



جداسازی توریم از یک محلول آبی چند جزئی به روش استخراج حلالی مایع-مایع: بررسی و مقایسه استخراج‌کننده‌های مختلف

فرشته خان‌رمکی^{ID}، علیرضا کشتکار^{ID*}، هزبر صحبت‌زاده^{ID}

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

*Email: akeshtkar@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵ تاریخ بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۲/۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۲/۱۲

چکیده

استخراج حلالی مایع-مایع یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای خالص‌سازی توریم از محلول‌های آبی چندجزئی است. در این مطالعه توانایی استخراج‌کننده‌های آلی مختلف شامل تری بوتیل فسفات، دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید و دی (۴،۲،۲-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید برای جداسازی توریم از یک محلول آبی چندجزئی حاوی عناصر اورانیم، وانادیم و آهن در یک محیط نیتراتی بررسی شد. نتایج تجربی نشان داد که ترتیب استخراج عناصر برای دو استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات و دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید به صورت اورانیم > توریم > آهن > وانادیم و برای استخراج‌کننده سیانکس ۲۷۲ به صورت توریم > اورانیم > وانادیم > آهن می‌باشد. همچنین ضریب جداسازی توریم نسبت به اورانیم، وانادیم و آهن توسط سیانکس ۲۷۲ به ترتیب برابر ۶۳،۴، ۳۸۴،۴ و ۶۱۵،۶ به دست آمد. بررسی عوامل مختلف بر فرایند استخراج حلالی نشان داد که در شرایط زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH فاز آبی برابر ۰،۵، نسبت فاز آبی به آلی برابر ۱ و غلظت استخراج‌کننده سیانکس ۲۷۲ برابر ۰،۱ مولار بیشترین درصد استخراج توریم به دست می‌آید و درصد استخراج توریم، اورانیم، وانادیم و آهن به ترتیب برابر ۹۸،۶، ۳۷،۸، ۱۰،۶ و ۱۱،۱ درصد می‌باشد. همچنین اسیدهای معدنی مختلف شامل محلول‌های نیتریک اسید، سولفوریک اسید و کلریدریک اسید برای فرایند تهی‌سازی عناصر از فاز آلی باردار مطالعه شد. نتایج فرایند تهی‌سازی نشان داد که با استفاده از محلول سولفوریک اسید ۴ مولار می‌توان به درصد بازیابی توریم بالاتر از ۹۱ درصد از فاز آلی باردار رسید.

کلیدواژه‌ها: استخراج حلالی مایع-مایع، جداسازی توریم، محلول‌های چندجزئی، محیط نیتراتی، تهی‌سازی

Separation of thorium from a multi-component aqueous solution by liquid-liquid extraction method: investigation and comparison of different solvents

F. Khanramaki, A.R. Keshtkar*, H. Sohbatzadeh

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

Research Article

Received: 4.2.2024, Revised: 24.4.2024, Accepted: 1.5.2024

Abstract

Liquid-liquid extraction is one of the most common methods for purifying thorium from multicomponent aqueous solutions. In this study, the ability of different organic solvents, such as tributyl phosphate (TBP), di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA), and di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272), to separate thorium from a multicomponent aqueous nitrate solution containing uranium, vanadium, and iron elements was investigated. The experimental results showed that the extraction efficiency of elements for tributyl phosphate and di-2-ethylhexyl phosphoric acid is uranium > thorium > iron > vanadium, and for Cyanex 272 is thorium > uranium > vanadium > iron, respectively. Additionally, the separation factor of thorium compared to uranium, vanadium, and iron by Cyanex 272 was calculated as 63.4, 384.4, and 615.6, respectively. The investigation of various process parameters on the solvent extraction process revealed that at a contact time of 15 minutes, a pH of the aqueous phase equal to 0.5, a ratio of aqueous to organic phase equal to 1, and a concentration of Cyanex 272 equal to 0.1 M, the highest percentage of thorium extraction is achieved, with extraction efficiencies of thorium, uranium, vanadium, and iron at 98.6%, 37.8%, 10.6%, and 11.1%, respectively. Furthermore, different mineral acids, including nitric acid, sulfuric acid, and hydrochloric acid solutions, were evaluated for the stripping process from the loaded organic phase. The results demonstrated that utilizing a 4 M sulfuric acid solution could achieve thorium stripping efficiency above 91% from the loaded organic phase.

Keywords: Liquid-liquid extraction, Thorium separation, Multi-component solutions, Nitrate solution, Stripping



۱. مقدمه

توریم عنصر بسیار مهم در زمینه‌های مختلف از جمله زمین‌شناسی و پزشکی است و به عنوان یک ماده رادیواکتیو طبیعی و یکی از مهمترین منابع انرژی آینده شناخته می‌شود. فراوانی توریم در طبیعت چهار برابر بیشتر از اورانیم است [۱، ۲]. این عنصر همچنین محصول جانبی فرایند استخراج عناصر نادر خاکی از موناژیت نیز می‌باشد و به مقدار کم در جریان‌های پسماند آبی حاصل از استخراج مواد هسته‌ای وجود دارد. در سال‌های اخیر، با توجه به توسعه انرژی هسته‌ای، پیدا کردن منابع فراوان و پایدار برای سوخت‌های هسته‌ای از اهمیت قابل توجهی برخوردار گردید. بنابراین سوخت‌های توریم را می‌توان به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های اورانیم در نظر گرفت [۳، ۴]. در نتیجه، استخراج و خالص‌سازی این فلز از اهمیت بالایی برخوردار است.

روش‌های کاربردی به منظور استخراج و جداسازی عناصر از محلول‌های آبی مختلف عبارتند از: روش‌های استخراج با حلال، تبادل یونی، غشاء مایع، روش‌های جذب و رسوب‌دهی [۵، ۶] می‌باشند. یکی از مهمترین روش‌های استخراج فلزات، روش استخراج حلالی است که به طور گسترده در صنایع مختلف مانند هیدرومتالورژی، داروسازی و هسته‌ای مورد استفاده است. روش استخراج حلالی در مقایسه با سایر روش‌های استخراج یک روش بسیار آسان، کم‌هزینه، دارای پتانسیل بالا در گزینش‌پذیری و کاربرد وسیع و راندمان استخراج بالا می‌باشد [۷، ۸].

انتخاب استخراج‌کننده یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر در فرایند استخراج با حلال می‌باشد. بنابراین در سیستم‌های استخراج حلالی، استخراج‌کننده‌های فسفات، آمین‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک معمولاً مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۹]. براساس مطالعات صورت گرفته، ترکیبات مختلفی از جمله سیانکس ۲۷۲، سیانکس ۳۰۲، سیانکس ۹۰۱، سیانکس ۹۲۱، آل‌امین ۳۳۶، تری بوتیل فسفات، دی‌اتیل هگزیل فسفریک اسید و ... برای استخراج توریم از محلول‌های مختلف استفاده می‌شوند [۱۰].

در زمینه بازیابی و جداسازی توریم، اورانیم و عناصر نادر خاکی با استفاده از سیانکس ۹۲۳ تحقیقی توسط گوپتا و همکاران در سال ۲۰۰۲ انجام شد. نتایج نشان‌دهنده استخراج توریم و اورانیم در محیط نیتریک اسید ۵ مولار می‌باشد و بازیابی توریم با استفاده از هیدروکلریک اسید ۲ مولار صورت پذیرفت [۱۱]. در مقاله تحقیقاتی توسط بورای و همکاران،

جداسازی توریم از سایر مزاحمت‌ها مانند سریم، زیرکونیم و آهن در محیط سولفات با استخراج‌کننده سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۱ مولار و pH حدود ۱ در مدت زمان ۶۰ دقیقه استفاده نمودند. فرایند تهی‌سازی توریم از فاز آلی باردار با محلول نیتریک اسید با بازده بازیابی حدود ۸۰٪ انجام گردید [۱۲]. همچنین در زمینه جداسازی توریم از محلول کلریدی حاوی توریم به همراه ناخالصی‌هایی مانند آهن تحقیق انجام گرفت. غلظت استخراج‌کننده HDEHP برابر با ۴۰٪ حجمی گزارش شده است. استخراج توریم در محیط هیدروکلریک اسید در حضور نمک کلسیم کلرید انجام شده است [۱۳]. فرایند استخراج حلالی توریم با استخراج‌کننده‌های تری بوتیل فسفات و سیانکس ۲۷۲ از محیط نیترا ته توسط شاعری و همکاران بررسی شده است. در این تحقیق، تأثیر پارامترهای فرایندی از جمله غلظت استخراج‌کننده، اسیدیته فاز آبی، زمان تعادل و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثر هم‌افزایی استخراج‌کننده‌ها بر بازده استخراج توریم مورد بررسی قرار گرفت و ضریب هم‌افزایی ۳/۸۶ در نسبت مولی Cyanex۲۷۲/TBP برابر با ۴:۱ به دست آمد [۱۴].

در راستای استفاده از انرژی هسته‌ای به‌عنوان یکی از منابع انرژی، به‌کارگیری اورانیم به‌عنوان سوخت اصلی رآکتورهای هسته‌ای با چالش جدی محدودیت در ذخایر و متعاقباً افزایش قیمت سوخت پایه اورانیمی مواجه می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که توریم به‌دلیل برخورداری از برخی مزایای منحصر به‌فرد مانند فراوانی بیشتر، هزینه سوخت کمتر، دمای ذوب بالاتر ترکیبات، اقتصاد نوترونی مناسب، عدم کاربرد در تکثیر سلاح‌های هسته‌ای و غیره می‌تواند بهترین جایگزین برای اورانیم باشد. بنابراین توسعه چرخه سوخت توریم در کشورهای مختلف از جمله ایران مورد توجه می‌باشد. بررسی‌ها نشان داده است که هزینه تولید الکتریسیته با استفاده از توریم به‌عنوان سوخت هسته‌ای، کمتر از یک‌دهم هزینه تولید آن به وسیله سوخت اورانیم است [۱]. تولید سوخت هسته‌ای بر پایه توریم مستلزم طی مراحل مختلفی است که اولین مرحله آن استخراج سنگ معدن توریم و پریارسازی سنگ به‌منظور تولید کنسانتره توریمی است. موناژیت و باستانیت از مهمترین کانی‌های حاوی توریم هستند. چانگ و همکاران [۱۵]، تولید کنسانتره توریمی از محلول فروشویی سنگ معدن موناژیتی کره با روش استخراج حلالی را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد از میان استخراج‌کننده‌های آلی مختلف شامل دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید، ۲- اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو ۲- اتیل



۲. مواد و روش‌ها

۲.۱ مواد

سیانکس ۲۷۲، دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید و تری بوتیل فسفات به‌عنوان استخراج‌کننده و کروزن به‌عنوان رقیق‌کننده از شرکت Merck تهیه گردید. سایر مواد آزمایشگاهی مانند آمونیاک، نیتریک اسید، سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید در این پژوهش با خلوص آزمایشگاهی بود. در فاز قبلی تحقیق، کنسانتره توریم ۶۴٪ تولید گردید که ناخالصی‌های عمده موجود در کنسانتره تولید شده واندیم ۲۰٪، آهن ۱۳٪ و اورانیم ۳٪ بودند. با توجه به عدم دسترسی به محلول فروشویی در حجم بالا و به تبع عدم تولید مقدار زیاد کنسانتره واقعی، براساس نتایج به‌دست آمده از مرحله قبل، محلول نیترات توریم با درصدهای مشابه کنسانتره واقعی به‌صورت سنتزی تهیه گردید. بنابراین، محلول آبی نیترات توریم، واندیم، آهن و اورانیم به‌ترتیب با غلظت‌های ۱۲۵۰، ۴۰۰، ۲۵۰ و ۷۰ mg/L و اسیدیته ۱ مولار نیتریک اسید تهیه و در این تحقیق به‌عنوان خوراک استفاده گردید.

۲.۲ دستگاه‌ها

تنظیم pH فاز آبی با استفاده از دستگاه pH متر Sartorius ساخت کشور آمریکا انجام شد. همچنین از دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی از نوع نشر اتمی (ICP-AES^۱) ساخت شرکت واریان استرالیا به منظور تعیین غلظت عناصر موجود در محلول آبی، استفاده شد.

۳.۲ روش انجام آزمایش‌ها

آزمایشات استخراج حلالی به‌طور ناپیوسته در یک لرزاننده دارای حمام آب در دمای محیط و با بیشینه قدرت ۳۰۰ rpm با ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آبی و حجم متناسبی از فاز آلی انجام گرفت. اسیدیته فاز آبی با استفاده از آمونیاک با درجه خلوص آزمایشگاهی تنظیم گردید. در فاز آلی از انواع مختلفی از استخراج‌کننده‌ها و رقیق‌کننده‌ها به منظور تعیین نوع مناسب آنها استفاده شد. دو فاز آبی و آلی با نسبت فاز آبی به آلی (A/O) مشخص به یک ارلن شیشه‌ای در بسته منتقل شدند و برای مدت زمان مشخص در داخل شیکر با دور مشخص و در دمای محیط قرار داده شدند تا به طور کامل با یکدیگر مخلوط گردند و حداکثر استخراج یون‌های فلزی از یک فاز به فاز دیگر انجام شود. پس از رسیدن به تعادل به‌وسیله قیف جداکننده دو

هگزیل استر، پرایمین جی ام تی، آلامین ۳۳۶ و الیکوات ۳۳۶ استخراج‌کننده پرایمین جی ام تی بهترین راندمان استخراج توریم از محیط سولفاتی را دارد. همچنین آنان مشاهده کردند از میان تهی‌سازهای مختلف، محلول کلریدریک اسید ۵ مولار عملکرد بهتری برای بازیابی توریم از فاز آلی بارگذاری شده نشان می‌دهد. علی و همکاران، استخراج حلالی توریم با استخراج‌کننده الیکوات ۳۳۶ از محلول فروشویی سنگ معدن مونازیتی مصر با اسید نیتریک ۴ مولار را در یک میکسر ستلر ۱۳ مرحله‌ای مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی نشان داد که پس از ۲ ساعت فرایند جداسازی توریم از عناصر همراه شامل آهن، اورانیم و عناصر نادر خاکی به حالت پایا رسیده و راندمان استخراج و تهی‌سازی توریم به‌ترتیب برابر ۸۰٪ و ۸۲٪ گزارش شد [۱۶]. جداسازی توریم از محلول فروشویی سنگ معدن ساغند حاوی عناصر همراه اورانیم، آهن، واندیم، لانتانیم، مولیبدن و منگنز توسط خان‌رمکی و همکاران به‌منظور تولید کنسانتره توریمی مطالعه شد [۱۷]. آنان مشاهده کردند که استفاده از استخراج‌کننده دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید ۱ مولار در کروزین، تهی‌ساز سولفوریک اسید ۵ مولار و محلول آمونیاک ۲۵٪ به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده می‌تواند منجر به تولید کنسانتره توریمی حاوی ۶۶/۵۸٪ توریم، ۲۱/۸۹٪ واندیم، ۱۱/۲۷٪ آهن و ۰/۲۶٪ اورانیم گردد.

کنسانتره توریم اگرچه نسبت به سنگ معدن اولیه حاوی درصد بالاتری از توریم است اما همچنان حاوی عناصر همراه مزاحم می‌باشد که می‌بایست با روش استخراج حلالی مورد خالص‌سازی و تخلیص بیشتری قرار گیرد. لذا ضروری است توانایی استخراج‌کننده‌های مختلف برای جداسازی توریم از عناصر مزاحم در شرایط مختلف مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. در تحقیق حاضر باتوجه به اهمیت بالای عنصر توریم به عنوان سوخت جایگزین در صنعت هسته‌ای و روش استخراج حلالی به‌عنوان یکی از کاربردی‌ترین روش‌ها برای استخراج و خالص‌سازی فلزات، توانایی استخراج‌کننده‌های مختلف و همچنین محلول‌های تهی‌سازی مختلف برای جداسازی و خالص‌سازی توریم از یک محلول آبی حاوی عناصر مزاحم واندیم، آهن و اورانیم بررسی گردید. تأثیر پارامترهای فرایندی مختلف شامل نوع و غلظت استخراج‌کننده، pH فاز آبی، زمان تماس، نسبت فاز و نوع و غلظت تهی‌ساز بر روی درصد استخراج توریم، اورانیم، واندیم و آهن و همچنین ضریب جداسازی توریم نسبت به سایر عناصر مورد مطالعه قرار گرفت.



استخراج سه مرحله‌ای عناصر از فاز آبی با استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج بررسی نشان داد که میزان درصد استخراج توریم با استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات تقریباً پایین می‌باشد. با توجه به مطالعات و بررسی‌ها انجام گرفته در این زمینه می‌توان گفت برای استخراج توریم با استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات باید غلظت یون نیترات در فاز خوراک در حد قابل قبول باشد تا کمپلکس قابل استخراج با استخراج‌کننده بتواند تشکیل شود. بنابراین ابتدا به فاز آبی، یون نیترات با غلظت ۲ مولار اضافه شد و سپس فرایند استخراج حلالی انجام گرفت. نتایج بررسی افزودن یون نیترات به فاز آبی بر میزان درصد استخراج عناصر مختلف و همچنین ضریب جداسازی توریم نسبت به سایر عناصر در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت یون نیترات در فاز آبی درصد استخراج تمامی عناصر افزایش می‌یابد و درصد استخراج توریم و اورانیم به بالاتر از ۹۰ درصد می‌رسد.

با توجه به پایین بودن ضریب جداسازی توریم نسبت به اورانیم در ادامه این بخش استخراج‌کننده دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید و سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۵ مولار برای استخراج عناصر از فاز آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند و نتایج بررسی دو استخراج‌کننده در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۱. بررسی اثر نوع استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات و استخراج مرحله‌ای بر درصد استخراج عناصر

(شرایط آزمایش: ۱۵ min = زمان تماس، °C ۲۵ = دما، [pH]=۱، [TBP]=۰/۱ M)

عنصر	درصد استخراج مرحله اول	درصد استخراج مرحله دوم	درصد استخراج مرحله سوم
توریم	۳۷/۹	۱۵/۲	۷/۶
وانادیم	۰/۲۳	۱۰/۹	۲/۲
آهن	۰/۱۶	۴/۸	۵/۱
اورانیم	۳۵/۳	۳۲/۹	۲۸/۵

جدول ۲. بررسی اثر یون نیترات بر درصد استخراج عناصر و ضریب جداسازی توریم با استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات

(شرایط آزمایش: ۱۵ min = زمان تماس، °C ۲۵ = دما، [pH]=۱، [TBP]=۰/۱ M، [NO₃⁻]=۲ M)

عنصر	درصد استخراج	فاکتور جداسازی
توریم	۹۳/۱	-
وانادیم	۱۰/۴	۱۱۶/۲
آهن	۱۷/۵	۶۳/۶
اورانیم	۹۷/۳	۰/۴

فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شده و غلظت عناصر در فاز آبی با استفاده از آنالیز ICP مشخص و همچنین غلظت یون فلزی در فاز آلی با انجام موازنه جرم تعیین گردید.

معیارهای سنجش فرایند استخراج حلالی شامل ضریب توزیع (D)، درصد استخراج (%E)، ضریب جداسازی توریم نسبت به عنصر مزاحم (β) و درصد تهی‌سازی یون فلزی از فاز آلی به آبی (%S) به وسیله معادلات زیر محاسبه شدند [۱۸]:

$$D = \frac{[M]_t - [M]_{aq}}{[M]_{aq}} \quad (۱)$$

$$\%E = \left(\frac{D}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)} \right) \times 100 \quad (۲)$$

$$\beta = \frac{[D]_{Th}}{[D]_i} \quad (۳)$$

$$\%S = \left(\frac{[M]_{aq.a} V_{aq}}{[M]_{org.t} V_{org}} \right) \times 100 \quad (۴)$$

در این معادلات $[M]_t$ و $[M]_{aq}$ غلظت اولیه و نهایی باقی‌مانده فلز در فاز آبی، V_{aq} و V_{org} حجم فازهای آلی و آبی، $[D]_{Th}$ و $[D]_i$ ضریب توزیع توریم و سایر عناصر بوده و $[M]_{aq.a}$ غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بازیابی و $[M]_{org.t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی در مرحله استخراج می‌باشد.

۳. نتایج و بحث

۳.۱ تأثیر نوع استخراج‌کننده

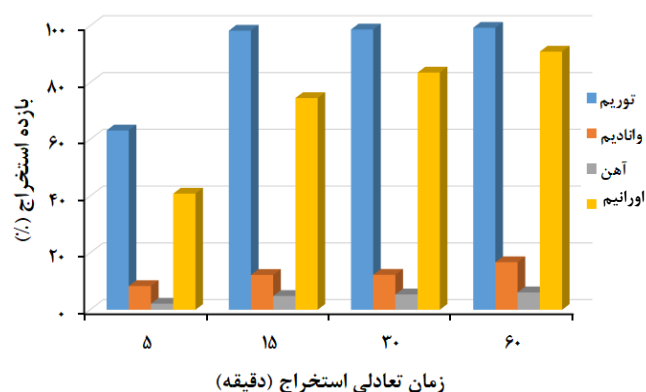
به منظور بررسی تأثیر نوع استخراج‌کننده بر فرایند استخراج حلالی توریم، وانادیم، آهن و اورانیم، استخراج‌کننده‌های تری بوتیل فسفات^۱، دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید^۲ و دی (۲،۲،۴- تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید^۳ مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات به علت در دسترس بودن و موارد کاربرد زیاد آن برای استخراج توریم و اورانیم به صورت مرحله‌ای در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طوری‌که در هر مرحله بعد از جداسازی فازها، فاز آبی باقی‌مانده با فاز آلی تازه در تماس قرار گرفت. نتایج درصد

1. Tributyl Phosphate (TBP)
2. Di-(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid (DEHPA)
3. Di-(2,2,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid (Cyanex 272)

مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای

دوره ۴۶، شماره ۱، جلد ۱۱۱، بهار ۱۴۰۴، ص ۷۷-۸۴





شکل ۱. اثر زمان تماس بر درصد استخراج
($[Cyanex\ 272]=0.1\ M$, $[pH]=1$, $O/A=1$, $\Delta T=25^\circ C$)

مدت زمان ۱۵ دقیقه حاصل شد و با افزایش بیشتر زمان تماس دو فاز تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد استخراج توریم ایجاد نمی‌شود، اما درصد استخراج سایر عناصر موجود در نمونه افزایش می‌یابد. از طرفی زمان تماس ۶۰ دقیقه برای اطمینان از تعادل کامل فازها به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که زمان تماس طولانی اثر معکوس بر استخراج ندارد. در تحقیق شاعری و همکاران [۱۴] مشاهده شد که زمان تماس ۱۰ دقیقه در استخراج اورانیم، توریم و لانتانیدها با استفاده از سیانکس ۹۲۳ لازم است. همان‌طور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۵ دقیقه درصد استخراج توریم و اورانیم با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد اما درصد استخراج وانادیم و آهن دارای سرعت تغییرات کمی است، از این‌رو مدت زمان ۱۵ دقیقه برای داشتن حداکثر استخراج توریم و حداقل استخراج ناخالصی‌ها برای بررسی سایر پارامترها در تحقیق انتخاب گردید.

۳.۳ تأثیر غلظت استخراج کننده

تحقیقات در زمینه تأثیر غلظت استخراج کننده بر فرایند استخراج توریم نشان‌دهنده افزایش بازده استخراج با افزایش غلظت استخراج کننده‌ها می‌باشد. از نتایج تحقیق [۲۰] می‌توان دریافت که استخراج اورانیم (VI) و توریم (IV) با افزایش غلظت سیانکس ۹۲۳ در فاز آلی افزایش می‌یابد. بررسی تغییرات غلظت استخراج کننده بر میزان استخراج عناصر مختلف از محیط نیترا ته با استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ انجام پذیرفت و نتایج به دست آمده در شکل ۲ آورده شده است. نتایج بررسی نشان می‌دهد که در غلظت‌های کمتر از ۰.۰۵ مولار درصد استخراج توریم نسبتاً پایین (کمتر از ۹۱٪) می‌باشد. به‌طوری‌که با افزایش غلظت استخراج کننده به مقدار ۰.۱ مولار درصد استخراج توریم به ۹۸.۳۳٪ افزایش یافت. با افزایش بیشتر غلظت تغییر قابل ملاحظه‌ای در استخراج توریم مشاهده نگردید.

جدول ۳. بررسی اثر نوع استخراج کننده بر درصد استخراج عناصر و ضریب

جداسازی توریم

(شرایط آزمایش: $0.05\ M$ = غلظت استخراج کننده، $[pH]=1.5$ ، $O/A=1$ ، $10\ min$ = زمان تماس، $25^\circ C$ = دما)

دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (DEHPA)

عناصر	درصد استخراج	فاکتور جداسازی
توریم	۹۶.۸	-
وانادیم	۲۶.۲	۸۵.۲
آهن	۵۶.۹	۲۲.۹
اورانیم	۹۸.۷	۰.۴

دی (۴،۲،۲-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید

(Cyanex ۲۷۲)

عناصر	درصد استخراج	فاکتور جداسازی
توریم	۸۶.۵	-
وانادیم	۱۳.۸	۴۰.۰
آهن	۳.۱	۲۰۰.۳
اورانیم	۳۹.۱	۱۰.۰

نتایج بررسی نوع استخراج کننده نشان می‌دهد که تمایل استخراج کننده‌های تری بوتیل فسفات و دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید برای عناصر مختلف به‌صورت اورانیم < توریم < آهن < وانادیم می‌باشد. در حالی که استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ بیشترین تمایل را برای استخراج توریم داشته و ترتیب تمایل این استخراج کننده برای عناصر مختلف به‌صورت توریم < اورانیم < وانادیم < آهن می‌باشد. همچنین نتایج ضرایب جداسازی توریم نسبت به سایر عناصر در جدول‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ و کروزن ترکیب مناسبی برای جداسازی حداکثری توریم از اورانیم، وانادیم و آهن از محلول‌های آبی نیتراتی می‌باشد. در تحقیقی که توسط سینگ و همکاران [۱۹] انجام شد کارایی استخراج کننده‌ها براساس بازده استخراج توریم به ترتیب زیر گزارش شد:

$$Cyanex\ 923 > Cyanex\ 272 > DHOA > TBP$$

۳.۴ تأثیر زمان تماس

می‌توان گفت با افزایش زمان هم‌زدن، تماس دو فاز بیشتر شده و در نتیجه انتقال جرم افزایش می‌یابد. زمان تماس دو فاز به عنوان یکی از پارامترهای فرایندی در استخراج عناصر از محلول آبی چندجزیی توسط استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ مورد بررسی قرار گرفت که تغییرات درصد استخراج توریم، وانادیم، آهن و اورانیم برحسب شکل ۱ آورده شده است. مطابق این نمودارها مشاهده شد که ماکزیمم درصد استخراج توریم در



براساس تغییرات pH اولیه فاز آبی، ماکزیمم درصد استخراج توریم در pH برابر با ۰/۵ مشاهده شد، به طوری که در pH برابر با ۰/۵، استخراج توریم حداکثر (۹۹/۵۶٪) و استخراج سایر عناصر حداقل بود. در pH کمتر از ۰/۵ با وجود این که درصد استخراج سایر عناصر پایین تر بوده اما مقدار استخراج توریم کم (۸۶/۶۹٪) بود. همچنین در pHهای بالاتر از ۱، کاهش در میزان درصد استخراج توریم و افزایش استخراج سایر عناصر به وضوح مشاهده گردید. نتایج بررسی ها نیز نشان داده است که با افزایش pH به مقادیر بالاتر از ۳ منجر به کاهش بازده استخراج توریم گردید. این کاهش بازده استخراج به دلیل هیدرولیز توریم نسبت داده می شود که باعث ایجاد رسوب در محلول می گردد [۱۴]. بنابراین در تحقیق حاضر pH برابر با ۰/۵ به عنوان pH مناسب فاز آبی برای استخراج حداکثری توریم و حداقلی ناخالصی ها در بررسی سایر پارامترهای فرایندی انتخاب گردید.

۵.۳ تأثیر نسبت فاز آبی به آلی (A/O)

نسبت حجمی دو فاز نقش مهمی در فرایند استخراج و میزان استخراج به وسیله فاز آلی دارد، به طوری که افزایش نسبت فاز آلی به آبی باعث افزایش درصد استخراج می شود. از آنجایی که در حالت تعادل، جداسازی کامل امکان پذیر نیست، افزایش این نسبت تا مقداری معین، سبب افزایش استخراج شده و پس از آن تأثیری در استخراج نخواهد داشت، جز این که باعث افزایش زمان جدایی دو فاز می شود [۲۱]. نتایج میزان تغییرات نسبت فاز آبی به آلی بر روی درصد استخراج توریم، اورانیم، و انادیم و آهن توسط استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ در شکل ۴ آورده شده است، مطابق این نمودار مشاهده گردید که در نسبت های بالاتر از یک به یک، میزان استخراج توریم در حال کاهش قابل توجه می باشد در حالی که شیب کاهش درصد استخراج اورانیم، و انادیم و آهن کمتر است. زیرا با این نسبت، حجم فاز آلی کمتری در تماس با فاز آبی قرار می گیرد که این امر منجر به کاهش بازده استخراج می گردد. از این رو نسبت فاز آبی به آلی برابر با ۱ برای داشتن حداکثر استخراج توریم انتخاب گردید.

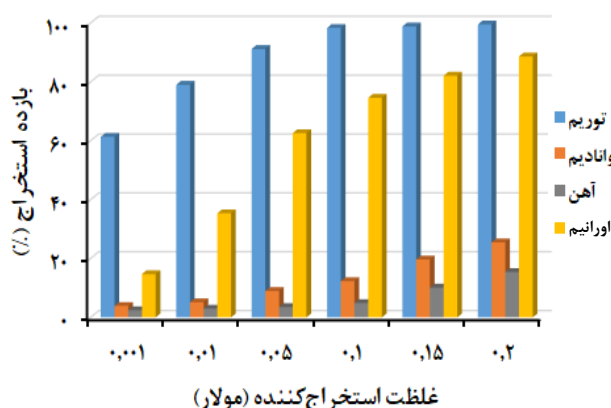
۶.۳ تأثیر نوع و غلظت تهی ساز

اسیدهای معدنی، نمک ها و ترکیبات آلی از جمله موادی هستند که برای بازیابی عناصر از فاز آلی باردار شده استفاده می شوند. در این تحقیق از ترکیبات مختلف اسیدی از جمله سولفوریک اسید (H_2SO_4)، کلریدریک اسید (HCl) و نیتریک اسید (HNO_3) با غلظت ۰/۱ مولار برای بررسی فرایند تهی سازی سیانکس ۲۷۲ باردار شده استفاده شد و نتایج درصد بازیابی عناصر توریم، اورانیم، و انادیم و آهن از فاز آلی در جدول ۴ آورده شده است.

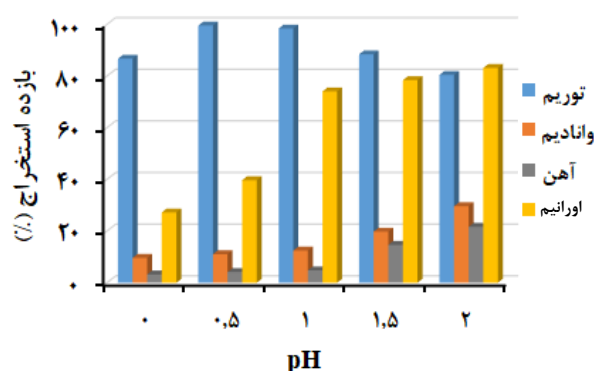
از طرفی در استخراج سایر عناصر روند افزایشی مشاهده شد. بنابراین غلظت ۰/۱ مولار به عنوان غلظت مناسب استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ برای استخراج حداکثری توریم و حداقلی ناخالصی ها در بررسی سایر پارامترهای فرایندی انتخاب شد. همان طور که از شکل مشاهده می شود شیب بسیار تند افزایش درصد استخراج توریم در غلظت های پایین استخراج کننده نشان دهنده تمایل بسیار بیشتر استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ به استخراج توریم نسبت به اورانیم، و انادیم و آهن است.

۴.۳ تأثیر pH محلول آبی

به طور کلی استخراج فلزات با استخراج کننده های اسیدی به شکل دایمری با تعویض یون H^+ انجام می شود، لذا pH فاز آبی یکی از پارامترهای مؤثر بر فرایند استخراج می باشد. بنابراین، کنترل pH در فرایند استخراج به منظور حداکثر بازیابی جزء مورد نظر امری ضروری است. نمودار تغییرات pH فاز آبی (در محدوده ۲-۰) بر درصد استخراج عناصر با استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۲. اثر غلظت استخراج کننده ۲۷۲ Cyanex بر درصد استخراج (pH=1، دما=۲۵ °C، O/A=1، زمان=۱۵ min).



شکل ۳. اثر pH فاز آبی بر درصد استخراج (Cyanex 272 = 0.1 M، دما=۲۵ °C، O/A=1، زمان=۱۵ min).



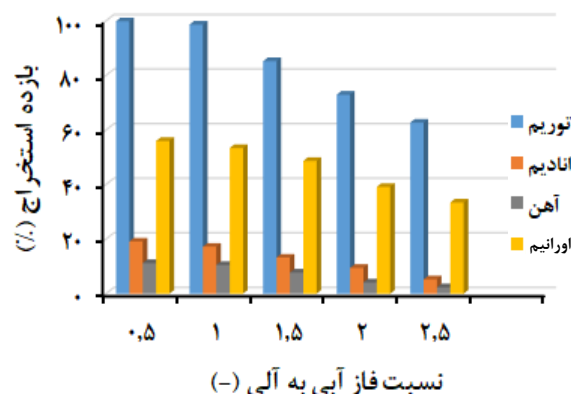
جدول ۵. بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید بر درصد بازیابی عناصر

(شرایط آزمایش: ۳۰ min = زمان، ۲۵ °C = دما، O/A=۱)

H ₂ SO ₄ (۴ M)	H ₂ SO ₄ (۳ M)	H ₂ SO ₄ (۲ M)	عنصر
درصد بازیابی (%)	درصد بازیابی (%)	درصد بازیابی (%)	
۹۱٫۱۲	۷۵٫۱۰	۶۸٫۰۴	توریم
۲۸٫۳۶	۱۹٫۴۶	۱۱٫۹۵	وانادیم
۱۴٫۵۰	۸٫۳۵	۶٫۷۷	آهن
۵۱٫۳۹	۴۷٫۷۴	۳۳٫۳۱	اورانیم

۴. نتیجه گیری

فرایند خالص سازی توریم از محلول های آبی حاوی ناخالصی های فلزی همراه کنسانتره توریمی یکی از مهمترین مراحل در فرایند تولید سوخت هسته ای بر پایه توریم می باشد. در این مطالعه توانایی استخراج کننده های سیانکس ۲۷۲، دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید و تری بوتیل فسفات برای استخراج عناصر از یک محلول آبی چندجزیی حاوی توریم، وانادیم، آهن و اورانیم به ترتیب با غلظت های برابر ۱۲۵۰، ۴۰۰، ۲۵۰ و ۷۰ mg/L مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد تمایل استخراج کننده های تری بوتیل فسفات و دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید برای استخراج عناصر مختلف به صورت اورانیم < توریم < آهن < وانادیم و برای استخراج کننده سیانکس ۲۷۲ به صورت توریم < اورانیم < وانادیم < آهن می باشد. مقایسه ضریب جداسازی توریم توسط استخراج کننده های مختلف نشان داد که سیانکس ۲۷۲ بالاترین ضرایب جداسازی توریم نسبت به سایر عناصر را دارد و مقدار ضریب جداسازی توریم نسبت به اورانیم، وانادیم و آهن توسط سیانکس ۲۷۲ در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۶۳/۴، ۳۸۴/۴ و ۶۱۵/۶ می باشد. با توجه به عملکرد بهتر سیانکس ۲۷۲ در خالص سازی توریم تأثیر عوامل مؤثر بر فرایند استخراج حلالی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی نشان داد که بیشترین درصد استخراج و درصد بازیابی توریم از محلول آبی چندجزیی به ترتیب برابر ۹۸/۶ و ۹۱/۱ درصد در شرایط غلظت استخراج کننده ۰/۱ M، زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH فاز آبی برابر با ۰/۵، نسبت فاز آبی به غلظت ۴ M سولفوریک اسید به عنوان تهی ساز به دست آمد.

**شکل ۴.** اثر نسبت فاز آبی به آلی بر درصد استخراج

([Cyanex ۲۷۲]=۰/۱ M, pH=۰/۵, زمان=۱۵ min, دما=۲۵ °C).

جدول ۴. بررسی اثر نوع تهی ساز بر درصد بازیابی عناصر از فاز آلی

(شرایط آزمایش: ۳۰ min = زمان، ۲۵ °C = دما، O/A=۱)

H ₂ SO ₄ (۰/۱ M)	HNO ₃ (۰/۱ M)	HCl (۰/۱ M)	عنصر
درصد بازیابی (%)	درصد بازیابی (%)	درصد بازیابی (%)	
۳۸	۰/۲۲	۱/۵	توریم
۳	۵۳/۴۴	۲۱/۶	وانادیم
۳/۵	۶۷	۵۶/۳	آهن
۱۵/۳	۰/۴۴	۳۴/۸	اورانیم

همان طور که از جدول ۴ مشاهده می شود محلول نیتریک اسید بالاترین درصد بازیابی را برای عناصر آهن و وانادیم دارد حال آن که محلول سولفوریک اسید از میان تهی سازهای مختلف بیشترین درصد بازیابی را برای عنصر توریم نسبت به سایر عناصر نشان می دهد. نتایج نشان داد که محلول سولفوریک اسید با غلظت ۰/۱ M طی یک مرحله حدود ۳۸ درصد توریم را از فاز آلی بارگذاری شده بازیابی می کند. بنابراین به منظور افزایش میزان بازیابی توریم از فاز آلی تغییرات غلظت اسید مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج مشاهده می شود که با افزایش غلظت سولفوریک اسید از ۲ مولار به ۴ مولار درصد بازیابی تمام عناصر از فاز آلی افزایش می یابد و درصد بازیابی توریم از فاز آلی سیانکس ۲۷۲ به بالاتر از ۹۱٪ می رسد. همچنین در محلول بازیابی به دست آمده غلظت توریم، وانادیم، آهن و اورانیم به ترتیب برابر ۱۱۰۳/۶، ۱۷/۹، ۳/۶ و ۱۳/۲ mg/L می باشد.



مراجع

- Lowenstern J.B, Charlier B.L.A, Clyne M.A, Wooden J.L. Extreme U–Th disequilibrium in rift-related basalts, rhyolites and granophytic granite and the timescale of rhyolite generation. *J. Petrol.* 2006;47:2105–2122.
- Apostolidis C, Molinet R, Rasmussen G, Morgenstern A. Production of Ac225 from Th-229 for targeted a therapy. *Anal. Chem.* 2005;77:6288–6291.
- Thorium fuel cycles: potential benefits and challenges. In International Atomic Energy Agency. *IAEA-Tecdoc-1450, ISBN 92-0-103405-9. Ed. Vienna.* 2005.
- Thorium fuel utilization options and trends. IAEA-TECDOC-1319, *Proceeding of three IAEA meetings held in Vienna in 1997, 1998 and 1999.* 2002 November.
- Radhika S, Kumar B.N, Kantam M.L, Reddy B.R. Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Sep. Purif. Technol.* 2010;75:295–302.
- Xie F, Zhang T.A, Dreisinger D, Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* 2014;56:10–28.
- Habashi F. A textbook of hydrometallurgy: *Métallurgie extractive. E. Québec Ed.* 1993.
- Singh H, Gupta C.K. Solvent Extraction in Production and Processing of Uranium and Thorium. *Miner. Proc. Extr. Metall. Rev.* 2000;21(1-5):307–349.
- Mishra R.K, Rout P.C, Sarangi K, Nathsarma K.C. A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy.* 2010;104:298–303.
- Didi M.A, Villemain D, Abderrahim O, Azzouz A. Liquid–liquid extraction of thorium(IV) by fatty acids: a comparative study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014;299:1191–1198.
- Gupta B, Malik P, Deep A. Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002;251:451–456.
- Borai E.H, El-Din A.M.S, Afifi E.M.E, Aglan R.F, Abo-Aly M.M, Afr S. Subsequent Separation and Selective Extraction of Thorium (IV), Iron (III), Zirconium (IV) and Cerium (III) (from Aqueous Sulfate Medium. *South African Journal of Chemistry.* 2016;69:148–156.
- Maierov V.G, Nikolaev A.I, Kopkov V.K, Safonova L.A. Preparation of Thorium-Containing Concentrate from Perovskite. *Radiochemistry.* 2005;47:498–501.
- Shaeri M, Torab-Mostaedi M, Kelishami A.R. Solvent extraction of thorium from nitrate medium by TBP, Cyanex272 and their mixture. *Journal of Radioanalytical Nuclear and Chemistry.* 2015;303:2093–2099.
- 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.* 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.014>.
- Ali A.M.I, El-Nadi Y.A, Daoud J.A, Aly H.F. Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction. *International Journal of Mineral Processing.* 2007;81:217–223.
- Khanramaki F, Keshtkar A.R, Sohbatazadeh H, Pourmatin A, Akbari N. Separation of thorium from a real acidic leach liquor solution by solvent extraction method with Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant and chemical precipitation with ammonia. *Journal of Nuclear Science and Technology.* 2023;105(3):17–27.
- Torkaman R, Moosavian M.A, Safdari J, Torab-Mostaedi M. Synergistic extraction of gadolinium from nitrate media by mixtures of bis (2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Annals of Nuclear Energy.* 2013;62:284–290.
- Singh M, Sengupta A, Jayabun S, Ippili T. Understanding the extraction mechanism, radiolytic stability and stripping behavior of thorium by ionic liquid based solvent systems: evidence of ion exchange and solvation mechanism. *Journal of Radioanalytical Nuclear and Chemistry.* 2017;311:195–208.
- Sahu K, Reddy M.L.P, Ramamohan T.R, Chakravorty V. Solvent extraction of uranium(VI) and thorium(IV) 14 from nitrate media by Cyanex 923. *Radiochimica Acta.* 2000;88:33–37.
- Khanramaki F, Shirani A.S, Safdari J, Torkaman R. Investigation of liquid extraction and thermodynamic studies on uranium from sulfate solution by Alamine 336 as an extractant. *International Journal of Environmental Science and Technology.* 2018;15:1467–1476.

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

خانرمکی، فرشته، کشتکار، علیرضا، صحبتزاده، هژبر. (۱۴۰۴). جداسازی توریم از یک محلول آبی چند جزئی به روش استخراج حلالی مایع-مایع: بررسی و مقایسه استخراج‌کننده‌های مختلف. *مجله علوم، مهندسی و فناوری هسته‌ای*، ۱۱(۱)، ۷۷–۸۴. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1646>

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1646.html

