



استخراج و جداسازی توریم، اورانیم و خاکی‌های نادر از محیط نیتراتی با استفاده از سیانکس ۲۷۲

سعید علمدار میلانی^{۱*}، محمود اسکندری نسب^۲

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۳۶۵، تهران - ایران
۲. بخش مهندسی معدن، دانشکده صنعت و معدن زنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی: ۷۶۱۶۹۱۴۱۱۱، کرمان - ایران

چکیده: جداسازی توریم، اورانیم، آهن، تیتانیم و لانتانیدها (به نمایندگی لانتانیم، ایتیریم و سریم) با استفاده از استخراج حلالی با استخراج کننده‌ی سیانکس ۲۷۲ از محیط‌های نیتراتی ساختگی مورد بررسی قرار گرفت. این محیط ساختگی حاوی 10^{-4} مول بر لیتر از هر کدام از عناصر مذکور بود. نتایج نشان داد که درصد استخراج $\text{Ti(IV)} > \text{U(VI)} > \text{Th(IV)} > \text{Fe(III)} > \text{Y(III)} > \text{Ce(III)} > \text{La(III)}$ است. جداسازی بهینه‌ی توریم از سایر عناصر تحت مطالعه در غلظت ۰٫۵ مول بر لیتر نیتریک اسید حاصل شد. روش تجزیه و تحلیل شیب نشان داد که توریم به شکل کمپلکس $\text{Th(OH)}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{A.HA}$ استخراج می‌شود. هم‌چنین، با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی، اثر عامل کمپلکس‌ساز، نوع و غلظت اسید بر فرایند عریان‌سازی فاز آلی باردار از توریم، اورانیم، لانتانیم، آهن و تیتانیم مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده، شرایط بهینه برای عریان‌سازی انتخابی فاز آلی از توریم با محلول $\text{EDTA} + \text{H}_2\text{SO}_4$ به غلظت ۰٫۵ مول بر لیتر نسبت به اسید و 2.7×10^{-4} مول بر لیتر نسبت به EDTA به دست آمد. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند استخراج توریم محاسبه شدند.

کلیدواژه‌ها: توریم، خاکی‌های نادر (لانتانیدها)، سیانکس ۲۷۲، استخراج حلالی، تاگوچی

Extractive Separation of Thorium, Uranium and Rare Earths from Nitrate Medium by Cyanex272

S.A. Milani^{1*}, M. Eskandari Nasab²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran
2. Department of Mining Engineering, Faculty of Zrand, Bahonar University, P.O.Box: 7616914111, Kerman – Iran

Abstract: The extractive separation of thorium, uranium, iron, titanium and lanthanides, represented by lanthanum, yttrium and cerium, has been investigated by Cyanex272 into the synthetic nitrate solutions. The concentration of each studied element in the synthetic solution was 10^{-4} M. It was found that the extraction increases in the order of $\text{La(III)} < \text{Ce(III)} < \text{Y(III)} < \text{Fe(III)} < \text{Th(IV)} < \text{U(VI)} < \text{Ti(IV)}$. Thorium was optimally separated utilizing 0.5 M nitric acid solution. The slope analysis method showed that thorium was extracted as $\text{Th(OH)}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{A.HA}$. Also, the effects of complexing agent, acid type and acid concentration on the stripping of thorium, uranium, lanthanum and iron from the loaded organic phase were studied by Taguchi method. The optimum conditions for the selective stripping of thorium were observed when 0.5 M sulfuric acid and 2.7×10^{-4} M EDTA were used. The thermodynamic functions have been calculated.

Keywords: Thorium, Rare Earths (Lanthanides), Cyanex272, Solvent Extraction, Taguchi

*email: salamdar@aeoi.org.ir



۱. مقدمه

توریم یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده محسوب می‌شود [۱]، ۲. توریم از طریق بمباران نوترونی به اورانیم-۲۳۳ تبدیل می‌شود که یک سوخت بارور برای رآکتورهای هسته‌ای و به ویژه برای رآکتورهای دما- بالا محسوب می‌شود [۳]. از جمله سایر کاربردهای توریم می‌توان به ساخت توری‌های گازی چراغ‌ها، لوله‌های الکترونی، جوش کاری و ذوب، سرامیک‌ها و بوته‌های ذوب اشاره کرد [۴، ۵]. تاکنون در کشور در صنایع نوینی چون صنعت هسته‌ای آن گونه که به برخی از عناصر فلزی کم‌یاب، نظیر اورانیم و زیرکنیم اهمیت داده شده به توریم و خاکی‌های نادر- در دسته‌ی فلزات صنعتی، شیمیایی گران‌بها- توجه لازم نشده است. این مهم در حالی است که تعداد قابل توجهی از آن‌ها می‌توانند در صنعت هسته‌ای و فن‌آوری برتر^(۱) از مصرف عمده‌ای برخوردار شوند. این کاربردها شامل استفاده از آن‌ها به عنوان جاذب نوترون برای اسکاندیم (Sc) و اوروپیم (Eu)، اندازه‌گیری شار نوترونی برای دیسپروسیم (Dy)، غلاف نوترون برای فلز گادولینیم (Gd)، کنترل هسته‌ای برای عنصر اریتم و دیگر کاربردهای مشابه در فن‌آوری هسته‌ای و در تولید رادیودارو برای عناصر لوتسیم و ایتربیم می‌شوند [۶].

این فلزات همگی در کانی‌هایی چون مونازیت، باستانزیت، زنونتیم و ... یافت می‌شوند [۷، ۸] و جداسازی آن‌ها به دلیل ساختار الکترونی تقریباً یکسان و در نتیجه رفتار شیمیایی مشابه نسبتاً سخت است [۹]. لذا، توسعه‌ی روش‌های جداسازی اکتینید- لانتانید از اهمیت زیادی در فراآوری کانسنگ‌های مختلف و هم‌چنین در بازفراآوری سوخت پرتو دیده برخوردار است.

فن‌آوری استخراج حلالی متعارف، از TBP/HNO_3 (۴۰ درصد حجمی) با جریان متقابل بهره می‌گیرد. تحت این شرایط، ضرایب توزیع برای توریم، اورانیم و خاکی‌های نادر به ترتیب ۱، ۲۰ و ۰/۰۲ است [۱۰]. نتایج مطالعات پرستون و دوپریز (۱۹۹۰) نشان داد که TBP و سایر ترکیبات آلی فسفردار در بازیابی خاکی‌های نادر از محیط‌های نیترا تی مفید هستند ولی ضریب جداسازی برای هر کدام از زوج خاکی‌های نادر مجاور معمولاً کوچک و در محدوده‌ی ۱/۲ تا ۲/۲ قرار دارد [۱۱]. در فرایندهای دیگری نیز خالص‌سازی و جداسازی خاکی‌های نادر

با استفاده از انواع مختلف استخراج‌کننده‌ها از جمله ترکیبات آلی اسیدی و خنثای فسفردار، آمین‌ها و کربوکسیلیک اسیدها به انجام رسیده است [۱۲]. این فرایندها به دلیل نیاز به تعداد زیاد مراحل میکسر ستلر و هزینه‌ی بالای معرف‌ها نسبتاً پرهزینه هستند. در مطالعات متعدد دیگری، استفاده از سایر ترکیبات آلی فسفردار برای استخراج و جداسازی توریم، خاکی‌های نادر و سایر اکتینیدها گزارش شده است [۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱]. در میان این استخراج‌کننده‌ها، انواع اسیدی آن‌ها ضرایب توزیع بسیار بالاتری را برای استخراج توریم از محیط نیترا تی نتیجه داده‌اند. برای مثال، کارو و گاوری ضریب توزیع توریم در نیتریک اسید ۰/۰۰۱ مولار را برابر ۱۱۰/۱ گزارش کردند [۱۷]. در برخی از این پژوهش‌ها از اثر هم‌افزایی^(۲) واکنش‌گرهای کی‌لیت‌ساز برای بهبود جداسازی خاکی‌های نادر با استخراج‌کننده‌های اسیدی استفاده شده است. جیا و همکارانش (۲۰۰۸) و سان و همکارانش (۲۰۰۵) اثر هم‌افزایی اکتیل فنوکسی استیک اسید خشک برای جداسازی خاکی‌های نادر به وسیله‌ی به ترتیب سیانکس ۲۷۲ و D_2EHPA را مورد بررسی قرار دادند [۱۵، ۲۰]. برای استخراج‌کننده‌های خنثی، استفاده از سیانکس ۹۲۳ به وسیله‌ی گوپتا و همکاران (۲۰۰۲) منجر به کارایی بالای استخراج و جداسازی توریم شد [۱۴]. روش‌های ذکر شده در بالا دارای محدودیت‌هایی نظیر تشکیل کمپلکس TBP با آنیون‌های فلورید، سولفات، فسفات و کربنات، تشکیل امولسیون توسط D_2EHPA ، گزینندگی ضعیف سیانکس ۹۲۱ و ضرورت عریان‌سازی^(۳) چندمرحله‌ای برای سیانکس ۹۲۳ هستند. بنابراین پژوهش در زمینه‌ی جستجوی حلال‌ها و شرایط بهتر هم‌چنان ادامه دارد. با وجود مطالعه‌ی وسیع برای استخراج و جداسازی توریم و خاکی‌های نادر، جداسازی توریم از $RE(III)$ و $U(VI)$ در حضور $Ti(IV)$ و $Fe(III)$ با سیانکس ۲۷۲ گزارش نشده است. در صورت استفاده از استخراج‌کننده‌ی کاتیونی سیانکس ۲۷۲ [بیس (۲، ۴، ۴- تری متیل پنتیل) فسفریک اسید] در فرایند استخراج حلالی صنعتی به دلیل قابلیت انحلال ضعیف آن در محیط‌های آبی، امتزاج‌پذیری کامل با رقیق‌کننده‌های آلی متعارف، مقاومت در برابر هیدرولیز، و عدم وجود مشکلات مربوط به تشکیل امولسیون، برتری‌های قابل توجهی نسبت به ترکیبات آلی فسفردار حاصل می‌شود [۲۲].



۲.۲ روش‌های استخراج و عریان‌سازی فاز آلی

فازهای آبی از انحلال مقادیر مناسبی از نمک‌های توریم، اورانیم، لانتانیم، سریم، ایتیریم، آهن و تیتانیم در محلول‌های حاوی ۰/۰۰۱۵ تا ۷ مول بر لیتر HNO_3 تهیه شدند. غلظت هر کدام از فلزات حل شده 10^{-4} مول بر لیتر بود. آزمایش‌های استخراج حلالی در محیط‌های ساختگی از محلول‌های نیترات مخلوط فلزات (10^{-4} مول بر لیتر از هر کدام) به درون فاز آلی محتوی ۰/۱ مول بر لیتر سیانکس در کروژین انجام شدند. حجم‌های مساوی (۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام) از محلول‌های آلی و آبی با هم مخلوط شده و با استفاده از هم‌زن مکانیکی در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) هم زده شدند. سپس به محلول‌ها امکان داده شد که تنشین شوند و در ادامه با استفاده از قیف جداکننده جدا شدند. غلظت یون فلزی در فاز آبی قبل و بعد از استخراج با استفاده از طیف‌سنج نشر نوری- پلاسما جفت‌شده‌ی القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد. غلظت یون‌های فلزی در فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد.

آزمایش‌های عریان‌سازی فاز آلی از توریم با استفاده از روش تاگوچی، که یک روش حل مسئله برای بهبود کارآیی، بازده و میزان تولید فرایند است، طراحی و اجرا شدند [۲۴]. هدف تحلیل تاگوچی عبارت است از بررسی این که کدام متغیر فرایندی به میزان قابل ملاحظه‌ای ضریب جداسازی را تغییر می‌دهد و ترکیب عملیاتی بهینه برای دست‌یابی به بالاترین مقدار ضریب جداسازی کدام است. ابتدا، محلول حاوی توریم، اورانیم، آهن و لانتانیم با استفاده از فاز آلی ۰/۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ در کروژین و با نسبت $O/A=1$ مورد استخراج قرار گرفت. سایر شرایط همان شرایط عملیات استخراج بود. سپس آزمایش‌های عریان‌سازی فاز آلی با استفاده از غلظت‌های مختلف سولفوریک اسید، نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید و عامل کمپلکس‌ساز EDTA مطابق جدول ۲ انجام شدند. مطابق طرح فاکتوریلی کامل^(۴) متعارف برای بررسی ۳ متغیر، هر کدام در سه سطح، باید به تعداد 3^3 یعنی ۲۷ آزمایش انجام داد. ولی، در طرح حاضر (آرایه‌ی متعامد L_9

کانسار زیریگان بزرگ‌ترین ذخیره‌ی شناخته شده‌ی توریم در کشور است. به همین دلیل، این مقاله، جداسازی توریم از سایر عناصر مهم موجود در محلول فروشویی کانسار زیریگان در یک محیط ساختگی حاوی این عناصر را مورد بررسی قرار می‌دهد. محلول فروشویی نمونه‌ی نماینده‌ی پیش‌تغلیظ شده‌ی این سنگ معدن حاوی برخی از خاکی‌های نادر، توریم، تیتانیم و اورانیم است [۲۳]. جدول ۱ ترکیب شیمیایی محلول فروشویی نمونه‌ی نماینده‌ی پیش‌تغلیظ شده‌ی سنگ معدن زیریگان را نشان می‌دهد. مطالعه‌ی مقدماتی نشان داد که سیانکس ۲۷۲ یکی از مؤثرترین حلال‌ها برای استخراج توریم از محیط آبی نیتراتی است. بنابراین، برای بررسی توانایی سیانکس ۲۷۲ در استخراج توریم و خاکی‌های نادر از محلول فروشویی کانسنگ زیریگان، استخراج حلالی و جداسازی توریم از محلول‌های ساختگی محتوی La(III) ، Ce(III) ، Th(IV) ، U(VI) ، Ti(IV) ، Fe(III) و Y(III) با این استخراج‌کننده مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. هم‌چنین، اثر نوع اسید، غلظت اسید و عامل کمپلکس‌ساز بر روی عریان‌سازی انتخابی فاز آلی باردار از توریم، اورانیم و لانتانیدها با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی مورد بررسی تجربی قرار گرفت. نتایج به دست آمده به عنوان شرایط بهینه با نتایج جیا و همکاران مقایسه شده است [۱۵].

۲. مواد و روش پژوهش

۲.۱ مواد

از نمک‌های توریم نیترات ($\text{Th(NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و اورانیم نیترات ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ساخت شرکت مرک، به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی توریم و اورانیم برای آماده‌سازی محلول‌های با غلظت‌های مختلف استفاده شد. لانتانیم کلرید ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، سریم کلرید ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، ایتیریم کلرید ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، فربیک کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، تیتانیم کلرید (TiCl_4) همه از شرکت مرک، و کروژین و سیانکس ۲۷۲ به ترتیب از شرکت فلوکا و سایتک تهیه شدند. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی محلول فروشویی نمونه‌ی نماینده‌ی پیش‌تغلیظ شده‌ی کانسنگ زیریگان

یون فلزی	Th(IV)	U(VI)	Fe(total)	La(III)	Ce(III)	Y(III)	Ti(IV)
مقدار (ppm)	۱۸۴٫۲	۱۸۰٫۲	۳۶۳۲	۲۶۸٫۳	۳۱۱٫۱	۱۲۹٫۴	۱۴۵٫۰



جدول ۲. ترکیب آزمایش‌های عریان‌سازی به همراه نتایج حاصله

شماره آزمایش	غلظت عامل کبکس‌ساز (EDTA) (مول بر لیتر)	نوع اسید	غلظت اسید (مول بر لیتر)	درصد استخراج مجدد از فاز آلی (%)						نتایج	
				توریم	اورانیم	آهن	لانتانیم	Th/U	Th/Fe	Th/La	نسبت S/N ضریب جداسازی
۱	۰٫۰۰۰۲۷	H ₂ SO ₄	۰٫۵	۹۴	۳۶٫۵	۲۳٫۷	۸۸٫۵	۲۷٫۴	۵۰٫۹	۲٫۱	
۲	۰٫۰۰۰۲۷	HCl	۱	۱۵	۴٫۲	۵۷٫۱	۱۳٫۹	۴٫۱	۰٫۱۳	۱٫۱	
۳	۰٫۰۰۰۲۷	HNO ₃	۲	۱٫۴	۳٫۷	۱۴٫۱	۱٫۹	۰٫۴	۰٫۰۹	۰٫۸	
۴	۰٫۰۰۱۹	H ₂ SO ₄	۱	۸۶٫۷	۳۷٫۸	۲۲٫۷	۷۷٫۴	۱۰٫۷	۲۲٫۲	۱٫۹	
۵	۰٫۰۰۱۹	HCl	۲	۶۰٫۳	۱۳٫۳	۸۶٫۴	۵۴٫۳	۹٫۹	۰٫۲	۱٫۳	
۶	۰٫۰۰۱۹	HNO ₃	۰٫۵	۰٫۶	۲	۹٫۳	۰٫۸	۰٫۳	۰٫۰۶	۰٫۸	
۷	۰	H ₂ SO ₄	۲	۸۹٫۳	۵۵٫۲	۲۵٫۸	۷۸٫۵	۶٫۸	۲۴	۲٫۳	
۸	۰	HCl	۰٫۵	۱۱٫۹	۲٫۸	۴۶٫۶	۱۱٫۲	۴٫۷	۰٫۲	۱٫۱	
۹	۰	HNO ₃	۱	۰٫۲	۰٫۵	۹٫۴	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۰۲	۰٫۵۷	

۳.۲ تجزیه‌ی شیمیایی

فاز آبی در آزمایش‌های استخراج حلالی در پایان هر آزمایش برای تعیین عیار عناصر مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت. غلظت یون‌های فلزی در فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد. میزان انتقال یون‌های فلزی از فاز آبی به فاز آلی با ضریب توزیع (یا نسبت توزیع) D، که به صورت زیر تعریف می‌شود، مشخص می‌گردد

$$D = \frac{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آبی}}{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آبی}} \quad (۲)$$

در حالت تعادل، مقدار بزرگ‌تر D نشان‌دهنده‌ی تمایل بیشتر یون فلزی به انتقال از فاز آبی به فاز آلی است.

ضریب یا نسبت عریان‌سازی نیز با رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود

$$D' = \frac{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آبی}}{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آلی}} \quad (۳)$$

در حالت تعادل، مقدار بزرگ‌تر D' نشان‌دهنده‌ی تمایل بیشتر یون فلزی به انتقال از فاز آلی به فاز آبی است. ضریب عریان‌سازی D' عکس ضریب توزیع D است.

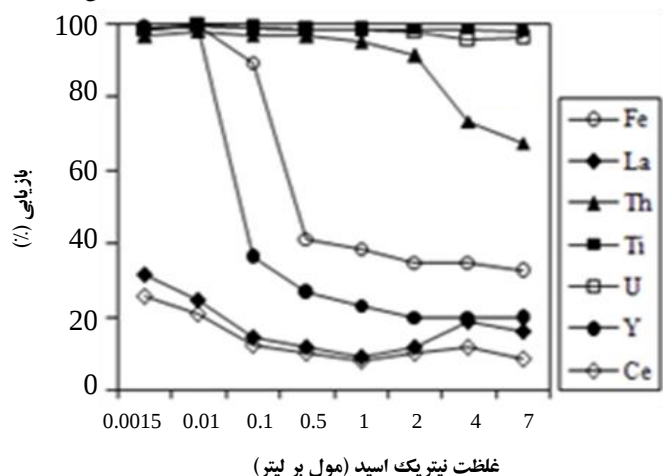
اگر حجم فاز آبی حاوی w_۱ گرم از ماده‌ی حل شده و V_{org} حجم فاز آلی باشد و بعد از استخراج وزن ماده‌ی حل شده‌ی باقی‌مانده در فاز آبی w_۲ باشد، آن‌گاه غلظت در حال تعادل در فاز آبی برابر با w_۲/V_{aq} و غلظت در حال تعادل در فاز آلی برابر است با (w_۱-w_۲)/V_{org}. بنابراین

تاگوچی) تنها ۹ آزمایش موردنیاز است. اگر تمامی سطوح بهینه‌ی تعیین شده به روش تاگوچی در هیچ کدام از آزمایش‌های طرح انتخاب شده وجود نداشته باشند نیاز به انجام آزمایش‌های تأییدی خواهد بود. ضریب جداسازی توریم از سایر کاتیون‌ها ویژگی اصلی توصیف‌کننده‌ی کیفیت فرایند جداسازی است. در روش تاگوچی از نسبت علامت به نوفه^(۵) (S/N) برای تعیین انحراف خصوصیت کیفی از مقادیر مطلوب و همچنین بهترین ترکیب آزمایش استفاده می‌شود. نظر به این که هدف این مطالعه، تعیین ترکیب آزمایشی با کارآیی بالاتر بود لذا از معادله‌ی تعیین‌کننده‌ی نسبت S/N هر چه بزرگ‌تر بهتر^(۶) استفاده شد. در این حالت مقدار نسبت S/N یا η_i برای آزمایش iام به صورت زیر داده می‌شود [۲۵]

$$(S/N)_i = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (۱)$$

که در آن n تعداد آزمایش و y_i مقدار پاسخ موردنظر فرایند در آزمایش iام است.

غلظت استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۲۷۲، سدیم نیترات و نیتریک اسید در آزمایش‌های تعیین استوکیومتری واکنش به ترتیب در محدوده‌های ۱۰^{-۵} تا ۱۰^{-۳}، ۱۰^{-۱} تا ۵ و ۰٫۳ تا ۵ مول بر لیتر تغییر داده شدند. روال آزمایش به این صورت بود که در هنگام تغییر یکی از متغیرها سایر عوامل ثابت نگه داشته می‌شدند. این مقادیر ثابت برای سه متغیر فوق به ترتیب برابر ۱۰^{-۳}، ۱۰^{-۵} و ۰٫۵ مول بر لیتر بودند.



شکل ۱. تغییرات میزان بازیابی یون های فلزی با سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروژن، به عنوان تابعی از غلظت نیتریک اسید (شرایط: غلظت متوسط یون فلزی: $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت سیانکس ۲۷۲: 0.1 mol L^{-1}).

ترتیب عدد اتمی پیروی می کند. ایتیریم با عدد اتمی ۳۹ جزء خاکی های نادر سنگین محسوب می شود، لذا دارای میزان بازیابی بیش تر از لانتانیم و سریم است. براساس اطلاعات جدول ۳، ترتیب افزایش بازیابی یون های فلزی از La(III) به Ti(IV) ارتباط مستقیم با افزایش نسبت بار به شعاع (Z/r) آن ها (به جز Fe(III)) دارد. رابطه ی بین میزان بازیابی و نسبت بار به شعاع یونی با معادله ی بورن^(۷) مطابقت دارد [۲۷]. این معادله نشان می دهد که ثابت های پایداری کاتیون ها برای لیگاند های یکسان (در صورت عدم وجود تأثیرات ساختاری) به «Z/r» مربوط هستند. بازیابی کم تر آهن با استخراج کننده های کاتیونی در چند مطالعه ی پیشین نیز گزارش شده است. برای مثال، داسیلوا و همکارانش نتایج مشابهی را برای بازیابی تیتانیم و آهن با D₂EPHA گزارش کردند [۲۸]. استخراج Ti(IV) و U(VI) در تمامی بازه های غلظتی نیتریک اسید تقریباً کامل است (بالای ۹۹٪) و در محیط های اسیدی غلیظ اندکی کاهش می یابد. برای توریم، میزان بازیابی با افزایش غلظت اسید در ورای ۰/۵ مول بر لیتر کاهش می یابد. اما برای Fe(III) و Y(III) کاهش در بازیابی از غلظت های پایین تر شروع می شود. بازیابی لانتانیم و سریم تغییرات اندکی را نشان می دهد.

$$D = \frac{(w_1 - w_2) / V_{\text{org}}}{w_2 / V_{\text{aq}}} \quad (4)$$

با استفاده از ضریب توزیع درصد استخراج چنین محاسبه می شود

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

در مواردی که حجم فازهای آلی و آبی (مانند مورد مقاله ی حاضر) برابر باشد، معادله ی (۵) به معادله ی زیر کاهش می یابد

$$E = \frac{100D}{1 + D} \quad (6)$$

برای نشان دادن میزان جداسازی دو عنصر، از ضریب جداسازی استفاده می شود که به صورت نسبت ضریب توزیع دو عنصر تعریف می شود

۳. نتایج و بحث

۱.۳ اثر غلظت نیتریک اسید بر بازیابی یون های فلزی از فاز آبی
شکل ۱ میزان بازیابی U(VI)، Th(IV)، Ti(IV)، Ce(III)، La(III)، Fe(III) و Y(III) از محیط نیتریک اسید در گستره ی غلظتی 10^{-3} تا ۷ مول بر لیتر با استفاده از محلول های ۰/۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ در کروژن را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود درصد بازیابی Ti(IV) > U(VI) > Th(V) > Fe(III) > Y(III) > Ce(III) > La(III) است. جیا و همکاران همین ترتیب بازیابی را برای تنها چند خاکی نادر با استفاده از استخراج کننده ی D₂EPHA گزارش نمودند [۱۵]. کراییکاو و سرینوتا کال نیز بازیابی خاکی های نادر از محیط نیتراتی در pH=۳ با استخراج کننده ی تری بوتیل فسفات را مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که با افزایش عدد اتمی خاکی های نادر، ضریب توزیع افزایش می یابد [۲۶]. از میان عناصر تحت مطالعه در این پژوهش، لانتانیم و سریم جزء خاکی های نادر سبک با ترتیب اعداد اتمی (La < Ce) هستند [۷]. با توجه به شکل ۱ میزان بازیابی سریم از لانتانیم بیش تر است و از

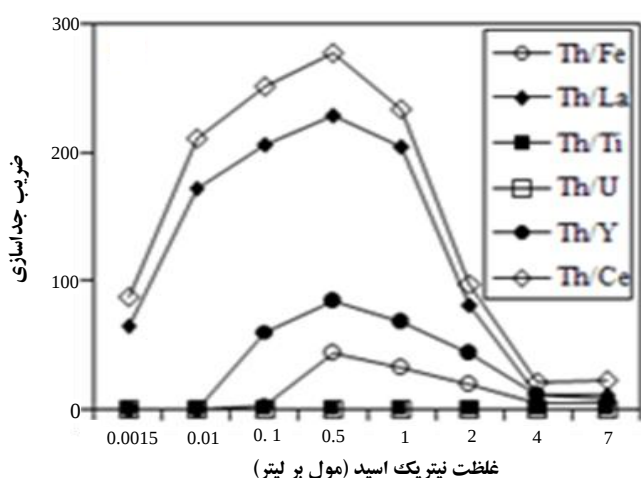
جدول ۳. نسبت بار به شعاع یونی برای یون های فلزی مورد مطالعه [۲۷]

یون فلزی	Ti(IV)	Th(IV)	Fe(III)	Y(III)	Ce(III)	La(III)	U(VI)
Z/r [*]	۵/۴	۴	۴/۶	۳/۳	۳	۲/۸	۴/۲

* واحد T: ۱۰ برابر نانومتر.



براساس اطلاعات جدول ۴، غلظت بهینه‌ی نیتریک اسید برای جداسازی توریم از لانتانیدها (La(III) و Ce(III)) و آهن(III) با سیانکس ۲۷۲ برابر ۰/۵ مول بر لیتر است که کاملاً متفاوت از غلظت بهینه‌ی اسید (10^{-3} مول بر لیتر) به دست آمده در مطالعات پیشین برای استخراج حلالی توریم است [۱۳، ۱۶]. هم‌چنین توریم می‌تواند از محلول‌های غلیظ‌تر نیتریک اسید از طریق عریان‌سازی فاز آلی از تیتانیم(IV) و اورانیم(VI) جدا شود. براساس اطلاعات شکل ۲، استخراج متقابل توریم(IV)، تیتانیم(IV) و اورانیم(VI) با سیانکس ۲۷۲ در غلظت ۰/۵ مول بر لیتر نیتریک اسید امکان‌پذیر نیست.



شکل ۲. اثر غلظت نیتریک اسید بر ضریب جداسازی توریم از دیگر یون‌های فلزی با استفاده از استخراج حلالی با سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروژن (شرایط: غلظت متوسط یون فلزی: 10^{-4} mol L⁻¹، غلظت سیانکس ۲۷۲: 0.1 mol L⁻¹).

سیانکس ۲۷۲ بازی‌تر از D₂EHPA است، و قدرت اسیدی عناصر مورد بررسی از ترتیب زیر پیروی می‌کند: Ti(IV) > U(VI) > Th(V) > Fe(III) > Y(III) > Ce(III) > La(III). بر اساس نظریه‌ی اسید و باز سخت و نرم^(۸) گروه لانتانیدها با D₂EHPA کمپلکس‌های قوی‌تر از سیانکس ۲۷۲ تشکیل می‌دهند [۲۷]. لذا، انتظار می‌رود که کمپلکس‌های کاتیون‌های اسیدی‌تر نظیر تیتانیم و اورانیم با سیانکس ۲۷۲ قوی‌تر از کمپلکس‌های D₂EHPA باشند. مقایسه‌ی نتایج پژوهش حاضر (شکل ۱) و نتایج ارایه شده به وسیله‌ی جیا و همکاران [۱۴] این موضوع را به خوبی تأیید می‌کند. بنابراین برای جداسازی اکتینیدها و لانتانیدها سیانکس ۲۷۲ مؤثرتر از D₂EHPA است.

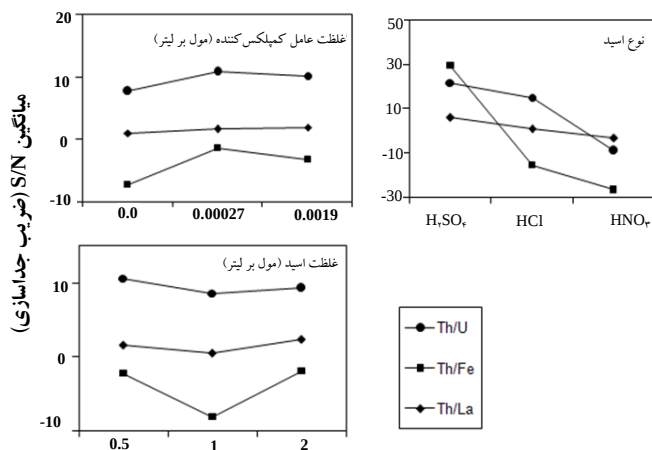
۲.۳ جداسازی توریم و دیگر کاتیون‌ها

در شکل ۲، ضریب جداسازی توریم از دیگر عناصر تحت بررسی با استفاده از استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۲۷۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، ضریب جداسازی انتخابی توریم از لانتانیدها - La(III)، Ce(III) و Y(III) - بزرگ‌تر از آهن است. با استفاده از این روال، غلظت بهینه‌ی نیتریک اسید برای جداسازی متقابل تمامی عناصر (مقادیر داخل پرانتز در جدول ۴) تعیین شدند. جدول ۴ نشان می‌دهد که ضریب جداسازی انتخابی توریم از لانتانیدها به ترتیب از لانتانیم به سمت ایتیریم با افزایش عدد اتمی یا نسبت «Z/I» کاهش می‌یابد. ضریب جداسازی ۲/۳۶ برای جداسازی سریم از لانتانیم در غلظت $10^{-3} \times 1/5$ مول بر لیتر نیتریک اسید به دست آمد که بزرگ‌تر از ضریب جداسازی آن با سیانکس ۳۰۱ در همان شرایط است [۲۹].

جدول ۴. ضریب‌های جداسازی عناصر مورد بررسی و غلظت بهینه‌ی* نیتریک اسید برای جداسازی آن‌ها

Ti(IV)	اکتینیدها		Fe(III)	لانتانیدها		
	U(VI)	Th(IV)		Y(III)	Ce(III)	
۹۹۲/۱(۱)	۷۴۹(۱)	۲۷۷/۹(۰/۵)	۱۱۹/۷(۰/۰۰۱۵)	۲/۱(۰/۱)	۲/۳۶(۰/۰۰۱۵)	La(III)
۸۶۲/۴(۱)	۶۵۱/۱(۱)	۲۲۸/۴(۰/۵)	۲۸۱/۹(۰/۰۰۱۵)	۱/۹(۰/۱)		Ce(III)
۵۶۱/۲(۱)	۴۲۳/۷(۱)	۱۵۱/۵(۰/۵)	۳۰/۶(۰/۱)			Y(III)
۱۵۲/۶(۲)	۱۰۳/۸(۱)	۴۳/۲(۰/۵)				Fe(III)
۲۸/۱(۴)	۱۲/۴(۷)					Th(IV)
۳/۵(۴)						U(VI)

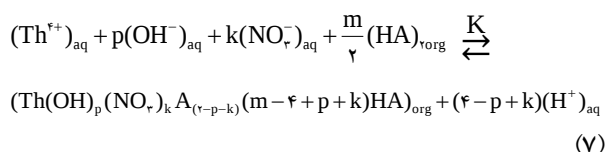
* اعداد داخل پرانتز نشان‌دهنده‌ی غلظت بهینه‌ی نیتریک اسید هستند.



شکل ۳. نمودار S/N برای جداسازی توریم از سایر عناصر از طریق عریان سازی فاز آلی باردار.

۴.۳ استوکیومتری استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲

با توجه به این که غلظت ۰/۵ مول بر لیتر نیتریک اسید به عنوان غلظت بهینه ی آن برای جداسازی توریم تعیین شد، واکنش تعادلی استخراج توریم با استخراج کننده ی سیانکس ۲۷۲ در این غلظت نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. تاکنون، گزارشی در این زمینه منتشر نشده است. شکل ۱ نشان می دهد که سازوکار استخراج توریم در نیتریک اسید ۰/۵ مولار، از نوع تبادل کاتیونی است. هم چنین به خوبی شناخته شده است که سیانکس ۲۷۲ در رقیق سازهای غیرقطبی به صورت دی مر است [۳۱]. از این رو، واکنش استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲ می تواند به صورت زیر توصیف شود



که در آن شاخص های aq و org به ترتیب معرف فاز آبی و آلی، p، k و m به ترتیب نشان دهنده ی تعداد یون های هیدروکسیل، نترات و مولکول های استخراج کننده در کمپلکس استخراج شده هستند. ثابت تعادل واکنش فوق را می توان به صورت زیر نوشت

$$K = \frac{[\text{Th}(\text{OH})_p(\text{NO}_3)_k\text{A}_{(\nu-p-k)}(m-\nu+p+k)\text{HA}]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^{(\nu-p-k)}}{[\text{Th}^{4+}]_{\text{aq}} + [\text{OH}^-]_{\text{aq}}^p + [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^k (\text{HA})_{\text{org}}^{\frac{m}{\nu}}}$$

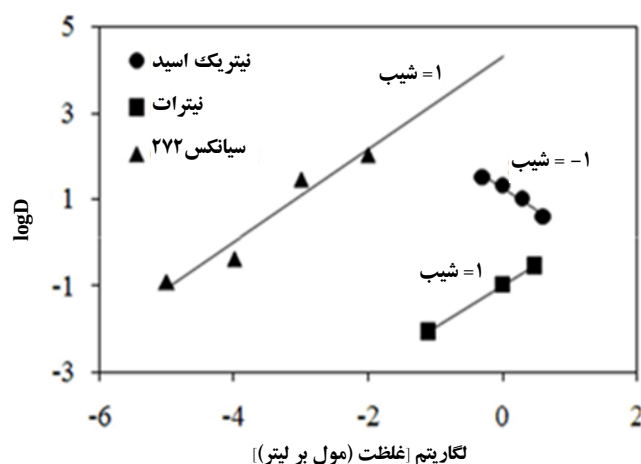
(۸)

۳.۳ عریان سازی فاز آلی باردار

با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی، رفتار استخراجی توریم، اورانیم، آهن و لانتانیم در فرایند عریان سازی فاز آلی مورد بررسی قرار گرفت. سطوح ترکیب آزمایش ها و نسبت S/N برای ضرایب جداسازی توریم در جدول ۲ نشان داده شده اند.

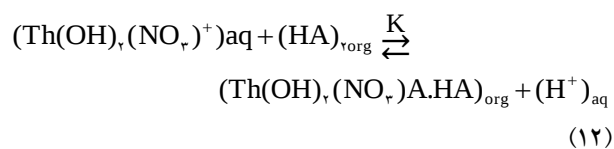
شکل ۳ میانگین نسبت S/N برای ضرایب جداسازی توریم از دیگر عناصر را نشان می دهد. مطابق طرح تاگوچی انتخاب شده، نسبت S/N بالاتر نشان دهنده ی تأثیر بیش تر فرایند عریان سازی فاز آلی بر روی ضریب جداسازی توریم از سایر کاتیون ها است. در شکل ۳ مشاهده می شود که سولفوریک اسید بهترین و نیتریک اسید ضعیف ترین عامل عریان ساز فاز آلی برای استخراج مجدد توریم از آن است.

انتظار می رفت با افزایش غلظت عامل کمپلکس ساز EDTA، کارایی فرایند عریان سازی فاز آلی از توریم به طور یکنواخت افزایش یابد [۳۰]؛ اما نتایج نشان داد که در محدوده ی غلظت مورد بررسی EDTA در این پژوهش، کارایی عریان سازی فاز آلی از توریم با افزایش غلظت EDTA به طور یکنواخت افزایش پیدا نکرد. به نظر می رسد که دلیل کاهش کارایی عریان سازی فاز آلی از توریم در غلظت 1.9×10^{-3} مول بر لیتر EDTA به دلیل اشباع کمپلکس های توریم با EDTA و در نتیجه افزایش میزان عریان سازی فاز آلی از سایر عناصر است. مطابق منحنی تغییرات غلظت اسید در شکل ۳، بهترین کارایی عریان سازی فاز آلی از توریم در پایین ترین و بالاترین غلظت های اسید به دست می آید اما به دلیل ملاحظات اقتصادی، غلظت ۰/۵ مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. بنابراین، محلول EDTA+H₂SO₄ با غلظت اسید و EDTA به ترتیب برابر ۰/۵ مول بر لیتر و 2.7×10^{-4} مول بر لیتر به عنوان شرایط بهینه برای عریان سازی فاز آلی از توریم تعیین شد. چون این ترکیب از عوامل در آزمایش ها پیش بینی شده بود (آزمایش ۱ در جدول ۲)، لذا نیازی به انجام آزمایش تأییدی اضافی نبود. با این ترکیب، ضریب جداسازی توریم از آهن، اورانیم و لانتانیم به ترتیب برابر ۵۰/۹، ۲۷/۴ و ۲/۱ و میزان عریان سازی فاز آلی از توریم برابر ۹۴٪ تعیین شد. این شرایط با توجه به ضریب جداسازی بالا و میزان قابل قبول عریان سازی فاز آلی از توریم برای فرایند استخراج مایع- مایع واقعی قابل استفاده هستند.



شکل ۴. اثر [سیانکس ۲۷۲]، $[NO_3^-]$ و $[H^+]$ بر استخراج توریم از محیط نیتراتی با سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروزن در دمای $25^\circ C$.

شیب منحنی تغییرات ضریب توزیع توریم به صورت تابعی از غلظت سیانکس ۲۷۲ در شکل ۴ نشان می‌دهد که کمپلکس استخراج شده تقریباً دارای یک مولکول سیانکس ۲۷۲ است. به عبارت دیگر، مقدار $m/2$ در معادلات (۷) و (۱۰) برابر ۱ است. لذا سازوکار استخراج توریم در محدوده‌ی قدرت‌های اسیدی پایین، به صورت زیر است



براساس معادله‌ی (۱۲)، حتی در سازوکار تعویض کاتیونی، کمپلکس توریم با استخراج کننده‌ی HA حلال پوشیده می‌شود. این موضوع نشان‌دهنده‌ی آن است که قدرت بازی اکسیژن در سیانکس ۲۷۲ در مقایسه با اکسیژن واکنشی مولکول آب بیش‌تر است. از این‌رو، سیانکس ۲۷۲ به راحتی جای‌گزین آب کوئوردیناسیون کمپلکس توریم می‌شود.

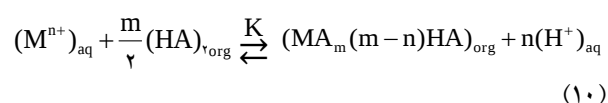
۵.۳ پارامترهای ترمودینامیکی فرایند استخراج توریم

تأثیر دما (در محدوده‌ی دمایی 25 تا $60^\circ C$) بر روی استخراج توریم از محیط نیتریک اسید 0.5 مولار با سیانکس ۲۷۲ در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود درصد استخراج توریم با افزایش دما کاهش می‌یابد. رسم $\log D$ برحسب دما خط راستی با شیب مثبت به دست داد (شکل ۵). از

با لگاریتم‌گیری از معادله‌ی (۸) و بازآرایی آن برحسب ضریب توزیع، چنین نتیجه می‌شود

$$\log D = \log K + k \log [NO_3^-] + \frac{m}{2} \log [(HA)_3]_{org} + (k-4) \log [H^+] - 14p \quad (9)$$

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که شیب منحنی تغییرات $\log D$ برحسب $\log [NO_3^-]$ تقریباً برابر ۱ است. لذا، تنها یک یون نیترات در تشکیل کمپلکس آبی توریم شرکت می‌کند. اگر واکنش استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲ به صورت زیر نوشته شود



آن‌گاه رابطه‌ی بین ضریب توزیع و غلظت اسید برابر خواهد بود با

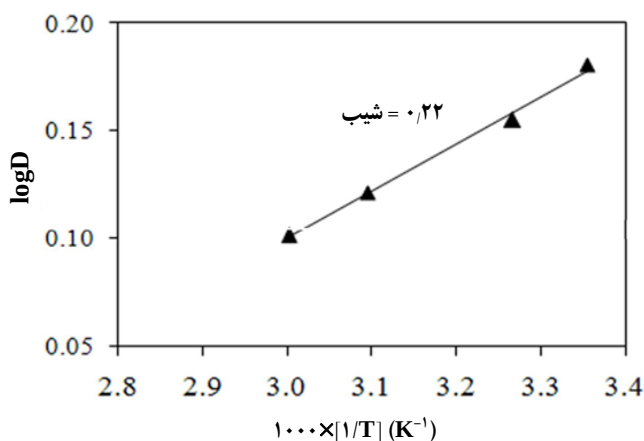
$$\log D = \log K + \frac{m}{2} \log [(HA)_3]_{org} - n \log [H^+] \quad (11)$$

که در آن m و n نشان‌دهنده‌ی به ترتیب تعداد کمپلکس آبی توریم و بار آن است. از معادله‌ی (۱۰) مشخص می‌شود که با افزایش قدرت اسیدی محیط (یعنی با افزایش غلظت نیتریک اسید) تعادل به سمت چپ (یعنی در جهت کاهش استخراج توریم) پیش می‌رود. همانند قبل، با استفاده از شکل ۴ شیب نمودار $\log$ - $\log$ ضریب توزیع برحسب غلظت اسید تقریباً برابر (۱-) است که نشان‌دهنده‌ی آزاد شدن یک پروتون در فرایند استخراج توریم است. لذا بار کمپلکس تشکیل شده در فاز آبی (مقدار n در معادله‌ی (۱۱)) برابر ۱ است. الهفنی و داوود با مطالعه‌ی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع با غلظت سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ به نتیجه‌ی مشابهی ($n=1$) رسیده‌اند [۱۳]. در این ارتباط، مولن و همکاران نیز با تحقیق بر روی کمپلکس‌های توریم در محیط پرکلریک اسید با استفاده از طیف‌سنجی جرمی دریافتند که کمپلکس‌های توریم در محدوده‌ی pH بین ۰ تا ۳ (محدوده‌ی این پژوهش) دارای بار ۱+ هستند [۳۲]. بنابراین، تنها یک یون نیترات در کمپلکس توریم شرکت می‌کند و از این‌رو شکل کلی کمپلکس توریم تشکیل شده در فاز آبی به صورت $[Th(NO_3)(OH)_3]^+$ است.



بهینه‌ی عوامل و سطوح ارایه شده به وسیله‌ی روش تاگوچی برای استخراج مجدد و انتخابی توریم از فاز آلی عبارت است از $\text{EDTA} + \text{H}_2\text{SO}_4$ به غلظت ۰/۵ مول بر لیتر نسبت به اسید و 2.7×10^{-4} مول بر لیتر نسبت به EDTA.

بررسی‌های ترمودینامیکی استخراج نشان داد که مقدار منفی ΔH فرایند (-4.3 kJ mol^{-1}) حاکی از گرمازا بودن فرایند استخراج حلالی توریم با سیانکس ۲۷۲ و مقدار منفی ΔG مؤید خودبه‌خودی بودن آن است.



شکل ۵. اثر دما بر استخراج توریم.

پی‌نوشت‌ها:

۱. High-Technology (Hi-Tech)
۲. Synergistic Effect
۳. Stripping
۴. Full Factorial Design
۵. Signal to Noise Ratio
۶. Larger-The-Better
۷. Born
۸. Hard-Soft Acid and Base

روی شیب این خط راست و معادله‌ی وانهف $\log D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$ که در آن R ثابت گازها و برابر $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ است) تغییرات انتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) به ترتیب برابر -4.3 kJ mol^{-1} و 35.77 J mol^{-1} تعیین شد. با استفاده از رابطه‌ی $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، تغییرات انرژی آزاد گیس (ΔG) برابر $-14.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست آمد. مقدار منفی ΔH نشان‌دهنده‌ی خاصیت گرمازایی فرایند استخراج توریم است. هم‌چنین، مقدار منفی انرژی آزاد گیس (ΔG) حاکی از آن است که فرایند استخراج توریم، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه‌خودی است.

۴. نتیجه‌گیری

برای بررسی جداسازی انتخابی توریم از اورانیم و خاکی‌های نادر در محیط‌های نیتراتی، از استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۲۷۲ استفاده شد. نتایج نشان داد که با استفاده از این استخراج‌کننده می‌توان به ضریب جداسازی قابل توجهی برای جداسازی توریم از اورانیم و خاکی‌های نادر دست یافت. این در حالی است که ضریب جداسازی برای اکتینیدها، اورانیم و تیتانیم بسیار کوچک بود. نیتریک اسید ۰/۵ مولار بهترین شرایط برای جداسازی توریم با استفاده از سیانکس ۲۷۲ را فراهم کرد. میزان کارایی این استخراج‌کننده برای جداسازی توریم از عناصر تحت مطالعه با نسبت بار به شعاع کاتیون مطابقت داشت. سازوکار استخراج توریم در محیط نیتریک اسید ۰/۵ مولار، از نوع تبادل کاتیونی است و گونه‌ی قابل استخراج $[\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2]^+$ است. ترکیب



1. K. Hays Dennis, Andrey Mushakov, Thorium: The Fuel of Future, Nuclear Energy Review, WWW.Thoriumpower.com, 2 (2006).
2. International Atomic Energy Agency, Thorium Fuel Cycles: Potential Benefits and challenges, Vienna, Australia (2005) 5-20.
3. R. Meera, Synergistic solvent extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with R-Diketones in presence of oxo-donors, Ph.D. thesis, India, Chap. 1 (2004) 1-5.
4. J. E. Crawford, Thorium mineral facts and problems, U.S Bur. Mines Bull (1956) 556.
5. F. Habashi, Textbook of Hydrometallurgy, Department of mining and metallurgy, Laval university, Quebec City, Canada (1993) 430-440.
6. K. A. Gschneidner, Rare earths; the fraternal fifteen, U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, Washington (1968).
7. Molycorp, Inc, A lanthanide, Part II, M-Z. Mountain Pass, Library of Congress Card Number 94-75361, CA, U.S.A (1997).
8. 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, Hydrometallurgy. 61 (2001) 75-80.
9. C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of rare earths, Taylor and Francis, CRC. Press Ltd., Online book, New York (2004).
10. F. Habashi, Handbook of extractive hydrometallurgy, Vol. 3. Heidelberg, Germany, Wiley-VCH (1997).
11. J. S. Preston, A. C. Du Preez, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Amsterdam (1990) 883-894.
12. I. McGill, Rare earth elements, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A22, VCH, Weinheim (1993) 607-649.
13. N. E. El-Hefny, J. A. Daoud, Extraction and separation of thorium(IV) and praseodymium (III) with Cyanex301 and Cyanex302 from nitrate medium, Radioanal. Nucl. Chem. 261 (2004) 357-363.
14. B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite, Radioanal. Nucl. Chem. 251 (2002) 451-456.
15. Q. Jia, Z. Li, W. Zhou, W. H. Li, Studies on the solvent extraction of rare earths from nitrate media with a combination of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid and secocetylphenoxyacetic acid, Wiley Intersci. Pub., www.interscience.wiley.com (2008) 565-569.
16. R. Jain, Chemistry of lanthanoids, Dep. of chem., Hindu college, Dehli 110052, India (2006).
17. M. Karve, C. Gaur, Liquid-liquid extraction of Th(IV) with Cyanex302, Radioanal. Nucl. Chem. 270 (2006) 461-464.
18. J. Saji, Reddy, M.L.P Selective extraction and separation of titanium(IV) from multi-valent metal chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, Sep. Sci. Technol. 38 (2003) 427-441.
19. Z. Siekierski, I. Fidelis, Extraction chromatography of lanthanides, Elsevier Scientific, New York, U.S.A (1975).
20. X. Sun, J. Zhao, S. Meng, D. Li, Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of secocetylphenoxyacetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, Anal. Chim. Acta 533 (2005) 83-88.
21. J. Wang, G. Wu, L. Liu, J. Liu, J. Chen, Study of D2EHPA in vitriol medium of separating non-RE impurities from RE-chloride by extraction, Chinese Rare Earths 23 (2002) 69-70.
22. J. Li, T. Zhu, J. Chen, Extraction of cobalt: XI. Relation between structure of organo-phosphorus acids and their properties in extraction separation of cobalt from nickel, Wuji Huaxue 3 (1987) 7-15.
23. A. Emami, Determination of Optimum Process Conditions for Sulfuric Acid Dissolution of Zarighan Thorium-Uranium Ore, Master Degree Thesis, AmirKabir Uni. (2010) 51-75.



24. J. Antony, F. J. Antony, Teaching the Taguchi methode to industrial engineers, *Work Study* 50 (2001) 141-149.
25. K. Ranjit, Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., U.S.A (2001).
26. J. Kraikaew, W. Srinuttakul, Batch simulation of rare earths extractive separation by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and Tributylphosphate in kerosene, *Min. Met. Mat. S* 14 (2004) 79-88.
27. G. R. Choppin, C. Musikas, J. Rydberg, T. Sekine, Solvent extraction principle and practice, Marcel Dekker Inc., New York (2004).
28. G. C. Da Silva, J. W. S. D Da Cunha, J. Dweck, J. C. Afonso, Liquid-liquid extraction (LLE) of iron and titanium by bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), *Miner. Eng.* 21 (2008) 416-419.
29. Q. Jia, S. Tong, Z. Li, W. Zhou, H. Li, S. Meng, Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2009) 345-350.
30. D. Nanda, M. S. Oak, B. Maiti, H. P. Chauhan, P. K. Dutta, Selective and uphill transport of uranyl ion in the presence of some base metals and thorium across bulk liquid membrane by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Sepa., Sci. Technol.* 37 (2002) 3357-3367.
31. R. K. Biswas, H. P. Singha, Solvent extraction of Cu(II) by purified Cyanex272, *Indian Chem. Technol.* (2007) 269-275.
32. C. Moulin, B. Amekraz, S. Hubert, V. Moulin, Study of thorium hydrolysis species by electrospray-ionization mass spectrometry, *Analytica. Chimica. Acta* 441 (2001) 269-279.