۰٫۵	۸	۸	۰٫۷۵	۹۵٫۲۰	۱۶٫۶۷
۲۱	۰٫۵	۸	۸	۱٫۲۵	۹۷٫۱۲	۱۷٫۷۲
۲۲	۰٫۷۵	۶	۲۰	۱	۹۷٫۸۲	۲۸٫۵۵
۲۳	۰٫۲۵	۶	۱۲	۱	۹۵٫۴۹	۱۵٫۵۶
۲۴	۰٫۵	۴	۸	۰٫۷۵	۹۴٫۳۰	۱۳٫۷۳
۲۵	۱	۴	۱۶	۱٫۲۵	۹۹٫۷۴	۲۸٫۶۰
۲۶	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱	۹۸٫۰۲	۱۹٫۵۵
۲۷	۱	۴	۱۶	۰٫۷۵	۹۹٫۲۷	۲۲٫۳۵
۲۸	۱	۸	۸	۱٫۲۵	۹۸٫۹۰	۲۴٫۸۰
۲۹	۰٫۷۵	۶	۱۲	۱	۹۸٫۲۰	۲۱٫۷۰
۳۰	۰٫۵	۴	۱۶	۱٫۲۵	۹۹٫۴۱	۲۲٫۲۸

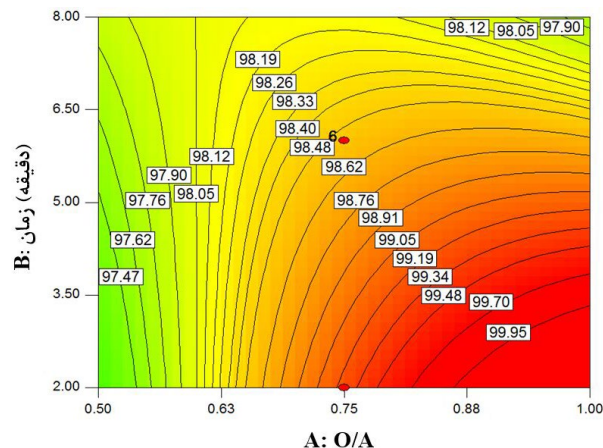


شکل ۱. مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل برحسب مقادیر واقعی در استخراج حلالی توریم.

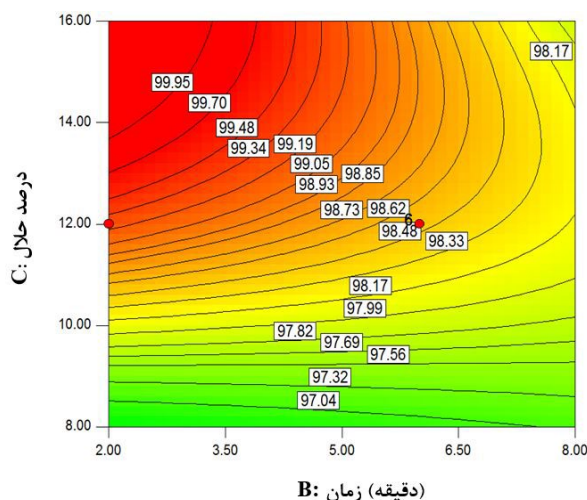




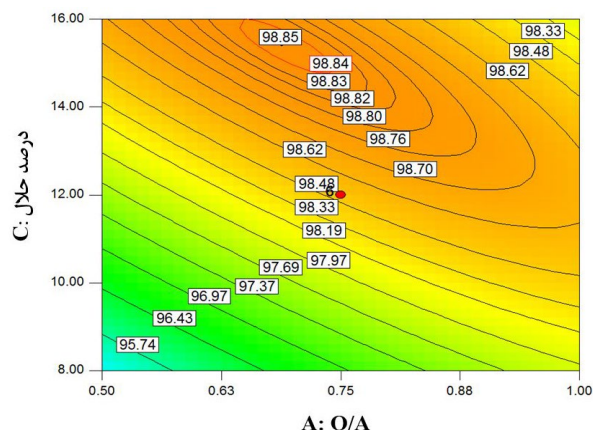
شکل ۴. تأثیر نسبت فاز آلی به آبی و pH محلول در فرایند استخراج حلالی.



شکل ۲. تأثیر نسبت فاز آلی به آبی (O/A) و زمان اختلاط دو فاز.



شکل ۵. تأثیر درصد حلال و زمان اختلاط دو فاز.



شکل ۳. تأثیر نسبت فاز آلی به آبی و درصد حلال در فرایند استخراج حلالی.

۳.۱.۳ تأثیر نسبت فاز آلی به آبی و pH فاز آبی

شکل ۴ اثر پارامترهای نسبت فاز آلی به آبی و pH در شرایط پایدار پارامترهای زمان برابر با ۶ دقیقه و درصد حلال برابر با ۱۲ را نشان می‌دهد. با افزایش نسبت فاز آلی به آبی هر چه میزان pH محلول لیج لیکور افزایش یابد بیشترین میزان استخراج توریم ملاحظه می‌گردد. در شکل ۴ همچنین مشاهده می‌شود که میزان تأثیر pH در فرایند استخراج حلالی بیشتر است.

۴.۱.۳ تأثیر درصد حلال و زمان اختلاط دو فاز

اثر پارامترهای درصد حلال و زمان اختلاط در شرایط پایدار پارامترهای نسبت فاز آلی به آبی برابر با ۰/۷۵ و pH برابر با ۱ در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش زمان اختلاط در درصدهای پایین حلال میزان استخراج توریم به شدت پایین می‌آید. همچنین مشاهده می‌شود که در زمان اختلاط ۴ دقیقه و درصد حلال ۱۶ میزان استخراج بالای ۹۹٪ را خواهیم داشت.

۵.۱.۳ تأثیر پارامترهای زمان اختلاط دو فاز و pH محلول لیج لیکور در شکل ۶ اثرات پارامترهای زمان اختلاط و pH محلول در شرایط پایدار پارامترهای نسبت فاز آلی به آبی برابر با ۰/۷۵ و درصد حلال برابر با ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش زمان اختلاط در محدوده pH پایین محلول، میزان استخراج توریم رو به کاهش است. همچنین در محدوده pH محلول بین ۱/۱۵ تا ۱/۲۵، بالاترین میزان استخراج نهایی در هر بازه زمانی برابر با ۹۹٪ مشاهده می‌شود.

۶.۱.۳ تعیین شرایط بهینه فرایند استخراج حلالی

شرایط بهینه با مطلوبیت ۱ توسط نرم‌افزار با بهره‌گیری از روش طراحی مرکب مرکزی انجام گردید، بر اساس بهینه‌سازی نرم‌افزار به منظور تأیید مدل ریاضی ارائه شده، ۳ آزمایش در نقطه بهینه انجام شد و نتایج تجربی با نتایج مدل مقایسه شد که نتایج آن در جدول ۳ نمایش داده شده است.

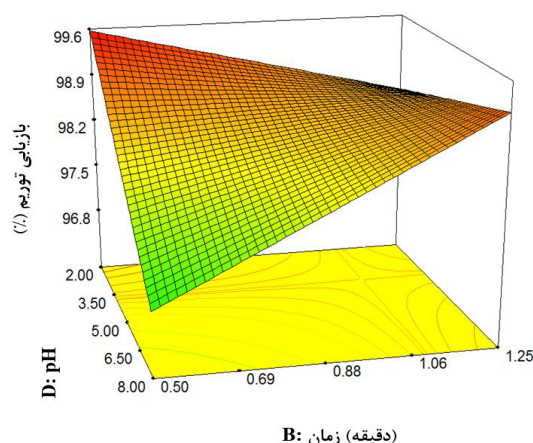


$$\begin{aligned} \text{Recovery Fe} = & 0.5751 + 0.0662 * A + 0.0762 * B + \\ & 0.1887 * C + 0.1250 * AB + 0.0750 * AC + 0.1 * BC - \\ & 0.0964 * A^2 - 0.1865 * B^2 - 0.0610 * C^2 \end{aligned} \quad (5)$$

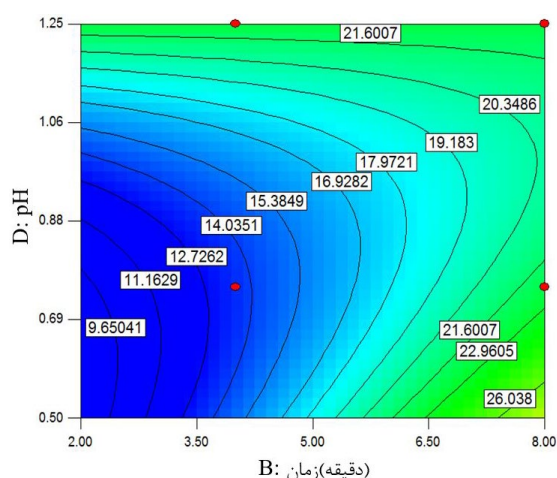
C.B.A مقادیر کد شده برای فاکتورهای زمان اختلاط، نسبت فاز آلی به آبی و غلظت سولفوریک اسید اختصاص داده شده است (جدول ۴). خط ۴۵ درجه می‌تواند به خوبی میزان پراکندگی مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی را مقایسه کند (شکل ۹).

در جدول ۵ خلاصه‌ای از اثرات پارامترها توسط نرم‌افزار قابل مشاهده است. با بررسی P-value و F-value که مقدار هر کدام برای مدل به ترتیب < 0.0001 و 33.12 است، می‌توان تأیید کرد که این مدل تطابق خوبی با اطلاعات آزمایش دارد. با بازبینی مقدار F-value می‌توان اثر پارامترهای ورودی را بر درصد تهی‌سازی به صورت زیر بیان کرد:

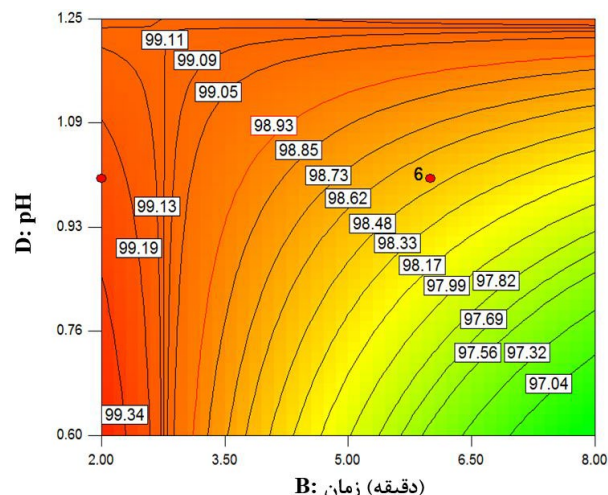
$$[H_2SO_4] > \text{زمان} > O/A$$



شکل ۷. استخراج حلالی توریم (%) از محلول فروشویی در نقاط بهینه.



شکل ۸. استخراج حلالی آهن (%) از محلول فروشویی در نقاط بهینه.



شکل ۹. تأثیر پارامترهای زمان اختلاط و pH محلول لیچ لیکور.

جدول ۳. نقاط بهینه استخراج حلالی

O/A	زمان (دقیقه)	درصد حلال	pH	استخراج آهن (%)	استخراج توریم (%)
۱/۲	۲	۱۵	۰.۶	۹۶.۰	۹۹.۴۷

در نتیجه براساس بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار و بر مبنای حداکثر درجه مطلوبیت شرایط بهینه عبارتست از: نسبت فاز آلی به آبی (O/A) برابر با ۱/۲، درصد حلال مصرفی برابر با ۱۵، زمان اختلاط برابر با ۲ دقیقه، pH فاز آبی با ۰.۶ (شکل ۷). میزان استخراج توریم و آهن در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۹۹.۴۱٪ و ۹۶.۰٪ است. در شکل ۸ تغییرات استخراج آهن نسبت به pH و زمان در شرایط بهینه ارائه شده است.

۲.۳ بهینه‌سازی پارامترهای فرایند تهی‌سازی

جهت بهینه‌سازی پارامترهای فرایند تهی‌سازی، پس از وارد کردن بازه‌های مذکور و تعریف کردن پارامترهای ورودی و پاسخ، اطلاعات در جدول ۴ نمایش داده شده است. ضریب R^2 برای درصد بازیابی توریم طی فرایند تهی‌سازی، ۰.۹۶۷۵ به‌دست آمده که نشان می‌دهد مدل برای ارائه رابطه واقعی بین متغیرها مناسب است. بر اساس نتایج آزمایش‌های به‌دست آمده و با استفاده از تحلیل نرم‌افزار، مدل درجه دوم انتخاب شد. مدل کد شده جهت تخمین درصد بازیابی توریم و بازیابی آهن به ترتیب با رابطه‌های ۴ و ۵ ارائه شده است.

$$\begin{aligned} \text{Recovery Th} = & 81.42 + 6.55 * A - 4.53 * B + \\ & 16.88 * C - 2.15 * AB + 1.29 * AC + 5.72 * BC - \\ & 6.69 * A^2 - 2.49 * B^2 - 10.26 * C^2 \end{aligned} \quad (4)$$



جدول ۵. آنالیز واریانس جهت بهینه‌سازی پارامترهای فرایند تهی‌سازی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	F-value	P-value
مدل	۷۰۶۹٫۷۶	۹	۳۳٫۱۲	<۰٫۰۰۰۱
A: زمان	۵۸۶٫۲۸	۱	۲۴٫۷۲	۰٫۰۰۰۶
O/A:B	۲۷۹٫۷۴	۱	۱۱٫۷۹	۰٫۰۰۶۴
C: [H ₂ SO ₄]	۳۸۹۲٫۵۹	۱	۱۶۴٫۱۲	<۰٫۰۰۰۱
AB	۳۷٫۰۲	۱	۱٫۵۶	۰٫۲۴
AC	۱۳٫۲۴	۱	۰٫۵۵۸۱	۰٫۴۷۲۲
BC	۲۶۲٫۰۹	۱	۱۱٫۰۵	۰٫۰۰۷۷
A ^۲	۶۴۵٫۶۴	۱	۲۷٫۲۲	۰٫۰۰۰۴
B ^۲	۸۹٫۰۷	۱	۳٫۷۶	۰٫۰۸۱۴
C ^۲	۱۵۱۶٫۷۳	۱	۶۳٫۹۵	<۰٫۰۰۰۱
باقی‌مانده	۲۳۷٫۱۷	۱۰	-	-
عدم برازش	۱۰۰٫۹۰	۵	۰٫۷۴۰۴	-
خطای خالص	۱۳۶٫۲۸	۵	-	-
مجموع کل	۷۳۰۶٫۹۴	۱۹	-	-

۱.۲.۳ تأثیر پارامتر نسبت فاز آلی به آبی و زمان اختلاط دو فاز

در شکل ۱۰ تأثیر نسبت فاز آلی به آبی (O/A) و زمان اختلاط در شرایط ثابت پارامتر غلظت سولفوریک اسید نشان داده شده است. با افزایش زمان اختلاط در نسبت‌های پایین فاز آلی به آبی در شرایط پایدار غلظت ۳ مولار سولفوریک اسید میزان انتقال توریم از فاز آلی به آبی به شدت بالا می‌رود، این مقدار بالای ۸۸٪ انتقال را به همراه دارد.

۲.۲.۳ تأثیر پارامتر زمان اختلاط دو فاز و غلظت سولفوریک اسید

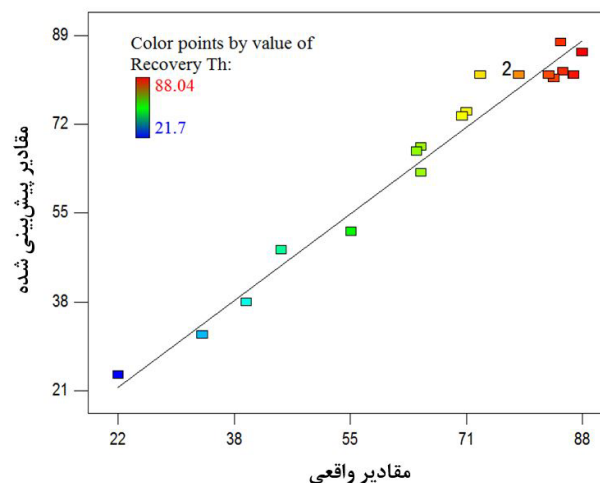
در شکل ۱۱ تأثیر زمان اختلاط و غلظت سولفوریک اسید در شرایط ثابت پارامتر نسبت فاز آلی به آبی نشان داده شده است. در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اختلاط و غلظت سولفوریک اسید در غلظت‌های ۴-۳/۵ مولار در شرایط پایدار نسبت فاز آلی به آبی ۱:۲ میزان انتقال توریم از فاز آلی به آبی به شدت بالا می‌رود، این مقدار بالای ۹۰٪ انتقال را به همراه دارد.

۳.۲.۳ تأثیر پارامتر نسبت فاز آلی به آبی و غلظت سولفوریک اسید

در شکل ۱۲، با افزایش غلظت سولفوریک اسید در تمامی نسبت‌های فاز آلی به آبی در شرایط پایدار زمان اختلاط برابر با ۳ دقیقه میزان انتقال توریم از فاز آلی به آبی به شدت بالا می‌رود، این مقدار بالای ۸۸٪ انتقال را به همراه دارد.

جدول ۴. طرح مرکب مرکزی آزمایش‌ها و پاسخ‌ها فرایند تهی‌سازی

اجرا	O/A	زمان (دقیقه)	[H ₂ SO ₄] (M)	بازیابی Th (%)	بازیابی Fe (%)
۱	۱/۵	۴:۳۰	۲	۶۵	۰/۳
۲	۱/۵	۴:۳۰	۴	۸۵	۰/۵۰
۳	۲/۵	۱:۳۰	۲	۳۳٫۷۵	۰/۲۰
۴	۲	۳	۳	۸۶٫۸۳	۰/۶۰
۵	۲	۵:۳۰	۳	۷۰٫۸۷	۰/۶۰
۶	۲	۳۰ ثانیه	۳	۵۵	۰/۳۰
۷	۲	۳	۳	۷۳٫۴۸	۰/۵۰
۸	۱/۵	۱:۳۰	۴	۶۵	۰/۶۰
۹	۲	۳	۱	۲۱٫۷	۰/۲۰
۱۰	۲	۳	۳	۸۳٫۲۴	۰/۷۰
۱۱	۲/۵	۴:۳۰	۴	۷۱٫۵	۰/۵۰
۱۲	۲	۳	۵	۸۴	۰/۹۰
۱۳	۳	۳	۳	۶۴٫۴۰	۱/۵۰
۱۴	۲/۵	۴:۳۰	۴	۸۸٫۰۴	۱/۱۰
۱۵	۲	۳	۳	۷۹	۰/۵۰
۱۶	۲/۵	۴:۳۰	۲	۴۰	۰/۳۰
۱۷	۲	۳	۳	۸۶٫۸۰	۰/۶۰
۱۸	۲	۳	۳	۷۹	۰/۵۰
۱۹	۱/۵	۱:۳۰	۲	۴۵	۰/۵۰
۲۰	۱	۳	۳	۸۵٫۲۷	۱/۰۰



شکل ۹. مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل برحسب مقادیر واقعی در تهی‌سازی توریم.



۴.۲.۳ تعیین شرایط بهینه برای فرایند تهی‌سازی

شرایط بهینه با مطلوبیت ۱ توسط نرم‌افزار با بهره‌گیری از روش طراحی مرکب مرکزی انجام گردید، که نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است.

براساس بهینه‌سازی نرم‌افزار و به منظور تأیید مدل ریاضی ارائه شده، ۳ آزمایش با درجه مطلوبیت ۱ در شرایط مختلف انجام شد و نتایج تجربی با نتایج مدل مقایسه شد که می‌توان نتیجه گرفت که مدل ریاضی به خوبی با نتایج تجربی سازگار است.

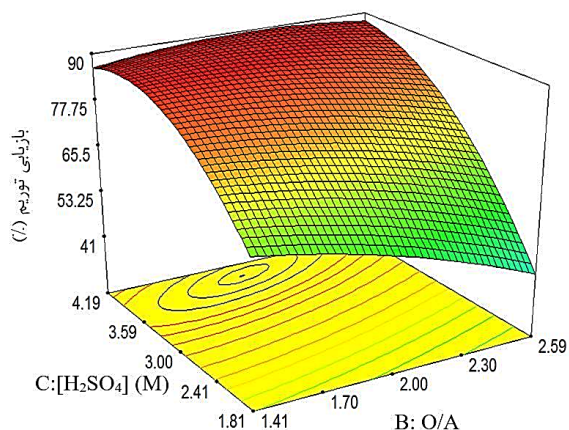
در نتیجه براساس بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار و بر مبنای حداکثر درجه مطلوبیت، شرایط بهینه عبارتست از: نسبت فاز آلی به آبی (O/A) برابر با ۲:۱، غلظت سولفوریک اسید برابر با ۳/۹ مولار، زمان اختلاط برابر با ۳:۳۴ دقیقه (شکل ۱۳). میزان تهی‌سازی توریم در شرایط بهینه برابر با ۸۹/۷۵٪ به‌دست آمده است.

۴. نتیجه‌گیری

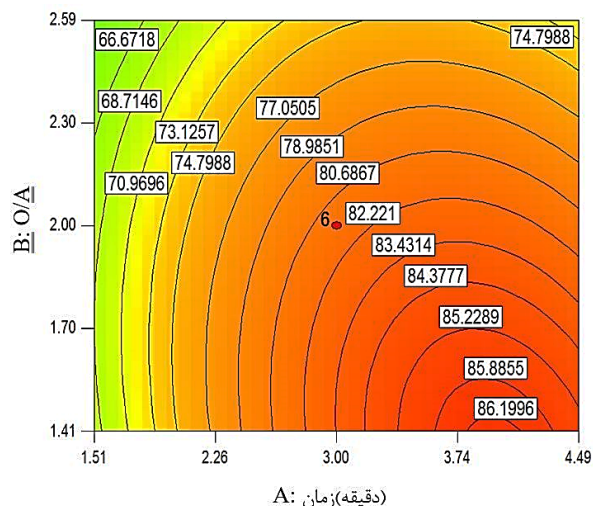
در این پژوهش به بهینه‌سازی پارامترهای استخراج حلالی توریم توسط حلال D2EHPA پرداخته شد. آزمایش‌های استخراج حلالی و تهی‌سازی هر دو در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. شرایط بهینه در هر دو فرایند به‌وسیله روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی عوامل استفاده شد. همچنین این روش پیش‌بینی مناسبی از فرایند دارد و شرایط بهینه پیش‌بینی شده به کمک مدل آماری به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی تأیید شدند.

جدول ۶. نقاط بهینه فرایند تهی‌سازی

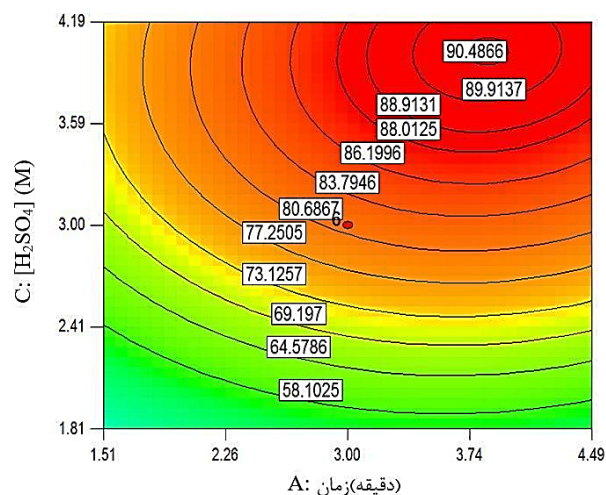
O/A	زمان (دقیقه)	[H ₂ SO ₄] (M)	بازیابی Fe (٪)	بازیابی Th (٪)
۲:۱	۳,۳۴	۳,۹۰	۰,۶۰	۸۹,۷۵



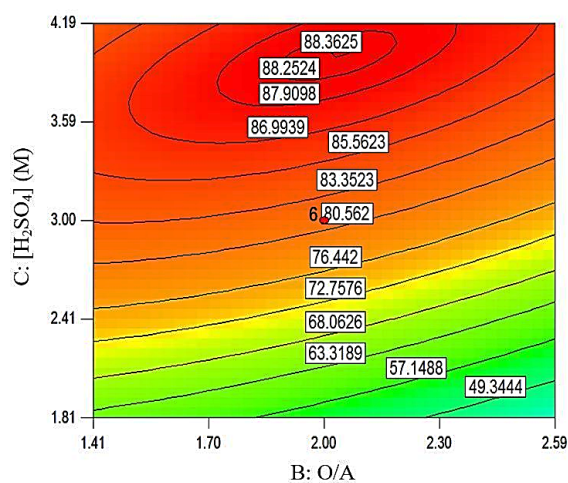
شکل ۱۳. میزان تهی‌سازی توریم در نقاط بهینه.



شکل ۱۰. تأثیر پارامترهای نسبت فاز آلی به آبی و زمان اختلاط در تهی‌سازی.



شکل ۱۱. تأثیر پارامتر زمان اختلاط دو فاز و غلظت اسید سولفوریک در فرایند تهی‌سازی.



شکل ۱۲. تأثیر پارامترهای نسبت فاز آلی به آبی و غلظت سولفوریک اسید.



مراجع

1. Revol J.P, Bourquin M, Kadi Y, Lillestol E, De Mestral J.C, Samec K. Thorium Energy for the World. In Proceedings of the ThEC13 Conference, CERN, Globe of Science and Innovation, [Geneva, Switzerland](#). ed. 2013.
2. International Atomic Energy Agency. Thorium Fuel Cycles: Potential Benefits and challenges. [Vienna, Australia](#). 2005;5-20.
3. Meera R. Synergistic solvent extraction of thorium(IV) and uranium (VI) with R-Diketones in presence of oxo-donors. [PhD. India](#). 2004.
4. Crawford J.E. Thorium mineral facts and problems. [U.S Bur. Mines Bull.](#) 1956;556.
5. Habashi F. A Textbook of Hydrometallurgy. Department Mining & Metallurgy Laval University. [Quebec City, Canada](#). 1999.
6. Manuel Aguilar and Luis Cortina Jose, Solvent Extraction and Liquid Membranes: [Fundamentals and Applications in New Materials](#). 2008.
7. Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin G. Solvent extraction and practice. Second Edition. [MARCEL DEKKER Inc.](#) 2004.
8. Turgeon K, Boulanger J.F, Bazin C. Simulation of Solvent Extraction Circuits for the Separation of Rare Earth Elements. [Minerals](#). 2023;13(6):714.
9. Gupta C.K, Mukherjee T.K. Hydrometallurgy in extraction process. [CRC Press](#). 1990.
10. Mason G.W. Process for separation of the rare earths by solvent extraction. [U.S Patent](#). No. 4016237. 1975.
11. Fathi H. Handbook of Extractive Metallurgy Wiley-VCH. [Weinheim](#). 1997;1649-1684.
12. Thorium fuel cycle- Potential benefits and challenges. [IAEA-TECDOC-1450](#). 2005.
13. Nasab M.E. Solvent extraction separation of uranium (VI) and thorium (IV) with neutral organophosphorus and amine ligands. [Fuel](#). 2014;116:595-600.
14. Amaral J.C.B.S, Sá M.L.C.G, Morais C.A. Recovery of uranium, thorium and rare earth from industrial residues. [Hydrometallurgy](#). 2018;181:148-155.
15. Abdellah W. Preparation of Pure Uranium, Thorium, and Yttrium Oxides from El-Garra El-Hamra Sulfate Leach Liquor. [Radiochemistry](#). 2020;62:347-358.
16. Chung K.W, Yoon H.-S, Kim C.-J, Lee J.-Y, Jyothi R.K. Solvent extraction, separation and recovery of thorium from Korean monazite leach liquors for nuclear industry applications. [Journal of Industrial and Engineering Chemistry](#). 2020;83:72-80.
17. Zare Tavakoli H, Keshtkar A. Production of thorium concentrate from Chahgaz ore. [Nuclear Sci. and Tech. Ins.](#) 2022 [In Persian].

با توجه به تحلیل‌های صورت گرفته در بخش نتایج حاصل از بهینه‌سازی، شرایط بهینه استخراج حلالی عبارتست از: نسبت فاز آلی به آبی (O/A) برابر با ۱:۲، درصد حلال برابر با ۱۵، زمان اختلاط برابر با ۲ دقیقه، pH محلول برابر با ۰/۶۰. در نتیجه با توجه به بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار در فرایند استخراج حلالی، میزان استخراج توریم ۹۹/۴۷٪ و استخراج آهن ۹/۶۰٪ حاصل گردید. ترتیب تأثیر فاکتورها در استخراج حلالی توریم به ترتیب درصد حلال، pH فاز آبی، نسبت فاز آلی به آبی و زمان است.

براساس مدل ارائه شده در فرایند تهی‌سازی توریم، با توجه به تحلیل‌های صورت گرفته در بخش نتایج و براساس نتایج حاصل از بهینه‌سازی، شرایط بهینه عبارتست از: نسبت فاز آلی به آبی (O/A) برابر با ۲:۱، غلظت سولفوریک اسید برابر با ۳/۹۰ مولار، زمان اختلاط برابر با ۳:۳۴ دقیقه در نظر گرفته شد. در نتیجه با توجه به بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در فرایند تهی‌سازی، میزان انتقال توریم از فاز آلی به آبی برابر با ۸۹/۷۵٪ و میزان بازیابی آهن ۰/۶٪ حاصل گردید. ترتیب تأثیر فاکتورها در فرایند تهی‌سازی توریم از فاز آلی، عبارتست از: غلظت سولفوریک اسید، نسبت فاز آلی به آبی و زمان.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

کلانتری، امیرحسین، اتوکش، محمد، زارع توکلی، حسن، قدوسی نژاد، داود. (۱۴۰۳). بهینه‌سازی فرایندهای استخراج حلالی و تهی‌سازی توریم از محلول فروشویی کانسنگ توریم. *مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای*، ۱۱۰ (۴)، ۶۷-۷۵. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1597>
 Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1597.html

