



## جداسازی متوالی اورانیم و توریم از محلول فروشویی کانسار آنومالی ۵ ساغند به وسیله‌ی استخراج با حلال

سعید علمدار میلانی\*، بهزاد مراغه میانجی، احمد امرا... ابهری

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

**چکیده:** استخراج حلالی اورانیم و توریم به منظور تعیین شرایط بهینه‌ی جداسازی آن‌ها در محلول فروشویی سولفوریک اسیدی کانسار آنومالی ۵ ساغند با استفاده از استخراج کننده‌های تری-*n*-اکتیل آمین (TOA) و دی-۲-اتیل هگزایل فسفریک اسید (D<sub>2</sub>EHPA) به روش ناپیوسته مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. از روش آرایه‌های متعامد تاگوچی برای تعیین شرایط بهینه‌ی جداسازی اورانیم استفاده شد. متغیرهای pH، غلظت استخراج کننده، زمان و نسبت فاز آبی به آلی (A/O) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استخراج کننده‌ی TOA ۵٪ در کرویزن با نسبت A/O=۱ در pH=۱٫۶ شرایط بهینه برای جداسازی اورانیم در محلول فروشویی کانسار آنومالی ۵ ساغند با یک مرحله استخراج را فراهم می‌کند. تحت این شرایط میزان بازیابی اورانیم با یک مرحله استخراج ۹۸٫۷٪ بود. برای بررسی بیش تر نتایج حاصل از طرح تاگوچی، اثر عامل‌های مختلف مانند زمان تماس دو فاز، دما، غلظت استخراج کننده و pH به روش متعارف یک متغیر در هر زمان نیز مورد بررسی قرار گرفتند. جداسازی توریم با استخراج کننده‌ی D<sub>2</sub>EHPA ۴٪ حجمی در کرویزن در pH=۱٫۵-۲ با سه مرحله استخراج به انجام رسید. آزمایش‌های تعیین سینتیک استخراج توریم و انتقال آن از محلول فروشویی به فاز آلی تحت شرایط تعیین شده نشان داد که این واکنش از مرتبه‌ی ۲ است. شرایط بهینه‌ی استخراج برگشتی انتخابی اورانیم و توریم از فازهای آلی باردار، به ترتیب، با نیتریک اسید ۰٫۵ مول بر لیتر و سولفوریک اسید ۱ مول بر لیتر فراهم شد.

**کلیدواژه‌ها:** جداسازی متوالی، استخراج با حلال، کانسار آنومالی ۵ ساغند، تری‌اکتیل آمین، دی-۲-اتیل هگزایل فسفریک اسید، سینتیک

## Successive Uranium and Thorium Separation from Leach Liquor of Ore Deposit of 5<sup>th</sup> Anomaly of Saghand by Solvent Extraction

S.A. Milani\*, B. Maraghe Mianji, A.A. Abhari

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

**Abstract:** The present work deals with successive uranium and thorium recovery from the sulfate leach liquor of the ore deposit of the 5<sup>th</sup> Anomaly of Saghand using liquid-liquid extraction technique, where trioctylamine (TOA) and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D<sub>2</sub>EHPA) were used. The solvent extraction of uranium by trioctylamine in kerosene was investigated using Taguchi method. The extraction parameters were pH, extractant concentration, contact time and aqueous/organic volume ratio. The optimum conditions were determined as the extractant concentration of 5%, aqueous/organic volume ratio of 1, pH=1.6 and the contact time of 3 minutes. Under these conditions, the uranium extraction percent was 98.7% in a single step extraction process. For a deeper investigation of the achieved results by Taguchi method, the effect of different parameters such as contact time, temperature, concentration of extractant, and pH were considered. Thorium extraction from uranium extraction raffinate was performed by D<sub>2</sub>EHPA 4% in kerosene at pH=1.5-2 in a three step extraction process. The kinetic studies showed that the extraction follows a second order kinetics. The optimum conditions for the selective stripping (back extraction) of uranium and thorium from the loaded organic phases were obtained when 5.0 M nitric acid and 1 M sulfuric acid were used, respectively.

**Keywords:** Successive Separation, Solvent Extraction, Saghand (Anomaly No. 5) Ore Deposit, TOA, D<sub>2</sub>EHPA, Kinetic

\*email: salamdar@aeoi.org.ir



## ۱. مقدمه

با توجه به افزایش تقاضا برای سوخت، محدودیت منابع فسیلی و همچنین اثرات گلخانه‌ای ناشی از انتشار کربن دی اکسید ایجاد شده از سوخت‌های هیدروکربنی و زغال، فن آوری هسته‌ای یک جای‌گزین مناسب به شمار می‌رود [۱، ۲]. در حال حاضر مقدار زیادی از تولید برق هسته‌ای دنیا براساس چرخه سوخت اورانیمی است. اورانیم طبیعی حاوی تنها ۰٫۷ درصد اورانیم  $^{235}\text{U}$ ، ایزوتوپ قابل شکافت اورانیم، است. اورانیم  $^{233}\text{U}$  ایزوتوپ قابل شکافت دیگری است که به ویژه برای رآکتورهای گرمایی مناسب است و از طریق بمباران نوترونی توریم  $^{232}\text{Th}$  به دست می‌آید [۱، ۲، ۳]. این عناصر در طبیعت به شکل‌های مختلف و در کانی‌های سنگینی چون مونازیت (فسفات خاکی‌های نادر)، زیرکن، باستانزیت، زینوئیم و توریت یافت می‌شوند [۴، ۵] و جداسازی آن‌ها به دلیل ساختار الکترونی تقریباً یکسان و در نتیجه رفتار شیمیایی مشابه نسبتاً سخت است [۶]. لذا، توسعه روش‌های جداسازی آکتینید-لانتانید از اهمیت زیادی در فرآوری کانسنگ‌های مختلف و هم‌چنین در بازفرآوری سوخت پرتو دیده برخوردار است.

استخراج‌کننده‌های کی‌لیت‌ساز مانند بتا دی کتون، هیدروکسی اکسیم، و ۸- هیدروکسی کینولین به طور وسیعی برای استخراج آکتینیدها از محلول‌های اسیدی ضعیف تا متوسط استفاده شده‌اند [۷، ۸، ۹]. محدودیت‌هایی چون تخریب پرتوکافتی و شیمیایی، و انحلال‌پذیری محدود در رقیق‌کننده‌های آلی کاربرد آن‌ها در کارهای تجزیه‌ای را محدود ساخته است [۱۰].

استخراج‌کننده‌های حلال پوشی‌کننده مانند تری بوتیل فسفات (TBP) و تری‌اکتیل فسفین اکسید (TOPO) در فرایندهای به خوبی شناخته شده‌ی بوتکس<sup>(۱)</sup> و ردوکس<sup>(۲)</sup>، پیشنهاد شده در آغاز برای بازفرآوری سوخت پرتو دیده به کار گرفته شده‌اند [۱۱، ۱۲]. تری بوتیل فسفات (یک لیگاند دهنده‌ی خنثی) که طبق سازوکار حلال‌پوشی عمل می‌کند، به طور وسیعی برای بازفرآوری سوخت پرتو دیده در فرایندهای به خوبی شناخته شده‌ی پورکس<sup>(۳)</sup> و تورکس<sup>(۴)</sup> استفاده شده است. با این وجود، نقطه‌ی احتراق پایین این حلال‌ها و الزام‌های غلظت‌های بالای عامل‌های «اخراج با نمک‌زنی»<sup>(۵)</sup>، نقطه‌ی ضعف این فرایندها تشخیص داده شده است.

استخراج‌کننده‌های زوج یون مانند آمین‌های نوع سوم و ترکیب‌های آمونیم نوع چهارم برای استخراج آکتینیدها از غلظت‌های نسبتاً بالای اسیدها و نمک‌ها به کار گرفته شده‌اند [۱۳]. تری-n-اکتیل آمین (TOA)، تری لریل آمین (TLA) و آلامین ۳۳۶ برای استخراج آکتینیدها به کار رفته‌اند [۱۴، ۱۵]. آلامین ۳۳۶ برای بازیابی U(VI) از محلول فروشویی سولفاتی به کار رفته است [۱۵]. این فرایند، آمکس<sup>(۶)</sup> یا پورلکس<sup>(۷)</sup> نامیده می‌شود و در مقایسه با فرایند دپکس<sup>(۸)</sup> [۱۶، ۱۷] از رفع آلودگی بهتری برخوردار است.

آمین‌های نوع سوم (معمولاً) استخراج‌کننده‌های بسیار خوب برای اورانیم‌اند ولی نمی‌توانند توریم را استخراج کنند [۱۸]. از طرف دیگر، لیگاند دو دندانه‌ای دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D₂EHPA) برای توریم استخراج‌کننده‌ی قوی‌تر از برای اورانیم است.

این مقاله، جداسازی متوالی اورانیم و توریم از سایر عناصر موجود در محلول فروشویی کانسار آنومالی ۵ ساغند، در یک محیط ساختگی حاوی این عناصر و در محیط حقیقی به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌های آلی را گزارش می‌کند. ابتدا از تری اکتیل آمین در رقیق‌کننده‌ی کروزین، که برای جذب اورانیم انتخابی‌تر عمل می‌کند [۱۹]، برای جداسازی و تخلیص اورانیم از محلول فروشویی کانسار آنومالی ۵ ساغند استفاده، و با به کار گرفتن طراحی آزمایش تاگوچی، سیستم جدیدی برای استخراج حلالی و جداسازی اورانیم ارایه شد که قادر است با کارایی بسیار بالاتر از سیستم متعارف تری بوتیل فسفات ۳۰ درصد، اورانیم را تخلیص کند. برای جداسازی توریم از سایر عناصر موجود در فاز آبی نهایی حاصل از استخراج اورانیم، لیگاند دو دندانه‌ای دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D₂EHPA) در رقیق‌کننده‌ی کروزین به عنوان گزینه‌ای برای جای‌گزینی TBP در فرایند استخراج معمول توریم مورد مطالعه و بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت.

عامل‌های مرتبط تأثیرگذار بر فرایند استخراج حلالی اورانیم و توریم شامل pH محلول، غلظت استخراج‌کننده، زمان تماس دو فاز آلی و آبی، دما، و نسبت حجمی فاز آبی به آلی مورد بررسی قرار گرفته، و از آن‌جا شرایط بهینه برای بازیابی اورانیم و توریم از کانسار آنومالی ۵ ساغند ارایه شد.

**۲. مواد و روش‌ها****۱.۲ طراحی آزمایش**

یک روش مؤثر در طراحی آزمایش، روش تاگوجی است که در بسیاری از پژوهش‌ها به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها به کار رفته است [۲۰]. در این مقاله نیز به منظور یافتن شرایط بهینه‌ی استخراج اورانیم از محلول فروشویی کانسار آنومالی ۵ ساغند، از طرح تاگوجی L'۱۶ برای بررسی چهار متغیر pH فاز آبی، درصد حجمی حلال، مدت زمان تماس فازهای آبی و آلی، و نسبت فاز آبی به فاز آلی و هر کدام در چهار سطح استفاده شد. طرح تاگوجی به همراه نتایج حاصل از آزمایش‌ها (بازیابی اورانیم در فاز آلی) در جدول ۱ نشان داده شده است. در روش طراحی آزمایش از نسبت علامت به نوفه<sup>(۹)</sup> (S/N) برای تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده شد [۲۰].

**۲.۲ مواد و معرف‌ها**

ماده‌ی معدنی ورودی، سنگ معدن آنومالی ۵ ساغند (با ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۲) بود. نمونه‌برداری به صورت سطحی و روشمند انجام شد. نمونه‌ها ابتدا، با استفاده از سنگ‌شکن فکی تا اندازه‌ی ۵ میلی‌متر خرد و سپس به وسیله‌ی آسیای گلوله‌ای در محدوده‌ی ۶۳ تا ۱۵۰ میکرون آسیا شدند. محدوده‌ی اندازه‌ی ذرات براساس درجه‌ی آزادی در مطالعه‌های میکروسکوپی روی سنگ معدن انتخاب شد. مطالعه‌های انجام شده، اندازه‌ی ذرات برای آزاد شدن کانی اورانیم از سنگ معدن آنومالی ۵ ساغند را حدود یک صد میکرون به دست داد [۲۱]. مطابق مطالعه‌های انجام شده در سازمان انرژی اتمی ایران، سنگ معدن آنومالی ۵ ساغند همانند سایر سنگ معدن‌های حاوی اورانیم و توریم در ایران، دارای متوسط عیار توریم و اورانیم، به ترتیب، ۲۴۰ و ۴۵۰ گرم بر تن است (جدول ۲) که جزء سنگ معدن‌های کم عیار محسوب می‌شود [۲۱]. در کانسار مورد بررسی، کانی‌های مختلف با اختلاف قابل ملاحظه در خواص ثقلی، مغناطیسی و الکتریکی از جمله کانی‌های آهن (با چگالی و خاصیت مغناطیسی بالا) و تیتانیم (با چگالی بالا و خاصیت الکتریکی شدید) در مقابل کانی‌های سبک و بعضاً غیرمغناطیسی و غیرالکتریکی مانند کوارتز، آلپیت و رس وجود دارند. بنابراین، از روش‌های ثقلی (میز لرزان)، مغناطیسی و الکتریکی برای پیش‌تغلیظ سنگ معدن آنومالی ۵ ساغند استفاده شد [۲۲].

**جدول ۱. طرح تاگوجی L'۱۶ (ترکیب آزمایش‌های استخراج) و بازده استخراج اورانیم**

عوامل						
شماره‌ی آزمایش	pH	درصد حجمی استخراج‌کننده	زمان (دقیقه)	نسبت فاز آبی به آلی	ضریب توزیع (D)	بازیابی اورانیم در فاز آلی (%)
۱	۱،۱	۲	۱	۲/۳	۱۸،۴	۹۶،۵
۲	۱،۱	۴	۲	۱/۱	۷۴،۰	۹۸،۷
۳	۱،۱	۵	۳	۴/۳	۷۱،۴	۹۸،۲
۴	۱،۱	۶	۴	۳/۱	۱۶۰،۶	۹۸،۲
۵	۱،۳	۶	۲	۴/۳	۱۴،۴	۹۱،۵
۶	۱،۳	۵	۱	۳/۱	۱۶۰،۶	۹۸،۲
۷	۱،۳	۴	۴	۲/۳	۳۵،۷	۹۸،۲
۸	۱،۳	۲	۳	۱/۱	۲۳،۰	۹۵،۸
۹	۱،۴	۴	۳	۳/۱	۷۸،۸	۹۶،۳
۱۰	۱،۴	۲	۴	۴/۳	۲۵،۳	۹۵،۰
۱۱	۱،۴	۶	۱	۱/۱	۸۵،۷	۹۸،۸
۱۲	۱،۴	۵	۲	۲/۳	۵۶،۵	۹۸،۷
۱۳	۱،۶	۵	۴	۱/۱	۷۸،۳	۹۸،۷
۱۴	۱،۶	۶	۳	۲/۳	۷۹،۳	۹۸،۲
۱۵	۱،۶	۲	۲	۳/۱	۱۱۷،۰	۹۷،۵
۱۶	۱،۶	۴	۱	۳/۴	۱۸،۴	۹۶،۱

**جدول ۲. ترکیب شیمیایی نمونه‌ی نماینده‌ی کانسار آنومالی ۵ ساغند**

ترکیب	مقدار (%)	عنصر	مقدار (ppm)	عنصر	مقدار (ppm)
SiO <sub>۲</sub>	۵۵،۰۳	Ba	۴۰۱	S	۵
Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۷،۴	Co	۴۹	Th	۲۴۰
Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۸،۱۴	Cr	۳۷۳	U	۴۵۰
CaO	۱۲،۳۱	Cl	۲۲۳	V	۱۴۶
K <sub>۲</sub> O	۰،۱۷	Cu	۲۰	W	۱۱۸
MgO	۹،۴۱	Ga	۱۴	Y	۱۴۲۴
Na <sub>۲</sub> O	۴،۲۴	Hf	۱۰	Zn	۱۷۰
MnO	۰،۴۴	Ni	۴۲	Zr	۱۷۴
TiO <sub>۲</sub>	۲،۲۲	Rb	۱۶	Pb	۵۹
P <sub>۲</sub> O <sub>۵</sub>	۰،۰۴	Sr	۱۰۳	Nd	۲۹۸
		Nb	۹۵	Ce	۱۰۴۳
		As	۱۵	La	۹۴۶

کنسانتره‌ی به دست آمده از مرحله‌های پیش‌تغلیظ، مورد عملیات هضم اسیدی و فروشویی هم‌زنی قرار گرفت. از سولفوریک اسید و نیتریک اسید به عنوان، به ترتیب، عامل فروشویی و عامل اکسنده، از تری اکسید آمین و دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید به عنوان استخراج‌کننده و از کروژین به عنوان رقیق‌کننده استفاده شد. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت فلوکا و دارای خلوص تجزیه‌ای بودند.



### ۳.۲ تجهیزات آزمایش

خردایش نمونه به وسیله‌ی دستگاه‌های سنگ‌شکن فکی مدل رج<sup>(۱۰)</sup> و آسیای گلوله‌ای مدل ایکس.ام. بی ۶۷<sup>(۱۱)</sup> به انجام رسید.

تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی نماینده و کنسانتره با استفاده از طیف‌سنج فلورسورسانی پرتو ایکس مدل Axford ED۲۰۰۰ انجام شد.

آزمایش‌های هضم اسیدی در اتوکلاو در گستره‌ی دمایی ° تا °C ۳۵ انجام شد.

اندازه‌گیری اورانیم و توریم با استفاده از طیف‌سنجی آلفا با آشکارساز سوسوزن مایع مدل Quantulus ۱۲۲۰ به انجام رسید [۲۳، ۲۴، ۲۵].

### ۴.۲ آزمایش‌های استخراج و عریان‌سازی فاز آلی

محلول‌های فروشویی، از هضم و فروشویی ۲۵ گرم کنسانتره‌ی نمونه‌ی سنگ معدن آنومالی ۵ ساغند در شرایط بهینه‌ی تعیین شده در مطالعه‌های پیشین [۲۶] تهیه شدند. میزان بازیابی اورانیم، توریم (و دیگر عناصر) از رابطه‌ی زیر محاسبه شد [۲۷]

$$\text{Recovery}\% = [(C_p V_p) / (W_1 C_1)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $W_1$  (g) وزن کنسانتره،  $C_1$  (%) درصد عنصر فلزی در کنسانتره،  $V_1$  (L) حجم محلول فروشویی، و  $C_1$  (g L<sup>-1</sup>) غلظت یون فلز در محلول فروشویی است.

استخراج اورانیم از محلول‌های فروشویی به درون فاز آلی محتوی نسبت‌های حجمی مختلف از استخراج‌کننده‌ی تری اکتیل آمین در رقیق‌کننده‌ی کروزین بر طبق جدول ۱ انجام شد. استخراج توریم از فاز آلی نهایی حاصل از استخراج اورانیم و از فازهای آبی حاصل از انحلال مقادیر مناسبی از نمک‌های توریم، لانتانیم، سریم، ایتریم، و آهن در محلول‌های حاوی ۰/۰۲ (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) مول بر لیتر سولفوریک اسید به درون فاز آلی محتوی نسبت‌های حجمی مختلف از استخراج‌کننده‌ی دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید در کروزین به انجام رسید. آزمایش‌های استخراج کاملاً براساس روش‌های متداول و با استفاده از بشر، هم‌زن مغناطیسی و قیف سرریزکن انجام شدند. پارامترهای ثابت این آزمایش‌ها، شامل نسبت حجم فاز آبی به حجم فاز آلی و حجم فازها، به ترتیب، در مقادیر ۱:۱

و ۱۰ میلی‌لیتر تنظیم شده بودند [۲۸]. حجم‌های مساوی از محلول‌های آلی و آبی با هم مخلوط شده و با استفاده از هم‌زن مکانیکی در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) به مدت ۱۰ دقیقه (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) هم زده شدند. سپس به محلول‌ها امکان داده شد که ته‌نشین شوند و در ادامه با استفاده از قیف جداکننده جدا شدند. برای تعیین ضریب توزیع و درصد استخراج، غلظت یون فلز در فاز آبی قبل و بعد از استخراج اندازه‌گیری شد. غلظت یون فلز در فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد.

میزان انتقال یون فلز از فاز آبی به فاز آلی با ضریب (یا نسبت) توزیع D، که به صورت زیر تعریف می‌شود، مشخص شد

$$D = (C_o - C_e) / C_o \quad (2)$$

که در آن  $C_o$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی یون فلز در فاز آبی، برحسب میلی‌گرم بر لیتر، است. در حالت تعادل، مقدار بزرگ‌تر D نشان‌دهنده‌ی تمایل بیش‌تر یون فلز به انتقال از فاز آبی به فاز آلی است.

ضریب انتقال برگشتی یون فلز از فاز آلی به فاز آبی یا عریان‌سازی D' نیز مستقیماً از روی مقدار فلز خارج شده از فاز آلی با استفاده از معادله‌ی زیر به دست آمد

$$D' = C_{\text{strip}} / (C_o - C_e) \quad (3)$$

که در آن  $C_{\text{strip}}$  مقدار فلز خارج شده از فاز آلی،  $C_o$  و  $C_e$ ، به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی یون فلز در فاز آبی اولیه برحسب میلی‌گرم بر لیتر است. در حالت تعادل، مقدار بزرگ‌تر D' نشان‌دهنده‌ی تمایل بیش‌تر یون فلز به برگشت از فاز آلی به فاز آبی است.

اگر  $V_{\text{aq}}$  حجم فاز آبی حاوی  $W_1$  گرم از ماده‌ی حل شده و  $V_{\text{org}}$  حجم فاز آلی باشد و بعد از استخراج وزن ماده‌ی حل شده‌ی باقی‌مانده در فاز آبی  $W_2$  باشد، آن‌گاه غلظت در حال تعادل در فاز آبی برابر با  $W_2 / V_{\text{aq}}$  و غلظت در حال تعادل در فاز آلی برابر است با  $(W_1 - W_2) / V_{\text{org}}$ . بنابراین

$$D = \frac{(W_1 - W_2) / V_{\text{org}}}{W_2 / V_{\text{aq}}} \quad (4)$$



**جدول ۳.** شرایط بهینه‌ی به دست آمده از طراحی آزمایش تاگوجی برای

بازیابی اورانیم				
pH	نسبت فاز آبی به آبی	درصد حجمی تری اکتیل آمین	زمان تماس دو فاز (دقیقه)	بازیابی در فاز آبی (%)

**جدول ۴.** نتایج آزمایش تأییدی

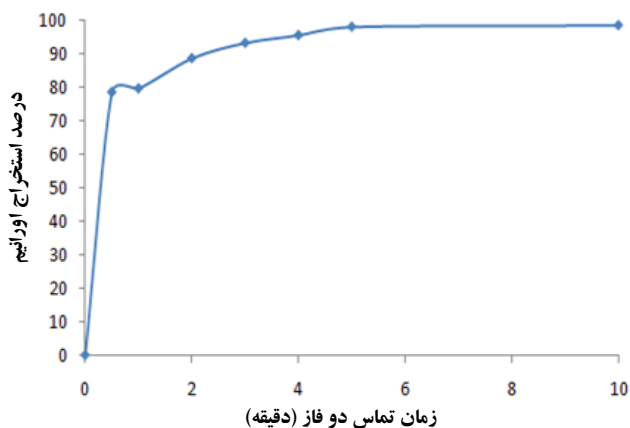
بازیابی (%)	فاز آبی اولیه		فاز آبی نهایی	
	حجم (میلی لیتر)	عیار (ppm)	حجم (میلی لیتر)	عیار (ppm)
۹۸٫۲	۱۰	۳۵۰	۱۰	۶٫۲۵

### ۱.۳ بازیابی اورانیم در فاز آبی

۱.۱.۳ اثر پارامترهای مؤثر بر بازیابی اورانیم

اثر زمان تماس دو فاز

استخراج با حلال یک فرایند تعادلی، و زمان هم‌زدن فازها یکی از عامل‌های مهم تأثیرگذار بر استخراج یون فلزی است. به منظور بررسی اثر زمان تماس دو فاز بر بازیابی اورانیم، آزمایش‌هایی در زمان‌های ۰٫۵، ۱، ۲، ۳، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه با تری اکتیل آمین ۴٪ حجمی در کروزین، در هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۲۴۰ دور بر دقیقه، در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به انجام رسید. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود واکنش استخراج اورانیم بعد از گذشت حدود ۳ دقیقه به تعادل می‌رسد که هم‌سو با نتایج آزاد برای استخراج اورانیم به وسیله‌ی آلومین ۳۳۶ در کروزین است [۲۸]. برای اطمینان بیشتر از حصول تعادل و جلوگیری از هر گونه خطای احتمالی، آزمایش‌های استخراج حلالی اورانیم در زمان ۱۰ دقیقه انجام شدند.



**شکل ۱.** اثر زمان تماس فازها بر درصد استخراج اورانیم (۲۴۰ rpm، TOA، T=۲۵°C، ۴٪ حجمی در کروزین، ۳ (pH ≈ ۱۰)).

با استفاده از ضریب توزیع درصد استخراج چنین محاسبه شد

$$E = \frac{100D}{D + (V_{aq}/V_{org})} \quad (5)$$

در مواردی که حجم فازهای آبی و آبی (مانند مورد مقاله‌ی حاضر) برابر باشد، ضریب توزیع چنین محاسبه می‌شود

$$E = [D/(1+D)] \times 100 \quad (6)$$

برای تعیین میزان جداسازی دو عنصر، از ضریب جداسازی، نسبت ضریب توزیع دو عنصر، استفاده می‌شود.

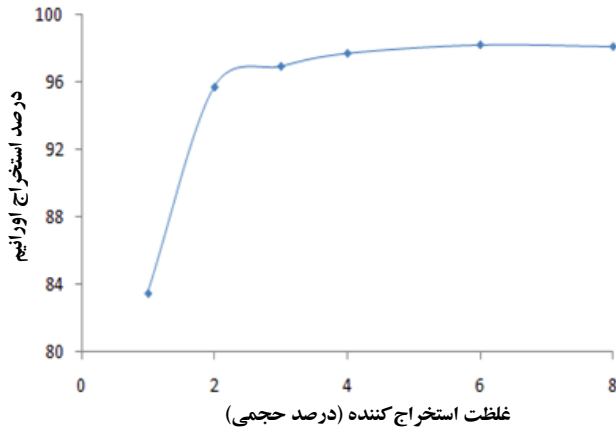
آزمایش‌های عریان‌سازی فاز آبی از اورانیم و توریم با استفاده از سولفوریک، نیتریک، و هیدروکلریک اسید انجام و میزان بازیابی یون فلز در فاز آبی با استفاده از رابطه‌های (۳) و (۵) محاسبه شد.

### ۳. نتایج و بحث

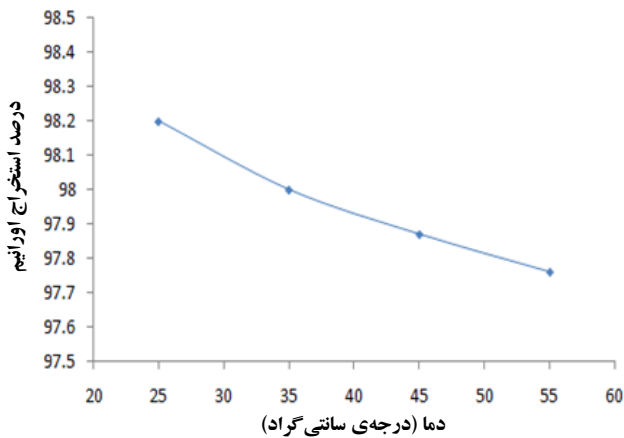
عملیات کانه‌آرایی، عیار اورانیم و توریم را از مقادیر، به ترتیب، ۴۵۰ و ۲۴۰ گرم بر تن در نمونه‌ی اولیه به مقادیر، به ترتیب، ۳۶۰۰ و ۲۵۰۰ گرم بر تن در کنسانتره‌ی نهایی افزایش داد.

عملیات فروشویی، بازیابی، به ترتیب، برابر با ۹۷ و ۹۵٪ برای اورانیم و توریم را نتیجه داد که منجر به تولید فاز آبی حاوی، به ترتیب، ۳۵۰ و ۲۳۷٫۵ میلی‌گرم بر لیتر این عناصر شد. میزان بازیابی خاکی‌های نادر اصلی موجود در سنگ شامل لانتانیم، سریم، نئودیمیم، ایتیم و هم‌چنین آهن در فاز آبی، به ترتیب، ۴۲، ۴۱٫۵، ۳۷، ۴۶٫۹ و ۴۴ درصد و عیار آن‌ها در فاز آبی، به ترتیب، برابر ۴۳۹٫۶، ۵۳۰، ۲۲٫۲، ۲۸۲ و ۲۲۹۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. این محلول به عنوان خوراک آزمایش‌های استخراج حلالی اورانیم مورد استفاده قرار گرفت.

با استفاده از طرح تاگوجی، شرایط بهینه‌ی استخراج اورانیم از محلول فروشویی تعیین شد (جدول ۳). تحت این شرایط، میزان بازیابی اورانیم ۹۸٫۷ درصد پیش‌بینی شده بود که با انجام آزمایش تأییدی، مقدار پیش‌بینی شده تأیید شد. نتایج آزمایش تأییدی در جدول ۴ داده شده است. برای بررسی بیشتر صحت نتایج حاصل از طراحی آزمایش، تأثیر زمان تماس دو فاز، دما، غلظت استخراج‌کننده و pH بر بازیابی اورانیم با روش متعارف یک متغیر در هر زمان نیز مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲. اثر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج اورانیم (۲۴۰rpm،  $T=25^{\circ}\text{C}$ ،  $t_{\text{contact}}=10\text{ min}$ ،  $\text{pH} \approx 1.3$ ).



شکل ۳. اثر دما بر درصد استخراج اورانیم (۲۴۰rpm،  $t_{\text{contact}}=10\text{ min}$ ، TOA ۸٪ حجمی در کروزین،  $\text{pH} \approx 1.3$ ).

#### اثر pH (بر جداسازی اورانیم و توریم)

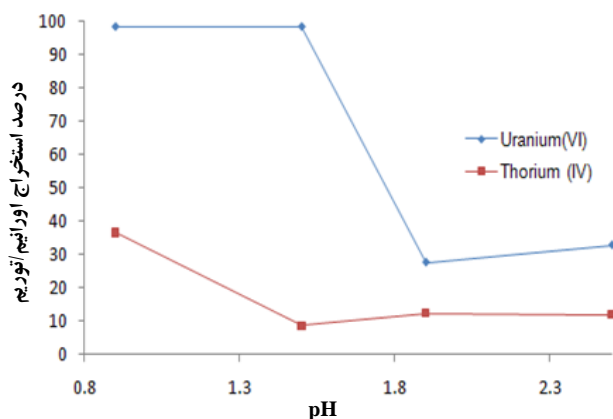
آزمایش‌هایی به منظور بررسی اثر pH بر استخراج اورانیم (و در نتیجه جداسازی یون‌های اورانیم (VI) و توریم (IV)) و تعیین مقدار مناسب آن برای استخراج بیشینه مقدار اورانیم (VI) و کمینه مقدار توریم (IV) انجام شد. با توجه به این که در pHهای بالای ۴ تشکیل رسوب و کدروی در محلول مشاهده می‌شد [۱۵]، چرا که یون‌های اورانیل در این pHها هیدرولیز می‌شوند، آزمایش‌های استخراج تنها تا pH برابر با ۲/۵ طراحی و اجرا شدند. محلول‌های ساختگی با pHهای ۰/۹، ۱/۵، ۱/۹ و ۲/۵ و محتوی به ترتیب، ۲۵۰ppm توریم و ۴۵۰ppm اورانیم تهیه شد. عملیات استخراج با نسبت فازی ۱:۱ A/O و در دمای آزمایشگاه و سرعت هم‌زنی ۲۴۰ دور بر دقیقه و در مدت ۱۰ دقیقه به انجام

#### اثر غلظت استخراج کننده

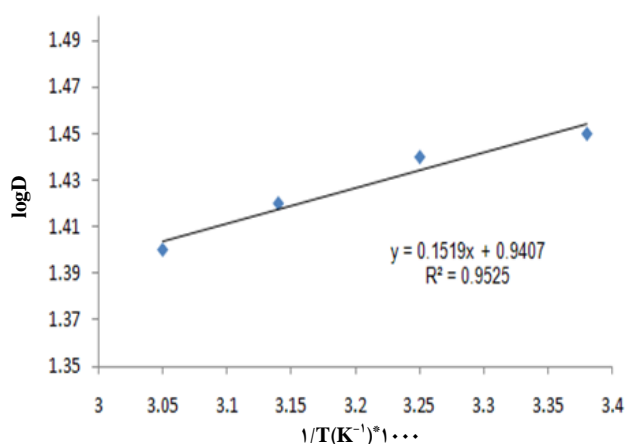
آزمایش‌های مربوط به تعیین اثر غلظت استخراج کننده بر بازیابی اورانیم به منظور تعیین غلظت بهینه‌ی استخراج کننده در گستره‌ی غلظتی ۱ تا ۸٪ تری اکتیل آمین در کروزین، در هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۲۴۰ دور بر دقیقه، در دمای آزمایشگاه انجام شدند. زمان تماس دو فاز ۱۰ دقیقه بود. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج به وضوح نشان می‌دهند که درصد استخراج اورانیم با افزایش غلظت استخراج کننده افزایش می‌یابد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تری اکتیل آمین در غلظت ۱٪ حجمی حدود ۸۳٪ اورانیم را استخراج می‌کند. در مقایسه، بازده استخراج اورانیم با استفاده از ۳۰ درصد حجمی TBP، ۷۲٪ است [۲۹]. بالاترین بازده استخراج برای غلظت ۵٪ حجمی حاصل شد. کیم و همکارانش [۳۰] استخراج اورانیم با استخراج کننده‌های آلومین ۳۳۶، آلومین ۳۰۸ و آلومین ۳۰۴ رقیق شده در کروزین را مورد بررسی قرار دادند و به روندی مشابه با شکل ۲ برای استخراج اورانیم با آلومین ۳۳۶ دست یافتند که در آن غلظت بهینه‌ی آلومین ۳۳۶ برابر ۵٪ حجمی به دست آمد. هم‌چنین امارال و همکارانش [۳۱] استخراج اورانیم و توریم از حاکی‌های نادر در محلول فروشویی سولفوریک اسیدی موناژیت به وسیله‌ی مخلوطی از آمین نوع اول Primene JMT و آلومین ۳۳۶ را ۵٪ مورد بررسی قرار دادند و غلظت بهینه برای آلومین ۳۳۶ را ۵٪ گزارش نمودند.

#### اثر دما

به منظور تعیین دمای بهینه‌ی اختلاط فازها در فرایند استخراج اورانیم از فاز آبی، آزمایش‌هایی در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه‌ی سانتی‌گراد طراحی و اجرا شدند که نتایج حاصل از آن‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، دما سبب کاهش در میزان استخراج شده است. این کاهش، هر چند بسیار ناچیز، حاکی از آن است که استخراج اورانیم با تری اکتیل آمین، فرایندی گرمازا است. لذا، دمای محیط به عنوان دمای مناسب استخراج در نظر گرفته شد. در این آزمایش‌ها به منظور بالا بردن گران‌روی و برجسته نمودن نقش احتمالی دما، از غلظت بالای استخراج کننده، ۸٪ حجمی تری اکتیل آمین در کروزین استفاده شد.



شکل ۴. اثر pH بر استخراج اورانیم (جداسازی اورانیم و توریم) (۲۴۰ rpm،  $T=25^{\circ}C$ ،  $t_{contact}=10$  min، ۵٪ حجمی در کروزین).



شکل ۵. لگاریتم ضریب توزیع اورانیم به صورت تابعی از عکس دما.

جدول ۵. کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به استخراج یون اورانیل به وسیله‌ی تری اکتیل آمین

$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	استخراج‌شونده
-۶٫۲۴	۱۸٫۰۱	-۰٫۸۷	U(VI)

۳.۱.۳ تعیین تعداد مرحله‌های لازم برای استخراج جریان متقابل اورانیم با استفاده از نمودار مک کیب تایلر، تعداد مرحله‌های لازم برای استخراج اورانیم به طوری که غلظت آن در محلول بدون بار به کم‌تر از ۲۰ میلی گرم بر لیتر برسد تعیین شد. برای انجام این آزمایش‌ها، فازهای آبی با حجم یکسان و حاوی مقدار مشخصی از اورانیم با حجم‌های متغیری از فاز آلی در تماس قرار داده شدند. در این آزمایش‌ها از نسبت‌های فاز آلی به آبی برابر ۵:۱، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲، ۱:۸، ۱:۱۲، ۱:۱۵، ۱:۲۰ و ۱:۲۹ استفاده شد. بعد از به تعادل رسیدن دو فاز، غلظت اورانیم در هر دو فاز

رسید که نتایج حاصل از آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود بهترین محدوده‌ی pH برای استخراج اورانیم به وسیله‌ی تری اکتیل آمین در کروزین، بین ۱ و ۱٫۵ است. توکر و همکارانش بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از اسفنج پلی یورتان آغشته به تری اکتیل آمین را مورد بررسی قرار داده و pH مناسب برای بازیابی اورانیم را بین ۱٫۵ تا ۲ گزارش نمودند [۱۵]. در مقایسه، المز و ارال گزارش نمودند که بازده استخراج اورانیم با تری بوتیل فسفات (TBP) در محلول‌های اسیدی، پایین ولی در محلول‌های خنثی، بالا است [۲۹].

### ۲.۱.۳ پارامترهای ترمودینامیکی

برای محاسبه‌ی میزان تغییرات انتالپی ( $\Delta H$ ) و تغییرات آنترنپی ( $\Delta S$ ) مربوط به فرایند استخراج اورانیم (VI) با تری اکتیل آمین، از معادله‌ی معروف وانتھف استفاده شد [۳۲]

$$\log D = \frac{\Delta S}{2,303R} - \frac{\Delta H}{2,303RT} \quad (7)$$

که در آن R ثابت گازها ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) است. همان‌طور که از رابطه‌ی (۷) برمی‌آید یک رابطه‌ی خطی بین  $\log D$  و عکس درجه حرارت وجود دارد. از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا این خط (شکل ۵)، به ترتیب، مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  محاسبه شدند. انرژی آزاد گیبس نیز چنین محاسبه شد

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به واکنش استخراج یون اورانیل به وسیله‌ی تری اکتیل آمین در جدول ۵ آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول، مقدار  $\Delta H$  مربوط به واکنش استخراج یون اورانیل، منفی و در نتیجه فرایند استخراج گرمازا است. هم‌چنین منفی بودن انرژی آزاد گیبس حاکی از آن است که فرایند استخراج یون اورانیل، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه‌خودی است.



**جدول ۶.** نتایج آزمایش‌های استخراج برگشتی اورانیم (عریان‌سازی فاز آلی از اورانیم)

مرحله	آب	عریان‌ساز		
		سولفوریک اسید	نیتریک اسید	هیدروکلریک اسید
۱	۶۵,۰۷	۴۷,۵۶	۸۶,۹۷	۲۱,۲۸
۲	۷۶,۴۷	۴۹,۸۵	۹۰,۴۰	۲۷,۶۵
۳	۷۶,۵	۵۰,۰	۹۰,۵	۴۲,۹۲

### ۲.۳ بازبازی توریم در فاز آلی

فاز آبی نهایی (تقریباً) بی‌بار از اورانیم و فازهای آبی حاصل از انحلال مقادیر مناسبی از نمک‌های توریم، لانتانیم، سریم، ایتیریم، و آهن، در محلول‌های حاوی ۰/۰۳۲ مول بر لیتر سولفوریک اسید، در ادامه وارد مرحله‌ی استخراج حلالی توریم با دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید در کروژین شد. اثر پارامترهای مؤثر بر استخراج توریم مورد بررسی قرار گرفت؛ ضمن این که سینتیک و اکس استخراج نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

### ۱.۲.۳ تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازبازی توریم

#### اثر زمان تماس فازها

زمان تماس بین فازهای آبی و آلی باید به اندازه‌ای باشد که به حلال اجازه بدهد تا حداکثر مقدار از یون فلزی را از فاز آبی بارگیری کند. برای تعیین مقدار بهینه‌ی زمان تماس فازها، آزمایش‌هایی با زمان‌های تماس ۰,۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۱۰ دقیقه انجام شد. دیگر شرایط از جمله دما، سرعت هم‌زنی، غلظت استخراج‌کننده و ... ثابت بود. نتایج این آزمایش‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در شروع آزمایش، استخراج توریم از سرعت بالایی برخوردار بوده و بعد از گذشت حدود ۲ دقیقه به تعادل و به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در مطالعه‌ای که پیش از این برای استخراج توریم از محیط نیتریک اسید با استفاده از سیانکس ۲۷۲ انجام شد، روند مشابهی برای تغییر درصد استخراج توریم با تغییر زمان تماس فازها به دست آمد [۲۰]. برای اطمینان بیش‌تر از حصول تعادل و جلوگیری از هرگونه خطای احتمالی، آزمایش‌های استخراج توریم در زمان ۵ دقیقه انجام شدند.

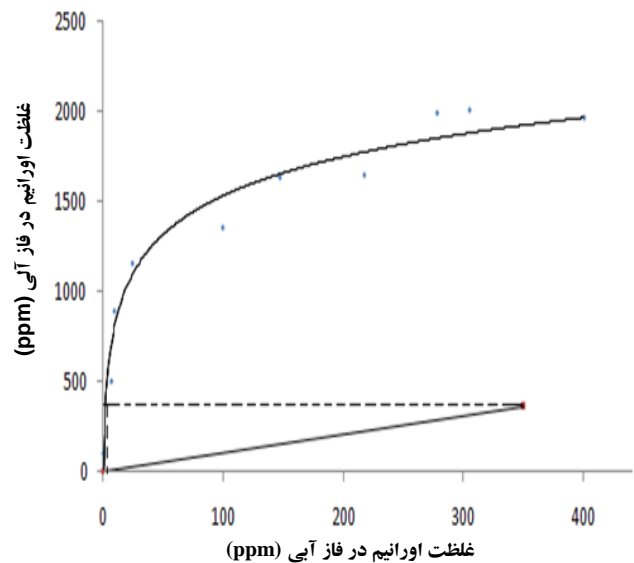
سرعت انتقال یون فلز از فاز آبی به فاز آلی یا سینتیک و اکس استخراج از موارد مهم در طراحی فرایند استخراج با حلال است که می‌تواند چنین بیان شود [۳۳]

$$\frac{dC}{dt} = -kC_t^n \quad (9)$$

محاسبه شد. با اضافه کردن خط عملیاتی به منحنی هم‌دمای استخراج، نمودار مک کیب تاییلی برای سیستم استخراج جریان متقابل اورانیم-تری اکتیل آمین به دست آمد (شکل ۶). همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود برای این که عیار اورانیم از مقدار ۳۵۰ میلی‌گرم بر لیتر موجود در خوراک به مقدار کم‌تر از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در باطله برسد، ۱ مرحله عملیات استخراج با نسبت فازی ۱ لازم است. البته این نتیجه با توجه به قدرت استخراجی بالای تری اکتیل آمین در کروژین برای استخراج اورانیم و غلظت نسبتاً پایین اورانیم در فاز آبی نسبت به ظرفیت بارگیری بیشینه‌ی تری اکتیل آمین قابل پیش‌بینی بود.

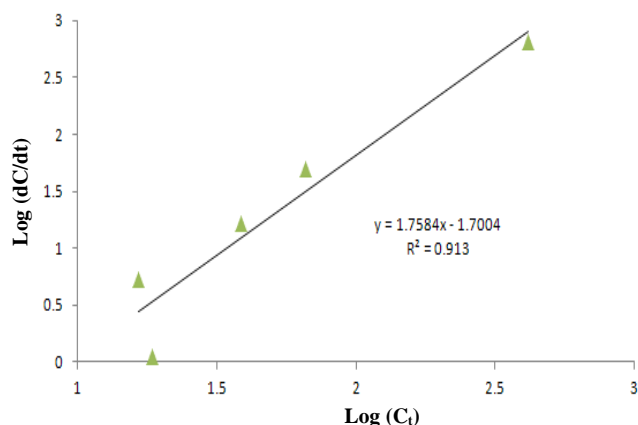
### ۴.۱.۳ استخراج برگشتی اورانیم (عریان‌سازی فاز آلی باردار)

رفتار استخراجی اورانیم در فرایند عریان‌سازی فاز آلی باردار محتوی ۳۴۳/۷ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم با استفاده از آب و اسیدهای معدنی (۰/۵ مول بر لیتر هیدروکلریک، سولفوریک و نیتریک اسید) به عنوان عامل عریان‌ساز مورد بررسی قرار گرفت [۳۰]. مدت زمان اختلاط فازها ۳ دقیقه و نسبت فازها در تمام آزمایش‌ها یک به یک در نظر گرفته شد. نتایج در جدول ۶ داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نیتریک اسید بهترین واکنش‌گر برای استخراج برگشتی اورانیم از فاز آلی باردار است. با این وجود، از نقطه نظر حفاظت محیط زیست، آب بهترین واکنش‌گر برای استخراج برگشتی اورانیم از فاز آلی باردار است.

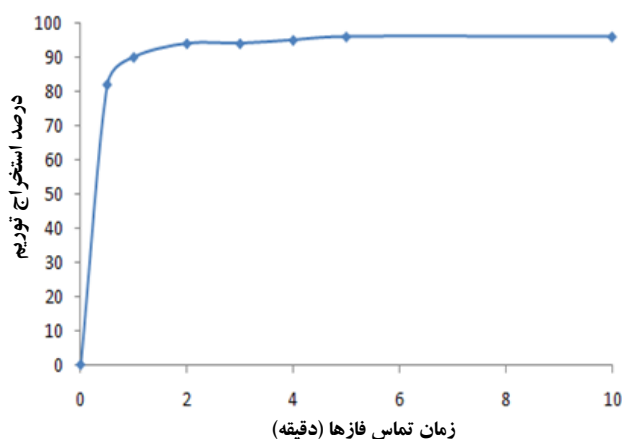


**شکل ۶.** منحنی مک کیب تاییلی برای استخراج اورانیم، تعداد مرحله‌های به دست آمده ۱ تا است.





شکل ۸. تعیین مرتبه‌ی واکنش انتقال ترکیب قابل استخراج توریم از فاز آبی به فاز آلی.



شکل ۷. اثر زمان تماس فازها بر استخراج توریم (۳۰۰rpm، T=۲۵°C، D<sub>۲</sub>EHPA ۲٪ حجمی در کروژین).

با لگاریتم‌گیری از معادله‌ی (۹) می‌توان نوشت

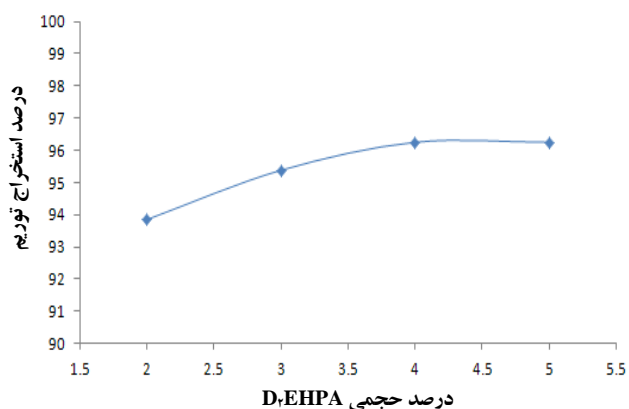
$$\log \frac{dC}{dt} = -\log k + n \log C_i \quad (10)$$

که در آن C<sub>i</sub> غلظت یون فلز در فاز آبی در لحظه‌ی t است.

با توجه به رابطه‌ی (۱۰) با رسم نمودار log(dC/dt) برحسب log C<sub>i</sub> (شکل ۸) می‌توان ضریب n یا همان مرتبه‌ی واکنش را به دست آورد. با توجه به نمودار شکل ۸ مرتبه‌ی واکنش انتقال یون Th(IV) از فاز آبی به فاز آلی برابر ۱/۸ یا تقریباً ۲ است.

#### اثر غلظت استخراج‌کننده

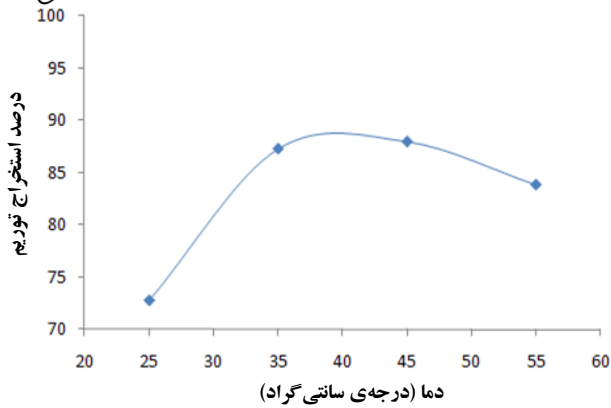
بازده استخراج توریم با استفاده از مقادیر مختلف دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید در کروژین (۲، ۳، ۴ و ۵ درصد حجمی) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دمای محیط، و با هم‌زن مغناطیسی در مدت ۵ دقیقه انجام شد. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. در شکل ۹ دیده می‌شود که درصد بازیابی توریم از فاز آبی تا غلظت ۴٪ افزایش می‌یابد. افزایش غلظت استخراج‌کننده مطابق معادله‌ی (۱۱)، موجب جابه‌جایی واکنش استخراج به طرف راست یعنی، افزایش درصد بازیابی از فاز آبی می‌شود و این افزایش تا غلظت ۵٪ ادامه می‌یابد. از نتایج روشن است که غلظت ۴٪ بهترین بازیابی (۹۶/۲۵٪) را برای اورانیم فراهم می‌آورد. در کاری که پیش از این برای استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲ از محیط نیتریک اسید انجام شد روند مشابهی برای افزایش درصد استخراج با افزایش غلظت استخراج‌کننده به دست آمد [۳۴]. در مقایسه، الیمانی و همکارانش [۳۵] بازده استخراج توریم از محیط سولفات با استفاده از TBP در کروژین را ۸۰٪ گزارش نموده‌اند.



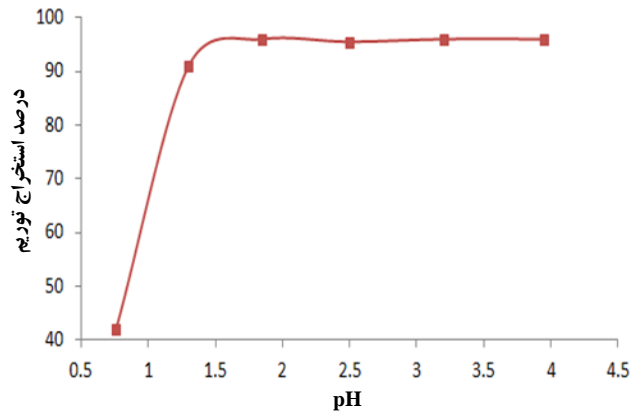
شکل ۹. اثر غلظت استخراج‌کننده بر استخراج توریم (۳۰۰rpm، T=۲۵°C، pH=۱/۵، t<sub>contact</sub>=۵min).

#### اثر pH

استخراج‌کننده‌ی D<sub>۲</sub>EHPA یک استخراج‌کننده‌های کاتیونی است. بنابراین pH فاز آبی روی استخراج تأثیر می‌گذارد زیرا یون‌های H<sup>+</sup> در فرایند استخراج شرکت می‌کنند و سازوکار استخراج بر مبنای جانشینی ترکیب کاتیونی درون محلول با یون H<sup>+</sup> است. در این آزمایش‌ها محلول توریم نترات با غلظت ثابت در pH‌های مختلف ۰/۷۵ تا ۴ تهیه شد. فاز آلی شامل محلول ۴٪ حجمی D<sub>۲</sub>EHPA در رقیق‌کننده‌ی کروژین بود. اختلاط فازها در دمای آزمایشگاه و توسط هم‌زن مغناطیسی در مدت ۵ دقیقه صورت گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. از معادله‌ی (۱۱) دیده می‌شود که با کاهش قدرت اسیدی محیط (یعنی کاهش غلظت H<sup>+</sup>) طبق اصل لوشاتلیه استخراج به سمت راست یعنی در جهت افزایش استخراج توریم پیش می‌رود. در شکل ۱۰ نیز استخراج توریم با کاهش قدرت اسیدی محیط، افزایش می‌یابد و در pH=۱/۵ به حداکثر می‌رسد. در نتیجه pH=۱/۵-۲ به عنوان pH بهینه برای استخراج توریم در نظر گرفته شد.



شکل ۱۱. رابطه بین بازیابی توریم و دما ( $t_{\text{contact}}=5\text{min}$ ,  $300\text{rpm}$ )،  $D_2\text{EHPA}$  ۲٪ حجمی در کروژین،  $\text{pH}=1.5$ .



شکل ۱۰. اثر pH بر استخراج توریم ( $t_{\text{contact}}=5\text{min}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $300\text{rpm}$ )،  $D_2\text{EHPA}$  ۴٪ حجمی در کروژین.

معادله‌ی (۱۲) را می‌توان به صورت زیر مرتب نمود

$$k_{\text{ex}} = D \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{H}_v\text{A}_v]^{m/v}} \quad (13)$$

که در آن  $D$  ضریب توزیع و عبارت است از

$$D = \frac{[(\text{MA}_n \cdot (m-n)\text{HA})]}{[\text{M}^{n+}]} \quad (14)$$

با لگاریتم‌گیری از معادله‌ی (۱۳) و بازآرایی آن برحسب ضریب توزیع، رابطه‌ی زیر نتیجه می‌شود

$$\log D = \log(k_{\text{ex}}) + \frac{m}{v} \log(\text{H}_v\text{A}_v) + n\text{pH} \quad (15)$$

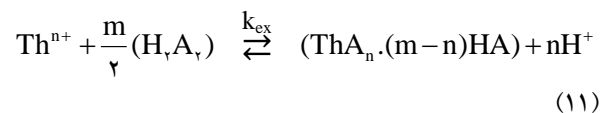
شیب منحنی تغییرات  $\log D$  برحسب  $\text{pH}$  ضریب  $n$  را به دست می‌دهد (شکل ۱۲). این عدد در واقع عدد اکسایش ترکیبی از توریم است که توسط حلال آلی استخراج می‌شود. با توجه به شکل ۱۲،  $n=2$  به دست می‌آید. بنابراین  $\text{Th}^{4+}$  در این گستره از  $\text{pH}$  که در شرایط اکسایشی قوی است به صورت منفرد با استخراج‌کننده وارد واکنش نمی‌شود. در حقیقت آنچه توسط استخراج‌کننده آلی استخراج می‌شود ترکیبی از توریم به صورت  $(\text{ThX})^{2+}$  است که  $X$  در آن می‌تواند هر یک از یون‌های  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{NO}_3^-$  یا  $\text{O}^{2-}$  باشد [۳۷]. از آنجایی که غلظت یون‌های سولفات قبل و بعد از استخراج تغییر نمی‌کند، بنابراین فاز آلی نمی‌تواند ترکیب سولفات‌های توریم را استخراج کرده باشد. از طرف دیگر با توجه به نتایج گزارش شده، ترکیب نیترات‌های توریم به صورت  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$  تنها در غلظت‌های بالاتر از یک مول

اثر دما

برای بررسی اثر دما بر استخراج توریم به وسیله‌ی استخراج‌کننده‌ی  $D_2\text{EHPA}$  آزمایش‌های استخراج در دماهای مختلف ۲۵، ۳۵، ۴۵ و  $55^\circ\text{C}$  انجام شدند. فاز آلی  $D_2\text{EHPA}$  ۴٪ حجمی در کروژین بود که به مدت ۵ دقیقه توسط هم‌زن مغناطیسی با فاز آبی مخلوط شد. روند تغییرات درصد استخراج توریم برحسب دما در شکل ۱۱ نشان داده شده است. شکل ۱۱ نشان می‌دهد که بازده استخراج بین ۳۵ تا ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد ۸۷/۵٪ و در دمای آزمایشگاه ۷۳/۸٪ است؛ ضمن این که بازده استخراج در دماهای بالاتر ۳/۵٪ کاهش می‌یابد. به این دلیل، دمای بهینه‌ی استخراج توریم در گستره‌ی دمایی ۳۵ تا ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در نظر گرفته شد.

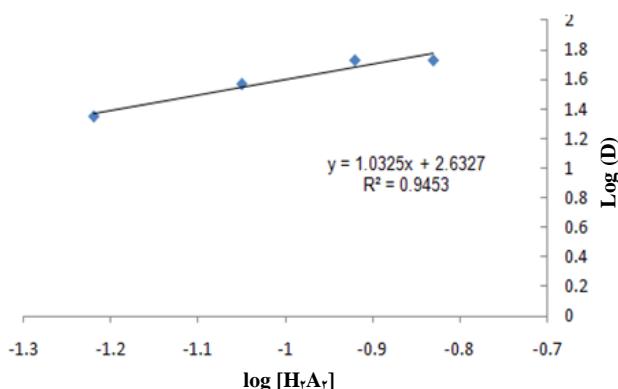
### ۲.۲.۳ استوکیومتری استخراج توریم با $D_2\text{EHPA}$

به خوبی شناخته شده است که  $D_2\text{EHPA}$  در محیط‌های اقطبی پایین به صورت دی‌مر واکنش می‌دهد [۳۴، ۳۶]. از این رو، واکنش استخراج توریم با  $D_2\text{EHPA}$  را در شکل کلی‌اش می‌توان چنین توصیف کرد [۳۴، ۳۶]

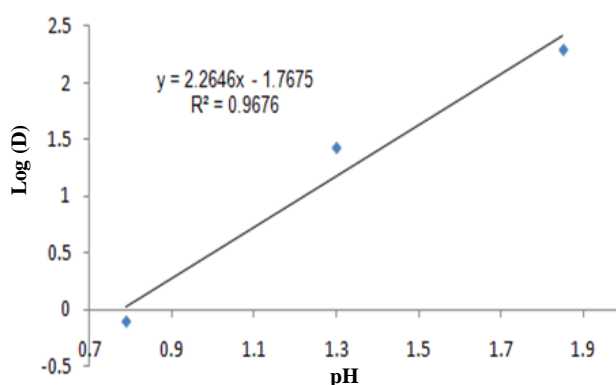


شکل کلی ثابت تعادل استخراج چنین نوشته می‌شود

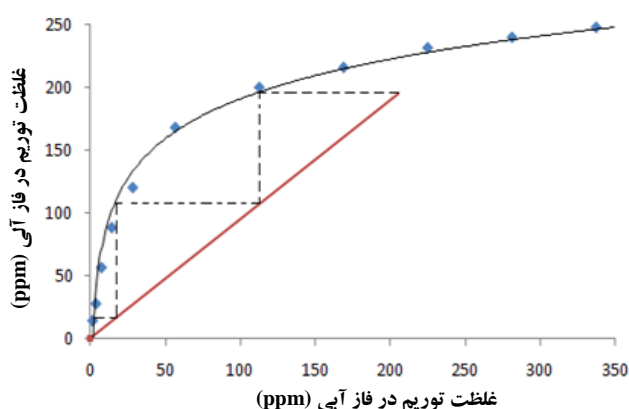
$$k_{\text{ex}} = \frac{[(\text{MA}_n \cdot (m-n)\text{HA})][\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][\text{H}_v\text{A}_v]^{m/v}} \quad (12)$$



**شکل ۱۳.** تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم با لگاریتم غلظت استخراج‌کننده D<sub>۲</sub>EHPA رقیق شده در کروزین در فرایند استخراج توریم از محیط سولفات.



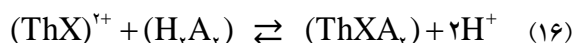
**شکل ۱۲.** تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم با pH محیط در فرایند استخراج توریم از محیط سولفات با D<sub>۲</sub>EHPA رقیق شده در کروزین.



**شکل ۱۴.** نمودار مک کیپ تایلری استخراج توریم به وسیله D<sub>۲</sub>EHPA رقیق شده در کروزین در دمای محیط.

داده شده است. همان‌طور که از این شکل دیده می‌شود برای این‌که عیار توریم از مقدار ۲۰۷/۵ میلی‌گرم بر لیتر موجود در خوراک به مقدار کم‌تر از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در باطله برسد، ۲ مرحله عملیات با نسبت فازی ۱ لازم بود، در صورتی که در محلول فروشویی واقعی برای همین میزان استخراج سه مرحله مورد نیاز بود. این تفاوت را می‌توان با توجه به مزاحمت یون آهن تفسیر نمود. در مواردی که میزان یون آهن در حد غیرقابل قبولی باشد به طوری که تعداد مرحله‌های لازم برای استخراج زیاد شود، برای جلوگیری از این امر باید یون‌های آهن (III) را به آهن (II) تبدیل و از استخراج آن به وسیله D<sub>۲</sub>EHPA جلوگیری کرد [۳۸، ۳۹]. در محلول فروشویی واقعی به دلیل این‌که آهن (III) تعداد مرحله‌های استخراج را تنها یک مرحله افزایش می‌دهد، لذا نیازی به کاهش آن نیست. آهن استخراج شده نیز در مرحله‌ی عریان‌سازی، از فاز آلی شسته می‌شود. لذا برای اجرای سیستم استخراج فوق در مقیاس نیمه صنعتی یا صنعتی باید عملیات استخراج جریان متقابل را در ۳ مرحله انجام داد.

بر لیتر نترات قابل استخراج است [۳۴]. غلظت یون نترات در محیط سولفات‌های حاصل از فروشویی با سولفوریک اسید بسیار پایین‌تر از حد لازم برای تشکیل توریم نترات قابل استخراج است. لذا تنها گزینه‌ی قابل قبول، ترکیب اکسیدی توریم ThO<sup>۲+</sup> است. از معادله‌ی (۱۵) مشخص است که ضریب m/۲، شیب نمودار logD برحسب log[H<sub>۷</sub>A<sub>۷</sub>] است که با ثابت نگه داشتن pH و تنها با تغییر دادن غلظت استخراج‌کننده‌ی D<sub>۲</sub>EHPA در رقیق‌کننده‌ی کروزین به دست می‌آید (شکل ۱۳). از شکل ۱۳ مقدار m برابر ۲ به دست می‌آید. بنابراین، معادله‌ی واکنش استخراج توریم با حلال آلی D<sub>۲</sub>EHPA در کروزین چنین است [۳۷].



۳.۲.۳ تعیین تعداد مرحله‌های لازم برای استخراج جریان متقابل توریم با استفاده از نمودار مک کیپ تایلری، تعداد مرحله‌های لازم برای استخراج توریم به طوری که غلظت آن در محلول بدون بار به کم‌تر از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برسد تعیین شد. برای انجام این آزمایش‌ها، فازهای آبی با حجم یکسان و حاوی غلظت‌های مختلف توریم در محدوده‌ی غلظت خوراک (فاز آبی نهایی استخراج اورانیم) (۲۰۷/۵ میلی‌گرم بر لیتر) آماده شدند. غلظت سولفوریک اسید در این فاز آبی برابر ۰/۰۳۲ مول بر لیتر (شرایط بهینه‌ی به دست آمده برای جداسازی توریم) بود. این فازهای آبی با فازهای آلی یکسان از استخراج‌کننده‌ی D<sub>۲</sub>EHPA در رقیق‌کننده‌ی کروزین با غلظت ۴٪ حجمی و با نسبت فازی ۱ به طور جداگانه تحت عملیات استخراج قرار گرفتند. سایر شرایط استخراج همانند آزمایش‌های استخراج حلالی قبلی تنظیم شده بودند. نتایج این آزمایش‌ها (منحنی هم‌دم) به همراه خط عملیاتی که به نمودار مک کیپ تایلری معروف است در شکل ۱۴ نشان

**پی نوشت ها**

۱. Butex,  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dibutyoxydiethyl Ether Extraction
۲. Plutonium Uranium Redox EXtraction
۳. Plutonium Uranium Reduction Extraction
۴. Thorium Extraction
۵. Salting-Out
۶. AMEX (Amide EXtraction) Process
۷. Bufflex [from Bufflels Fonte in (South Africa), Extraction] A Process for Extracting Uranium from its Ores, Using a Solution of an Amine (Alamine 336), Bufflex was Developed in South Africa and was Later Replaced by Purlex
۸. DAPEX (Di-Alkylphosphoric Acid Extraction) Processes
۹. Signal to Noise Ratio
۱۰. Retch
۱۱. XMB-67

۴.۲.۳ استخراج برگشتی توریم (عریان سازی فاز آلی باردار) رفتار استخراجی توریم در فرایند استخراج برگشتی (عریان سازی فاز آلی باردار با) توریم با استفاده از سه محلول عریان ساز سولفوریک، نیتریک و هیدروکلریک اسید با غلظت های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مدت زمان اختلاط فازها ۳ دقیقه و نسبت فازها در تمام آزمایش ها یک به یک در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده در جدول ۷ نشان داده شده است. براساس اطلاعات جدول ۷، در شرایط بررسی شده، سولفوریک اسید ۱ مول بر لیتر به عنوان مؤثرترین عریان ساز عمل می کند.

**۴. نتیجه گیری**

برای بررسی جداسازی انتخابی اورانیم و توریم از خاکی های نادر در محیط های سولفوریکی، از استخراج کننده ی TOA استفاده شد. نتایج نشان داد که با استفاده از این استخراج کننده می توان به ضریب جداسازی قابل توجهی برای جداسازی اورانیم از توریم و خاکی های نادر دست یافت. شرایط بهینه ی استخراج اورانیم زمان اختلاط ۳ دقیقه در دمای آزمایشگاه، غلظت استخراج کننده ی ۵٪ حجمی در کروزین، pH برابر ۱ تا ۱٫۵، نسبت فاز آلی به آبی ۱ به دست آمد. با استفاده از محلول نیتریک اسید ۰٫۵ مولار بازیابی انتخابی اورانیم از فاز آلی در سه مرحله با بازده ۹۰٫۵٪ به انجام رسید. نتایج حاصل از آزمایش های استخراج توریم از فاز آبی نهایی استخراج اورانیم نشان داد که واکنش استخراج توریم با D<sub>2</sub>EHPA از مرتبه ی ۲ است، دمای بهینه ۳۵ تا ۴۵ درجه ی سانتی گراد و pH برابر ۱٫۵ تا ۲ است. تحت این شرایط، جداسازی توریم با استخراج کننده ی دی-۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید (D<sub>2</sub>EHPA) ۴٪ حجمی در کروزین با سه مرحله استخراج به انجام رسید. با استفاده از محلول سولفوریک اسید ۱ مولار بازیابی انتخابی توریم از فاز آلی با بازده ۸۸٫۹٪ انجام شد.

**جدول ۷. نتایج آزمایش های عریان سازی فاز آلی از توریم**

عریان ساز			غلظت
هیدروکلریک اسید	نیتریک اسید	سولفوریک اسید	(مول بر لیتر)
۰٫۰۷	۰٫۴۰	۵٫۹	۰٫۱
۰٫۴۰	۰٫۴۰	۶۷٫۲	۰٫۵
۱٫۹۶	۰٫۳۹	۸۸٫۹	۱٫۰



1. R. Meera, Synergistic solvent extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with R-Diketones in presence of oxo-donors, Ph.D. Thesis, Chap. 1, India (2004) 1-5.
2. International Atomic Energy Agency; Thorium fuel cycles: potential benefits and challenges, IAEA Report, Vienna (2005).
3. O. Tickell, The promise and peril of Thorium, The Nonproliferation Review (2012).
4. Molycorp, Inc, A lanthanide, Part II, M-Z. Mountain Pass, Library of Congress Card Number 94-75361, CA, U.S.A (1997).
5. R. Vijayalakshmi, S.L. Mishra, H. Singh, C.K. Gupta, Processing of Xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths, Hydro-metallurgy, 61 (2001) 75-80.
6. C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of rare earths, Taylor and Francis, CRC. Press Ltd., Online book, New York (2004).
7. A.M. Eyal, R. Canari, pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: Effects of pKa, amine basicity, and diluent properties, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1789–1798.
8. J. Sary, The Extraction of Metal Chelates, Pergamon, Oxford (1964).
9. J. Sary, H. Freiser, Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions, Part 4. Chelating Extractants, Pergamon, Oxford (IUPAC Chem. Data Series No. 18) (1978).
10. S.P. Mohanty, I. Mohanty, S. Mishra, V. Chakravorty, Extraction of uranium(VI) with a binary mixture of LIX-860 and Versatic-10, J. Radioanal. Nucl. Chem. 227 (1998) 99–103.
11. G.R. Howells, T.G. Hughes, D.R. Mackey, K. Saddington, Proceedings of 2nd Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, 17 (1958) 3.
12. S. Lawroski, M. Levenson, USAEC Report, TID 7534 (1957).
13. N.A. Yatsenko, A.A. Palant, Micelle formation in liquid-liquid extraction of tungsten(VI), molybdenum(VI), and rhenium(VII) by diisododecylamine, dioctylamine, and trioctylamine from sulfuric acid solutions, Russ. J. Inorg. Chem. 45 (2000) 1460-1464.
14. V.K. Manchanda, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, Ion Exchange and Solvent Extraction Series (New Developments in Thorium, Uranium, and Plutonium Extraction), 19, CRC Press, Chap. 2 (2009).
15. Y. Toker, M. Eral, Ümran Hiçsönmez, Recovery of uranium from aqueous solutions by trioctylamine impregnated polyurethane foam, Analyst, 123 (1998) 51-53.
16. C.K. Gupta, T.K. Mukherjee, Hydrometallurgy in Extraction Processes, CRC Press, Boca Raton, FL (1990).
17. Uranium Extraction Technology, Technical Reports Series No. 359, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna (1993).
18. G.M. Ritcey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction principles and applications to process metallurgy, Vol 2, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1982).
19. Uranium ore processing-proceeding of an Advisory Group Meeting, IAEA (1975).
20. M. Eskandari Nasab, A. Sam, S.A. Milani, Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction, Hydrometallurgy, 106 (3-4) (2011) 141-147.
21. M. Kiaie, Uranium and thorium processing investigation in Saghand-Anomaly 5, Master Degree Thesis, Bahonar Uni, (2000) 26-36.
22. M. Eskandari Nasab, S. Alamdar Milani, A. Sam, Thorium-Uranium Processing with Gravity, Magnetic and Electrical Separation in Zarigan Ore Deposit, J. of Nuc. Sci. and Tech, 54 (2011) 37-43.
23. C. Eleni, P. Ioannis, Thorium determination in water samples by liquid scintillation counting after its separation by cloud point extraction, J Radioanal Nucl Chem, 287 (2011) 261–265.



- 24.D. Alamelu, S.K. Aggarwal, Determination of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  atom ratio in uranium samples using liquid scintillation counting (LSC), *Talanta*, 15; 77(3) (2009) 991-994.
- 25.V. Gomez Escobar, F. Vera Tomé, J.C. Lozano, A. Martín Sánchez, Extractive procedure for uranium determination in water samples by liquid scintillation counting, *Appl Radiat Isot*, 49(7) (1998) 875-883.
- 26.S.A. Milani, M. Kiaei, M. Akbari, Processing of metasomatite deposit of Saghand Anomaly No. 5 by Sulphuric Acid Digestion, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Article in Press.
- 27.Z. Chenglong, Z. Youcai, Mechanochemical leaching of sphalerite in an alkaline solution containing lead carbonate, *Hydrometallurgy*, 100 (2009) 56–59.
- 28.A. Azad, The recovery of rare earth elements by solvent extraction method in saghand area (anomaly 5), Master Degree Thesis, Amir Kabir Uni., (2006) 62-66.
- 29.S. Ölmez and M. Eral, Extraction of Uranium from Acidic Solutions by TBP, Impregnated Polyurethane Foam, *J. Biol. Trace Element Res*, 43/45 (1994) 731-735.
- 30.Chul-Joo Kim, Jyothi Rajesh Kumar, Joon-Soo Kim, Jin-Young Lee, Ho-Sung Yoon, Solvent extraction studies on uranium using amine based extractants and recovery from low grade ore leach liquors, *J. Braz. Chem. Soc.* 23(7) (2012) 1254-1264.
- 31.JCBS Amaral, C.A. Morais, Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction, *mineral engineering*, 23 (2010) 498-503.
- 32.S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the plam tree, *Int. J. Env. Sci. Tech.* 4 (2007) 11-17.
- 33.Fathi Habashi, A Textbook of Hydrometallurgy, 2nd edition, Quebec City, Canada: Métallurgie Extractive Québec (1999).
- 34.M. Eskandari Nasab, A. Sam, S.A. Milani, Determination of optimum process conditions for solvent extraction of thorium using Taguchi method, *J Radioanal Nucl Chem*, 287 (2011) 239-245.
- 35.I.S. El-Yamani, E.I. Shabana, Studies on extraction of thorium(IV) from sulfate media with mixtures of long-chain primary amines and tributyl phosphate, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 88/2 (1985) 273-280.
- 36.Hung-Sheng Tsai and Teh-Hua Tsai, Extraction Equilibrium of Indium(III) from Nitric Acid Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene, *Molecules*, 17 (2012) 408-419.
- 37.A. Haggag, S.A. El-Fekey, M. El-Mamoon Yehia, W. Sanad, Solvent extraction studies on thorium sulphate and halides, *J. Radioanal. Chem.* 33 (1976) 139-152.
- 38.Marcelo Borges Mansur, Solvent extraction for metal and water recovery from industrial wastes and effluents, *Rem: Revista Escola de Minas*, 64(1) (2011).
- 39.K.B. Brown and C.F. Coleman, Solvent Extraction in ore Processing, *Progress in Nuclear Energy, Series III.* 2, Pub: Pergamon Press (1978) 3-34.