



بررسی پارامترهای سینتیکی فرایندهای استخراج و عریان‌سازی اورانیم (VI) از محیط فسفریک اسید با غشای مایع حاوی دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید

رضا داورخواه*، مهدی عسگری، بهرام سلیمی، پرویز اشتری

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

چکیده: سینتیک انتقال تسهیل شده‌ی اورانیم (VI) از محیط فسفریک اسیدی به محیط فسفریک اسیدی دیگر در نقش گیرنده به وسیله‌ی یک غشای مایع کلروفرم حاوی دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (HDEPA) به عنوان حامل بررسی شد. اثر غلظت فسفریک اسید در فازهای دهنده و گیرنده، غلظت حامل، نوع حلال، سرعت هم‌زدن و دما مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای سینتیکی (J_{\max} و t_{\max} ، k_s ، k_e) واکنش‌ها در سطح مشترک با فرض دو واکنش درجه‌ی اول متوالی برگشت‌ناپذیر، محاسبه شدند. انرژی فعال‌سازی برای فرایندهای استخراج و عریان‌سازی به ترتیب، ۲۹٫۴۰ و 19.51 kJmol^{-1} به دست آمد. این مقادارها، بیان‌گر آن هستند که سرعت فرایند استخراج یون اورانیل از طریق روند مختلط (سینتیکی و نفوذ) و سرعت فرایند عریان‌سازی از طریق صرفاً نفوذ کنترل می‌شود. در شرایط بهینه شده با HDEPA، هر چند با افزایش تری اکتیل فسفین اکسید (TOPO) به فاز غشا به عنوان عامل هم‌افزا سرعت فرایند استخراج تقریباً ثابت ماند، اما سرعت فرایند عریان‌سازی به طور چشم‌گیری کاهش یافت.

کلیدواژه‌ها: استخراج، عریان‌سازی، اورانیم (VI)، فسفریک اسید، دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید

Study of Kinetic Parameters of Uranium (VI) Extraction and Stripping from Phosphoric Acid Medium by Bulk Liquid Membrane Containing Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid

R. Davarkhah*, M. Asgari, B. Salimi, P. Ashtari

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

Abstract: Facilitated transport kinetics of uranium (VI) from a phosphoric acid medium into another phosphoric acid medium as a receiving phase through a bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid (HDEPA) as a carrier was studied. The influence of phosphoric acid concentration in source and receiving phases, carrier concentration, type of solvent, stirring speed and temperature were investigated. The kinetic parameters (k_e , k_s , t_{\max} , J_{\max}) were calculated for the interfacial reactions, assuming two consecutive, irreversible first-order reactions. The activation energy values were calculated as 29.40 and 19.51 kJmol^{-1} for extraction and stripping, respectively. The values of the calculated activation energy indicated that the extraction process was controlled by the mixed regime (both kinetic and diffusion), and the stripping process was merely diffusionally controlled. In comparison with HDEPA optimized conditions, though with adding trioctyl-phosphine oxide into membrane phase as a synergic agent, the extraction rate remained approximately constant but the stripping rate diminished dramatically that led to the decrease of the transport kinetics.

Keywords: Extraction, Stripping, Uranium (VI), Phosphoric Acid, HDEPA

*email: rdavarkhah@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱/۲۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۹/۱۶



۱. مقدمه

فاز آلی به کار رفته در غشا بر روی سرعت انتقال اورانیم (VI) از میان غشا بررسی شده‌اند. هم‌چنین با اندازه‌گیری اثر سرعت هم‌زدن و دما بر روی ثابت‌های سینتیکی به دست آمده، تبیین سازوکار فرایندهای استخراج و عریان‌سازی در سطح مشترک فاز غشا/ فسفریک اسید (کنترل شده با نفوذ یا کنترل شده با واکنش شیمیایی) انجام شده است.

۲. بخش تجربی

۲.۱ واکنش‌گرهای شیمیایی و تهیهی محلول اورانیل فسفات

HDEPA از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفت. TOPO از شرکت فلوکا تهیه شد. فسفریک اسید و سایر مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای، همگی محصول شرکت مرک بودند.

پس از حل نمودن $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در آب و افزایش آمونیاک به آن رسوب آمونیم دی اورانات تشکیل شد. رسوب به دست آمده، پس از صاف شدن و تکلیس در $350^\circ C$ سانتی‌گراد، به U_3O_8 تبدیل شد (درجه خلوص ترکیب اخیر با استفاده از روش دیویس و گری محاسبه شد [۱۱]). محلول فسفات اورانیل با حل کردن مقداری سنجیده از U_3O_8 در محلول فسفریک اسید تهیه شد.

۲.۲ دستگاه‌های استفاده شده و روش اندازه‌گیری اورانیم

برای اندازه‌گیری غلظت محلول اورانیم، از دستگاه طیف نورسنج مدل $20D^+$ Spectronic استفاده شد. تمامی اندازه‌گیری‌ها در طول موج 665 نانومتر به انجام رسید. روش طیف نورسنجی آرسنازو (III) برای اندازه‌گیری غلظت اورانیم به کار برده شد. روش اصلاح شدهی کورکیش برای این منظور مورد استفاده قرار گرفت [۱۲]. برای انجام انتقال از میان غشای مایع از سلول شیشه‌ای استوانه‌ای (سلول لوئیس^(۳)) ژاکت‌دار با قطر داخلی 40 میلی‌متر استفاده شد. برای جدا کردن دو فاز آبی، یک لوله‌ی شیشه‌ای (به قطر داخلی 20 mm) در مرکز سلول قرار می‌گرفت (شکل ۱). برای ثابت نگه داشتن دمای محلول، آب گرم‌پایا از میان ژاکت سلول عبور داده می‌شد.

بازیابی اورانیم از فسفریک اسید تولید شده در فرایند مرطوب، با به کارگیری استخراج با حلال، فرایندی کاملاً شناخته شده است. از میان سیستم‌های گزارش شده در منابع، فرایند HDEPA/TOPO که توسط هارست و همکارانش [۱] توسعه داده شده، نویدبخش‌ترین موردی بوده که در برخی تأسیسات تجاری نیز مورد استفاده قرار گرفته است. گزارش‌های متنوعی در زمینه‌ی سازوکار و سینتیک انتقال جرم فرایند استخراج اورانیم از محیط فسفریک اسید با HDEPA یا HDEPA-TOPO در منابع وجود دارند [۲، ۳، ۴، ۵].

با این وجود فرایندهای استخراج با حلال دارای نقاط ضعفی نظیر امکان تخریب حلال، تشکیل فاز سوم، ایجاد دلمه^(۱) و غیره هستند. برای از بین بردن این مشکل‌ها، استفاده از غشاهای مایع گزینه‌ی مناسبی به نظر می‌رسد [۶]. با وجود مزیت‌های آشکار سیستم‌های غشای مایع نسبت به فرایند استخراج با حلال (نظیر انجام هم‌زمان عملیات استخراج و عریان‌سازی، رفع محدودیت بارگذاری فاز آلی در مقایسه با استخراج با حلال، امکان به کارگیری اقتصادی عامل‌های کمپلکس‌کنندهی گران‌قیمت)، بررسی‌ها در زمینه‌ی استخراج اورانیم از محیط فسفریک اسید با به کارگیری غشاهای مایع حاوی HDEPA یا HDEPA-TOPO در نقش حامل محدودتراند [۷، ۸]. باید توجه داشت که به منظور دستیابی به بازیابی بیشینه برای اورانیم از محیط فسفریک اسید با استفاده از تکنیک غشای مایع، دانش سرعت انتقال اورانیم از میان غشای مایع و متغیرهایی که این انتقال را تحت تأثیر قرار می‌دهند، ضروری است. مطالعه‌های سینتیکی انجام شده تا این تاریخ در زمینه‌ی استخراج اورانیم از محیط فسفریک اسید با به کارگیری تکنیک غشای مایع مربوط به ترکیب هم‌افزا^(۲)ی دو حامل HDEPA/TOPO بوده است [۹، ۱۰] و گزارشی در ارتباط با ترکیب HDEPA به حالت منفرد وجود ندارد. لذا در این مقاله، سازوکار و سینتیک استخراج اورانیم (VI) از محیط فسفریک اسید با استفاده از غشای مایع کلروفورم حاوی HDEPA توصیف شده است. اثرات غلظت فسفریک اسید در فازهای دهنده و گیرنده، غلظت HDEPA در فاز غشا و ماهیت

ماده هستند [۱۶]. مقدار k_e و k_s به یکدیگر مربوط هستند. رابطه‌ی میان آن‌ها در ادامه بحث می‌شود.

سرعت انتقال $U(VI)$ می‌تواند براساس معادله‌های دیفرانسیلی بیان شود

$$\frac{dC_S^*}{dt} = -k_e C_S^* \quad (1)$$

$$\frac{dC_{LM}^*}{dt} = k_e C_S^* - k_s C_{LM}^* \quad (2)$$

$$\frac{dC_R^*}{dt} = k_s C_{LM}^* \quad (3)$$

در این معادله‌ها، C_S^* ، C_{LM}^* و C_R^* ، به ترتیب، غلظت بدون بعد $U(VI)$ در فاز دهنده، غشای مایع و فاز گیرنده هستند. آن‌ها چنین تعریف می‌شوند

$$C_S^* = \frac{C_S}{C_{S,ini}} \quad (4)$$

$$C_{LM}^* = \frac{C_{LM}}{C_{S,ini}} \quad (5)$$

$$C_R^* = \frac{C_R}{C_{S,ini}} \quad (6)$$

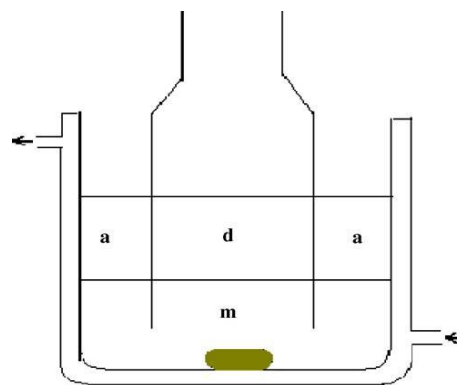
در این معادله‌ها، C_S ، C_{LM} و C_R ، به ترتیب، غلظت $U(VI)$ در فاز دهنده، غشای مایع و فاز گیرنده در هر لحظه و $C_{S,ini}$ غلظت $U(VI)$ در فاز دهنده در شروع آزمایش است. از حل معادله‌های دیفرانسیلی (۱) تا (۳) چنین نتیجه می‌شود

$$C_S^* = \exp(-k_e t) \quad (7)$$

$$C_{LM}^* = \frac{k_e}{k_s - k_e} [\exp(-k_e t) - \exp(-k_s t)] \quad (8)$$

$$C_R^* = 1 - \frac{1}{k_s - k_e} [k_s \exp(-k_e t) - k_e \exp(-k_s t)] \quad (9)$$

این معادله‌ها که برای توصیف رفتار سینتیکی غشای مایع توده‌ای^(۴) (BLM) به کار می‌روند، نشان می‌دهند که وابستگی زمانی C_S^* تک‌نمایی^(۵) است، در حالی که تغییرات زمانی هر دوی C_{LM}^* و C_R^* دو-نمایی^(۶) است. نمونه‌ای از تغییرات C_R^* ،



شکل ۱. سلول غشای مایع برای انتقال یون‌های $U(VI)$; d: فاز دهنده، a: فاز گیرنده، m: غشا.

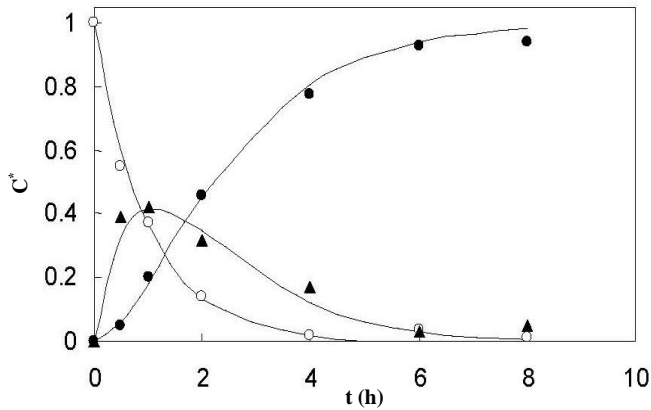
۳.۲ روش کار سینتیکی و پردازش داده‌ها

برای انجام آزمایش‌های انتقال، غشای مایع شامل ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلروفورم حاوی HDEPA (۰.۲M) در قسمت تحتانی سلول ریخته می‌شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر فاز آبی گیرنده حاوی فسفریک اسید ۳M در استوانه‌ی خارجی و ۵ میلی‌لیتر فاز دهنده شامل $U(VI)$ با غلظت 1×10^{-4} مول بر لیتر در فسفریک اسید ۰.۵M در استوانه‌ی داخلی ریخته می‌شد. غشای مایع توسط هم‌زن مغناطیسی با سرعت تقریبی ۲۰۰rpm هم‌زده می‌شد.

تغییر غلظت اورانیم (VI) با زمان در دو فاز دهنده و گیرنده در فاصله‌های زمانی منظم در حین ۸ ساعت اندازه‌گیری می‌شد. غلظت $U(VI)$ در فاز غشا از موازنه‌ی جرم مابین فازها تعیین می‌شد. یک مدل سینتیکی می‌تواند برای توصیف رفتار انتقال اورانیم مورد استفاده قرار گیرد. برای بنای چنین مدلی فرض بر این است که انتقال تسهیل شده‌ی یون فلزی از میان غشای مایع، از قوانین سینتیکی مربوط به دو واکنش مرتبه‌ی اول برگشت‌ناپذیر متوالی پیروی می‌کند [۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹]. این رفتار می‌تواند چنین توضیح داده شود



که در آن U_S و U_R یون‌های $U(VI)$ در فازهای، به ترتیب، دهنده و گیرنده، و U_{LM} کمپلکس $UO_2[H(DEPA)_2]_2$ در فاز غشای مایع است [۳]. k_e و k_s نیز، به ترتیب، «ثابت سرعت ظاهری مرتبه‌ی اول» استخراج و عریان‌سازی هستند. در واقع k_e و k_s تابعی از واکنش استخراج، واکنش عریان‌سازی و سرعت نفوذ



شکل ۲. تغییرات زمانی C_R^* در فاز گیرنده (●)، C_S^* در فاز دهنده (○) و C_{LM}^* در فاز غشا (▲)، برای انتقال U(VI). منحنی‌های نظری از معادله‌های (۷) تا (۹) محاسبه شده‌اند. فاز دهنده: ۵ mL محلول اورانیم 10^{-4} مولار در فسفریک اسید ۰٫۵ مولار؛ غشا: ۲۰ mL محلول HDEPA ۰٫۲ مولار در کلروفرم، فاز گیرنده: ۱۰ mL محلول فسفریک اسید ۳ مولار؛ سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

ملاحظه می‌شود که در $t = t_{max}$ سیستم در حالت پایا است زیرا غلظت اورانیم (VI) در غشا با زمان، طبق معادله‌ی (۱۶) تغییر نمی‌کند. به عبارت دیگر شارهای بیشینه‌ی ورودی (J_S^{max}) و خروجی (J_R^{max}) مساوی و دارای علامت‌های مخالف هستند.

$$J_S^{max} = -J_R^{max} \quad (18)$$

مقادیر انرژی فعال‌سازی از معادله‌ی آرنیوس^(۱۰) با استفاده از مقادیر k_e و k_s در دماهای مختلف به دست می‌آید

$$\ln(k) = \ln(A) - Ea/RT \quad (19)$$

۳. سازوکار انتقال

HDEPA یک استخراج‌کننده‌ی اسیدی و عموماً به شکل دی‌مر است. به سبب ماهیت آب‌گریزی آن، این واکنش‌گر به عنوان استخراج‌کننده‌ی خوب برای یون‌های فلزی از جمله در جداسازی لانتانیدها و آکتینیدها مورد استفاده قرار گرفته است. آن‌جا که یون اورانیل تمایل به تشکیل کمپلکس‌های قوی با لیگاندهای حاوی فسفر دارد و از سوی دیگر تشکیل حلقه‌ی کی‌لیت، پایداری بیش‌تری را به ساختار این کمپلکس‌ها می‌بخشد، از این رو HDEPA به عنوان واکنش‌گر حامل در غشا انتخاب شد. در مطالعه‌ی حاضر این استخراج‌کننده در نقش یک تبادل‌گر کاتیونی مایع عمل نموده و یون‌های اورانیل را با سازوکار تبادل

C_S^* و C_{LM}^* با زمان به ترتیب در فازهای دهنده، غشای مایع و گیرنده در شکل ۲ به تصویر کشیده شده است. تحلیل عددی^(۷) از طریق برازش غیرخطی منحنی^(۸) با به کارگیری نرم‌افزار Data-Fit انجام شد. ثابت سرعت استخراج، k_e از معادله‌ی (۷) با استفاده از داده‌های فاز دهنده به دست آمد، در حالی که ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s از داده‌های فاز گیرنده و با استفاده از معادله‌ی (۹) یا به طور غیرمستقیم از داده‌های فاز غشا براساس معادله‌ی (۸) محاسبه شد.

طبق معادله‌ی (۸)، C_{LM}^* ابتدا افزایش یافته، سپس با گذشت زمان کاهش می‌یابد. یعنی، دارای یک مقدار بیشینه و زمان بیشینه است (هنگامی که $dC_{LM}^*/dt = 0$ باشد)

$$(10)$$

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

$$C_{LM,max}^* = \left(\frac{k_e}{k_s}\right)^{k_s/(k_s - k_e)} \quad (11)$$

با مشتق‌گیری مرتبه‌ی اول نسبت به زمان از معادله‌های (۷) تا (۹) شکل نهایی معادله‌های شار^(۹) حاصل می‌شود

$$\frac{dC_S^*}{dt} = -k_e \exp(-k_e t) \quad (12)$$

$$\frac{dC_{LM}^*}{dt} = \frac{k_e}{k_s - k_e} [-k_e \exp(-k_e t) + k_s \exp(-k_s t)] \quad (13)$$

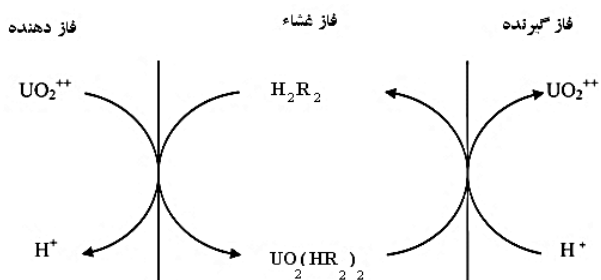
$$\frac{dC_R^*}{dt} = \frac{k_e k_s}{k_s - k_e} [\exp(-k_e t) - \exp(-k_s t)] \quad (14)$$

با جای‌گذاری عبارت مربوط به t_{max} (معادله‌ی (۱۰)) در معادله‌های (۱۲) تا (۱۴)، شارهای بیشینه می‌توانند به دست آیند

$$\left. \frac{dC_S^*}{dt} \right|_{max} = -k_e \left(\frac{k_e}{k_s}\right)^{k_s/(k_s - k_e)} = J_S^{max} \quad (15)$$

$$\left. \frac{dC_{LM}^*}{dt} \right|_{max} = 0 \quad (16)$$

$$\left. \frac{dC_R^*}{dt} \right|_{max} = k_s \left(\frac{k_e}{k_s}\right)^{k_s/(k_s - k_e)} = J_R^{max} \quad (17)$$



شکل ۳. نمایش طرح‌وار سازوکار انتقال یون اورانیل از فاز دهنده به فاز گیرنده.

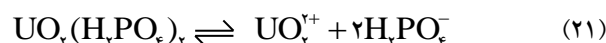
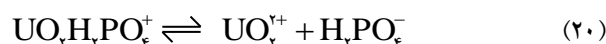
۴. نتایج و بحث

۴.۱ اثر نوع و غلظت فاز گیرنده بر میزان انتقال اورانیم

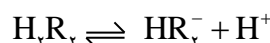
نوع و غلظت فاز گیرنده بر بازده و سرعت انتقال تأثیر می‌گذارد. از آن‌جا که ترکیب حامل در این مطالعه یک لیگاند اسیدی است، حفظ شیب غلظت یون هیدروژن در دو سوی غشا ضروری است. بنابراین، انتخاب یک اسید معدنی با غلظتی مناسب در فاز گیرنده به منظور انجام فرایند عریان‌سازی، لازم به نظر می‌رسد. لذا در آزمایش‌های مقدماتی انتقال یون اورانیل (با غلظت اولیه 1×10^{-4} مول بر لیتر) از محیط فسفریک اسید ۰/۵ مولار از طریق غشای مایع کلروفرم حاوی ۰/۲ مول بر لیتر HDEPA به داخل محیط‌های حاوی اسیدهای معدنی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج (جدول ۱) (مقادیر ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s و شار بیشینه، J_{max}) بیان‌گر این هستند که بیش‌ترین سرعت انتقال مربوط به فسفریک اسید و کم‌ترین مقدار آن مربوط به نیتریک اسید است. این نتایج در توافق کامل با تمایل نسبی آنیون این اسیدها برای تشکیل کمپلکس با یون اورانیل است [۲۲] که به اثر عریان‌سازی پروتون در فاز گیرنده، به عنوان یک عامل اضافی کمک می‌نماید [۲۳]. در مرحله‌ی نخست فرایند صنعتی بازیابی اورانیم از سنگ‌های فسفات‌ها از طریق استخراج با حلال نیز، عریان‌سازی فاز آلی باردار با اورانیم به وسیله‌ی فسفریک اسید تصفیه شده با غلظت بالا انجام می‌شود.

اثر تغییر غلظت فسفریک اسید بر سرعت انتقال اورانیم نیز مورد مطالعه قرار گرفته، نتایج در جدول ۲ خلاصه شدند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش غلظت فسفریک اسید از ۱ تا ۳ مول بر لیتر منجر به افزایش سرعت انتقال شد (افزایش ثابت سرعت استخراج، k_s ، ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s و شار بیشینه، J_{max})، اما با افزایش آن به ۴ مول بر لیتر، سرعت کاهش یافت. به این ترتیب، محلول فسفریک اسید ۳ مول بر لیتر در تمامی آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

کاتیون، استخراج می‌نماید [۲۰] (شکل ۳). حضور هم‌زمان گونه‌های مختلف کمپلکس در محیط فسفریک اسید پیش از این گزارش شده است. به عنوان مثال، تامر [۲۱] گونه‌های UO_2^{2+} ، $UO_2(H_2PO_4)_2$ ، $UO_2(HPO_4)_2$ و $UO_2(H_2PO_4)_2 \cdot H_2PO_4^-$ را پیشنهاد نموده است. براساس داده‌های تامر در فسفریک اسید ۰/۵ مولار $UO_2(H_2PO_4)_2$ و $UO_2(H_2PO_4)_2 \cdot H_2PO_4^-$ در محیط ۳ مولار غالب هستند. بدین ترتیب، کمپلکس اورانیم- فسفات در فاز دهنده چنین تفکیک خواهد شد



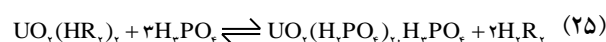
و در فاز غشا $(HDEPA)_2$ که با نماد H_2R_2 نشان داده می‌شود، به صورت زیر تفکیک می‌شود



در سطح مشترک فاز غشا/ فاز دهنده UO_2^{2+} با HR_2^- طبق معادله‌های زیر وارد واکنش می‌شود



در فاز غشا، کمپلکس $UO_2(HR_2)_2$ ایجاد شده در سمت سطح مشترک غشا/ فاز دهنده به واسطه‌ی شیب غلظت به سمت سطح مشترک غشا/ فاز گیرنده پخش خواهد شد. در این سطح مشترک کمپلکس $UO_2(HR_2)_2$ در تماس با فاز گیرنده با غلظت بالاتر فسفریک اسید (۳ مولار) شکسته شده و یون اورانیل بار دیگر به شکل کمپلکس‌های فسفات وارد این فاز می‌شود



نتیجه‌ی نهایی، انتقال اورانیم (VI) از فاز آبی دهنده به فاز آبی گیرنده در ازای انتقال معکوس مقادیر هم ارزی از پروتون‌ها است.



جدول ۳. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} در غلظت‌های مختلف فسفریک اسید به عنوان فاز دهنده

$t_{max}(h)$	J_{max}	$K_s(h^{-1})$	$K_e(h^{-1})$	$H_2PO_4(M)$
۱,۲۰	۰,۳۰۰۷	۰,۶۸۳۸	۱,۰۰۴۲	۰,۵
۲,۶۴	۰,۱۲۳۰	۰,۶۰۶۳	۰,۲۱۸۰	۱
۷,۲۶	۰,۰۳۶۹	۰,۲۷۴۴	۰,۰۵۶۲	۲

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰,۵ تا ۲ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۳ مولار، غشا: کلروفوم حاوی ۰,۲ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

از نتایج (جدول ۴) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت حامل از ۰,۵ تا ۰,۲ مول بر لیتر، سرعت انتقال، ثابت سرعت استخراج، k_e ، ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s و شار بیشینه، J_{max} افزایش می‌یابد. افزایش k_e تقریباً معادل ۶ برابر، در حالی که افزایش k_s تقریباً ۲,۴ برابر است. لذا سرعت انتقال را تعیین می‌نماید. هم‌چنین با افزایش غلظت حامل از ۰,۲ تا ۰,۳ مول بر لیتر، k_e به میزان ناچیزی افزایش می‌یابد در حالی که k_s کاهش می‌یابد. این، کاهش شار بیشینه و در نتیجه سرعت انتقال را به دنبال دارد. به نظر می‌رسد افزایش گران‌روی غشا در این غلظت، عامل اصلی این پدیده است [۱۵]. لذا غلظت ۰,۲ مول بر لیتر حامل برای ادامه‌ی آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۴.۴ اثر نوع غشا بر میزان انتقال اورانیم

آزمایش‌ها با سه حلال مختلف، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ و CCl_4 انجام شدند. نتایج (جدول ۵) گویای این است که ثابت سرعت استخراج، $k_e(CHCl_3) > k_e(CCl_4) > k_e(CH_2Cl_2)$ است. براساس یافته‌های ساتو [۲۴] فرض می‌شود که سرعت استخراج اورانیم (VI) به وسیله‌ی HDEPA موجود در غشای کلروفوم احتمالاً به خاطر حلال‌پوشی نسبتاً قوی دی‌مر HDEPA از طریق پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد و در دو حلال دیگر که حلال‌پوشی ضعیف‌تری برای دی‌مر ارایه می‌دهند، سرعت استخراج افزایش می‌یابد. با این وجود، سایر پارامترهای سینتیکی جدول ۵ حاکی از این هستند که بالاترین سرعت انتقال و بازده با $CHCl_3$ به دست می‌آید. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود ثابت‌های سرعت عریان‌سازی، k_s و شار بیشینه، J_{max} ، $CHCl_3 > CCl_4 > CH_2Cl_2$ است. مطالعه‌های پیشین نشان داد که قطبیت، گران‌روی و سایر خواص فیزیکی حلال نیز تأثیر دارند [۲۵].

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} به اسیدهای معدنی مختلف به عنوان فاز گیرنده

عامل عریان‌سازی	$t_{max}(h)$	J_{max}	$K_s(h^{-1})$	$K_e(h^{-1})$
HNO_3 (۲M)	۴,۷۴	۰,۲۴۱	۰,۰۲۷۵	۰,۷۱۲۳
HCl (۲M)	۴,۱۴	۰,۰۵۴۰	۰,۰۷۲۲	۰,۵۷۲۵
H_2SO_4 (۲M)	۲,۰۴	۰,۱۵۰۸	۰,۲۵۶۱	۰,۸۳۰۸
H_3PO_4 (۲M)	۱,۳۴	۰,۲۶۷۲	۰,۶۲۱۱	۰,۸۸۵۶

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰,۵ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: اسیدهای معدنی مختلف ۲ مولار، غشا: کلروفوم حاوی ۰,۲ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

جدول ۲. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} به فسفریک اسید با غلظت‌های مختلف به عنوان فاز گیرنده

$t_{max}(h)$	J_{max}	$K_s(h^{-1})$	$K_e(h^{-1})$	$H_2PO_4(M)$
۱,۸۹	۰,۱۷۲۵	۰,۳۰۹۳	۰,۸۳۲۲	۱
۱,۳۴	۰,۲۶۷۲	۰,۶۲۱۱	۰,۸۸۵۶	۲
۱,۲۰	۰,۳۰۰۷	۰,۶۸۳۸	۱,۰۰۴۲	۳
۱,۳۶	۰,۲۵۶۸	۰,۵۲۲۹	۱,۰۰۸۱	۴
۱,۶۷	۰,۱۸۷۰	۰,۳۱۸۱	۱,۰۰۸۲	۶

فاز دهنده: 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} در فسفریک اسید ۰,۵ مولار، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۱ تا ۶ مولار، فاز غشا: کلروفوم حاوی ۰,۲ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

۲.۴ اثر غلظت فسفریک اسید در فاز دهنده بر میزان انتقال اورانیم

جدول ۳ ثابت‌های سرعت استخراج و عریان‌سازی را به صورت تابعی از غلظت فسفریک اسید (۰,۵ تا ۲ مول بر لیتر) در فاز دهنده نشان می‌دهد (غلظت HDEPA در غشای مایع کلروفوم در ۰,۲ مول بر لیتر و غلظت فسفریک اسید فاز گیرنده در ۳ مول بر لیتر ثابت شده بودند)، افزایش غلظت فسفریک اسید از ۰,۵ تا ۲ مول بر لیتر منجر به کاهش ثابت سرعت استخراج، k_e ، ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s و شار بیشینه، J_{max} می‌شود.

۳.۴ اثر غلظت HDEPA در فاز غشا بر میزان انتقال اورانیم

آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف ۰,۵ تا ۰,۳ مول بر لیتر حامل انجام شدند (غلظت اولیه‌ی اورانیم در فاز دهنده در 10^{-4} مول بر لیتر و غلظت فسفریک اسید فازهای دهنده و گیرنده، به ترتیب، در ۰,۵ و ۳ مول بر لیتر ثابت نگه داشته شده بودند). از معادله‌های (۱) تا (۳) مشاهده می‌شود که شار اورانیم به غلظت حامل وابسته است. در غلظت‌های پایین‌تر حامل، سطح مشترک فاز دهنده و غشا با حامل اشباع نمی‌شود [۱۸]. بنابراین انتظار می‌رود که شار با افزایش غلظت حامل افزایش یابد. ضمناً در آزمایش‌های شاهدی که با غشای بدون حامل انجام شد، هیچ‌گونه حرکت قابل تشخیصی برای یون‌های اورانیل در غشا ملاحظه نشد.



جدول ۶. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} در سرعت‌های هم‌زدن مختلف

$t_{max}(h)$	J_{max}	$k_s(h^{-1})$	$k_e(h^{-1})$	سرعت هم‌زدن (rpm)
۳٫۳۵	۰٫۰۶۳۸	۰٫۰۸۴۴	۰٫۷۲۸۴	۱۰۰
۱٫۸۷	۰٫۱۶۸۷	۰٫۲۸۵۷	۰٫۹۰۰۶	۱۵۰
۱٫۲۰	۰٫۳۰۰۷	۰٫۶۸۳۸	۱٫۰۰۴۲	۲۰۰

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰٫۵ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۳ مولار، غشا: کلروفرم حاوی ۰٫۲ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۱۰۰ تا ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

۶.۴ اثر دما بر انتقال اورانیم

اثر دما بر انتقال یون‌های اورانیل از میان غشای مایع حاوی ۰٫۲ مول بر لیتر HDEPA در کلروفرم در دماهای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۷ داده شده است. کاملاً واضح است که پارامترهای سینتیکی، ثابت سرعت استخراج، k_e ، ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s ، و شار بیشینه، J_{max} ، با زیاد شدن دما، افزایش می‌یابند. داده‌های تجربی از معادله‌ی آرنیوس پیروی می‌نمایند (شکل ۴). مقدارهای انرژی فعال‌سازی (E_a) از معادله‌ی آرنیوس و با استفاده از مقادیر k_e و k_s در دماهای مختلف به دست آمد. این مقادیر برای فرایندهای استخراج و عریان‌سازی، به ترتیب، $29/40$ و $19/51$ $kJmol^{-1}$ بودند. عموماً، هنگامی که انرژی فعال‌سازی یک فرایند بیش‌تر از $42 kJmol^{-1}$ باشد، فرایند مزبور با واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. هنگامی که E_a کم‌تر از $20 kJmol^{-1}$ باشد، نفوذ مرحله‌ی محدودکننده‌ی سرعت است و زمانی که E_a در گستره ۲۰ تا $42 kJmol^{-1}$ باشد، سرعت استخراج هم با واکنش شیمیایی و هم نفوذ تعیین می‌شود [۲۶]. داده‌های به دست آمده در سیستم حاضر، نشان‌دهنده‌ی این موضوع هستند که سرعت فرایند استخراج برای یون اورانیل به وسیله‌ی روند مختلط (سینتیکی و نفوذ) و سرعت فرایند عریان‌سازی به وسیله‌ی نفوذ کنترل می‌شود. جیا و همکاران انرژی فعال‌سازی برابر با $22/20$ $kJmol^{-1}$ را برای فرایند استخراج با حلال در سیستم سیکلو هگزان- U(VI)/HDEPA و فسفریک اسید ۰٫۵ مول بر لیتر گزارش کرده‌اند [۲].

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} در غلظت‌های مختلف HDEPA در غشا

$t_{max}(h)$	J_{max}	$k_s(h^{-1})$	$k_e(h^{-1})$	HDEPA (M)
۴٫۴۲	۰٫۰۷۹۹	۰٫۲۸۳۴	۰٫۱۷۶۸	۰٫۰۵
۲٫۰۲	۰٫۱۷۸۰	۰٫۴۲۰۳	۰٫۵۷۸۶	۰٫۱
۱٫۲۰	۰٫۳۰۰۷	۰٫۶۸۳۸	۱٫۰۰۴۲	۰٫۲
۱٫۳۸	۰٫۲۴۴۴	۰٫۴۶۱۱	۱٫۰۷۳۶	۰٫۳

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰٫۵ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۳ مولار، غشا: کلروفرم حاوی ۰٫۰۵ تا ۰٫۳ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

جدول ۵. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} در حلال‌های مختلف

$t_{max}(h)$	J_{max}	$k_s(h^{-1})$	$k_e(h^{-1})$	غشا
۱٫۲۹	۰٫۲۱۴۴	۰٫۳۲۷۲	۱٫۵۱۷۶	CCl_4
۱٫۲۰	۰٫۳۰۰۷	۰٫۶۸۳۸	۱٫۰۰۴۲	$CHCl_3$
۱٫۳۹	۰٫۱۷۰۹	۰٫۲۴۰۴	۱٫۶۰۵۱	CH_2Cl_2

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰٫۵ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۳ مولار، غشا: حلال‌های مختلف حاوی ۰٫۲ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm و دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد.

۵.۴ اثر سرعت هم‌زدن بر میزان انتقال اورانیم

هم‌زدن فاز غشا با سه سرعت ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ rpm انجام شد. غلظت حامل در کلروفرم، ۰٫۲ مول بر لیتر، و غلظت اولیه‌ی اورانیم در فاز دهنده 1×10^{-4} مول بر لیتر و غلظت فسفریک اسید در فازهای دهنده و گیرنده به ترتیب ۰٫۵ و ۳ مول بر لیتر بودند. نتایج (جدول ۶) نشان می‌دهد که سرعت هم‌زدن، سرعت انتقال یون‌های اورانیل از میان غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همان‌گونه که در جدول ۶ ملاحظه می‌شود با افزایش سرعت هم‌زدن از ۱۰۰ تا ۲۰۰ rpm، ثابت سرعت استخراج، k_e ، ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s ، و شار بیشینه، J_{max} ، افزایش می‌یابند. باید توجه داشت که هیچ‌گونه آزمایش سینتیکی نمی‌تواند در سرعت‌های هم‌زدن بزرگ‌تر از ۲۵۰ rpm، به دلیل عدم پایداری هیدرودینامیکی و اغتشاش در دو سطح مشترک انجام شود، به ویژه این که سطح مشترک غشا/ فاز دهنده تغییر شکل بیش‌تری پیدا می‌کند، به این مفهوم که سطح به واسطه‌ی ایجاد برآمدگی افزایش می‌یابد. لذا تمامی آزمایش‌های سینتیکی در این مطالعه به منظور حفظ شرایط هیدرودینامیکی یکسان در سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm انجام شدند.



جدول ۸. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} در حضور TOPO به

عنوان عامل هم‌افزا				
$t_{max}(h)$	J_{max}	$k_s(h^{-1})$	$k_e(h^{-1})$	HDEPA (۰,۲M)+TOPO (۰,۰۵M)
۲,۹۱	۰,۰۶۲۳	۰,۰۷۷۹	۰,۹۳۰۷	

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰,۵ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۳ مولار، غشا: کلروفرم حاوی ۰,۲ مول بر لیتر HDEPA و TOPO ۰,۰۵ مول بر لیتر، سرعت هم‌زن ۲۰۰rpm و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

۵. نتیجه‌گیری

یون‌های اورانیم (VI) قادرند به طور کارآمد به وسیله‌ی غشای مایع کلروفرم حاوی HDEPA به عنوان حامل از محلول فسفریک اسید منتقل شوند. با افزایش غلظت فسفریک اسید در فاز دهنده سرعت انتقال کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت HDEPA به عنوان حامل در فاز غشا تا ۰,۲ مول بر لیتر، سرعت انتقال افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. افزایش غلظت فسفریک اسید به عنوان عریان‌ساز تا ۳ مول بر لیتر، سرعت انتقال را بهبود می‌بخشد. نشان داده شده است که انتقال اورانیم تا حد زیادی تحت تأثیر نوع رقیق‌کننده موجود در غشا قرار دارد. ثابت‌های سرعت ظاهری درجه‌ی اول برگشت‌ناپذیر متوالی، k_e ، k_s و شار بیشینه، J_{max} و نیز انرژی فعال‌سازی برای فرایندهای استخراج و عریان‌سازی از سطوح مشترک غشا/ فسفریک اسید تعیین شده‌اند.

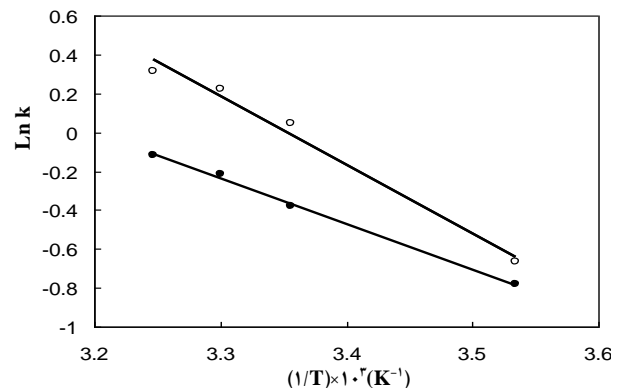
پی‌نوشت‌ها

۱. Crud
۲. Synergic Agent
۳. Lewis Cell
۴. Bulk Liquid Membrane
۵. Mono-Exponential
۶. Bi-Exponential
۷. Numerical Analysis
۸. Non-Linear Curve Fitting
۹. Flux Equations
۱۰. Arrhenius Equation

جدول ۷. پارامترهای سینتیکی انتقال یون‌های UO_2^{2+} در دماهای مختلف

$t_{max}(h)$	J_{max}	$k_s(h^{-1})$	$k_e(h^{-1})$	دما (K)
۲,۰۰	۰,۱۸۱۷	۰,۴۵۶۶	۰,۵۱۳۲	۲۸۳
۱,۲۰	۰,۳۰۰۷	۰,۶۸۳۸	۱,۰۰۴۲	۲۹۸
۰,۹۹	۰,۳۶۷۹	۰,۸۰۵۸	۱,۲۴۷۴	۳۰۳
۰,۸۹	۰,۴۰۰۹	۰,۸۸۶۸	۱,۳۶۸۴	۳۰۸

فاز دهنده: فسفریک اسید ۰,۵ مولار محتوی 10^{-4} مول بر لیتر UO_2^{2+} ، فاز گیرنده: فسفریک اسید ۳ مولار، غشا: کلروفرم حاوی ۰,۲ مول بر لیتر HDEPA، سرعت هم‌زن ۲۰۰rpm و دما ۱۰ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۴. نمودارهای آرنیوس برای انتقال UO_2^{2+} در غشای مایع، k_e (○) و k_s (●) شرایط تجربی همان شرایط ذکر شده در زیرنویس جدول ۷ است.

۱۷.۴ اثر افزایش TOPO بر انتقال اورانیم

در فرایند صنعتی استخراج با حلال اورانیم از محیط فسفریک اسید، HDEPA با TOPO با نسبت مولی ۴ به ۱ استفاده می‌شوند. مطالعه‌های پیشین نشان داد که TOPO در این نسبت دارای اثر هم‌افزایی است. با به کارگیری غشایی از کلروفرم با دو حامل HDEPA و TOPO با نسبت مولی ۴ به ۱، همان‌گونه که نتایج جدول ۸ نشان می‌دهند، هر چند پارامتر سینتیکی ثابت سرعت استخراج، k_e ، نسبت به حالتی که انتقال صرفاً با HDEPA انجام شد، تغییر ناچیزی را نشان داد، اما ثابت سرعت عریان‌سازی، k_s و شار بیشینه، J_{max} ، به شدت کاهش یافتند. علت این امر آن است که اصولاً عریان‌سازی غشا عکس فرایند استخراج است و انتظار می‌رود که عریان‌سازی غشای حاوی دو حامل HDEPA و TOPO به دلیل تشکیل کمپلکس پایدارتر مشکل‌تر از غشا حاوی صرفاً HDEPA باشد. پیش از این در فرایند استخراج با حلال نشان داده شده است که عریان‌سازی اورانیم از فاز آلی در بهترین حالت زمانی صورت می‌پذیرد، که اورانیم به ظرفیت پایین‌تر +۴ کاهشده شود [۲۷]. بر این اساس، انتظار می‌رود که سرعت انتقال تحت شرایط گفته شده در بالا با افزودن عامل کاهنده‌ای نظیر $FeSO_4$ به فاز گیرنده افزایش یابد.



1. F.J. Hurst, D.J. Crouse, K.B. Brown, US Atomic Energy Comm, Rep. ORNL-TM-2522, (1969).
2. W.J. Jia, Z.M. Zhou, A.D. He, Z.L. Wang, C.T. Chin, Kinetic studies on the solvent extraction of uranium(VI) from phosphoric acid solution with HDEHP using laser-induced optical fiber fluorimetry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 130 (1989) 187-194.
3. Y. Jian-Zhang, Z. Zuming, Q. Qizong, Kinetic studies on the extraction of U(VI) from phosphoric acid medium with HDEHP, *Chinese J. Nucl. Radiochem.* 10 (1988) 25-29.
4. F.J. Hurst, Interphase transfer kinetics of uranium between phosphoric acid and DEPA-TOPO extractant using Lewis cell techniques, *Hydrometallurgy*, 16 (1986) 197-208.
5. S. Girgin, N. Acarkan, A.A. Sirkeci, The uranium (VI) extraction mechanism of D2EHPA-TOPO from a wet process phosphoric acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 251 (2002) 263-271.
6. S.K. Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, S.K. Munshi, P.K. Dey, Carrier-mediated transport of uranium from phosphoric acid medium across TOPO/n-dodecane-supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 190-196.
7. S.K. Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium by D2EHPA/n-dodecane-supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 169-189.
8. S. Sifniades, T. Largman, A.A. Tunick, F.W. Koff, Recovery of uranium from phosphoric acid by means of supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 7 (1981) 201-212.
9. J. Bock, P.L. Valint Jr, Uranium extraction from wet process phosphoric acid. A liquid membrane approach, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 417-422.
10. H.C. Hayworth, W.S. Ho, W.A. Burns Jr, N.N. Li, Extraction of uranium from wet process phosphoric acid by liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 18 (1983) 493-521.
11. W. Davies, W. Gray, A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron(II) sulphate as reductant, *Talanta*, 11 (1964) 1203-1211.
12. H. Gorecka, H. Gorecki, Determination of uranium in wet phosphoric acid, *Talanta*, 31 (1984) 459-462.
13. M. Ma, D. He, Q. Wang, Q. Xie, Kinetics of europium (III) transport through a liquid membrane containing HEH(EHP) in kerosene, *Talanta*, 55 (2001) 1109-1117.
14. D. He, M. Ma, Kinetics of cadmium (II) transport through a liquid membrane containing tricapryl amine in xylene, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1573-1585.
15. D. He, M. Ma, Z. Zhao, Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers, *J. Membr. Sci.* 169 (2000) 53-59.
16. W. Zhang, J. Liu, Z. Ren, S. Wang, C. Du, J. Ma, Kinetic study of chromium (VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 83-89.
17. A. Yilmaz, A. Kaya, H.K. Alpoguz, M. Ersoz, M. Yilmaz, Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butyl calix[4] arene dioxaoctylamide derivative, *Sep. Purif. Technol.*, 59 (2008) 1-8.
18. A.O. Saf, S. Alpaydin, A. Sirit, Transport kinetics of chromium (VI) ions through a bulk liquid membrane containing p-tert-butyl calix[4] arene 3-morpholino propyl diamide derivative, *J. Membr. Sci.* 283 (2006) 448-455.
19. H.K. Alpoguz, S. Memon, M. Ersoz, M. Yilmaz, Transport kinetics of Hg^{2+} through bulk liquid membrane using calix[4] arene ketone derivative as carrier, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (2005) 799-810.
20. C.F. Baes Jr, The extraction of metallic species by dialkylphosphoric acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 707-720.



21. B.J. Thamer, Spectrophotometric and solvent-extraction studies of uranyl phosphate complexes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4298-4305.
22. G. Charlot, *Les Réactions Chimiques en Solution Aqueuse*, Paris: Masson et C^{ie}, (1983).
23. M. Shamsipur, R. Davarkhah, Y. Yamini, R. Hassani, A.R. Khanchi, Selective facilitated transport of uranium (VI) across a bulk liquid membrane containing benzoyltrifluoroacetone as extractant carrier, *Sep. Sci. Technol.*, 44 (2009) 2645-2660.
24. T. Sato, The extraction of uranium (VI) from hydrochloric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1853-1860.
25. J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (Eds), *Principles and Practice of Solvent Extraction*; Marcel Dekker: New York (1992).
26. Z. Lazarova, L. Boyadzhiev, Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier, *J. Membr. Sci.*, 78 (1993) 239-245.
27. S. Khorfan, J. Stas, M. Kassem, Stripping of uranium from Dehpa/kerosene solvents by different aqueous media, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 238 (1998) 145-148.