



ترمودینامیک و سازوکار استخراج حلالی توریم از محیط نیتراتی به وسیله‌ی استخراج کننده‌ی سیانکس ۲۷۲ در رقیق کننده‌ی کروزن

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

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. بخش مهندسی معدن، دانشکده‌ی صنعت و معدن زرنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی: ۷۶۱۶۹۱۴۱۱۱، کرمان - ایران

چکیده: استخراج ناپیوسته‌ی توریم برای تعیین استوکیومتری گونه‌های توریم (IV) استخراج شده به انجام رسید. تأثیر غلظت اسید، استخراج کننده و دما بر روی استخراج توریم بررسی شد. یافته‌ها نشان داد که سازوکار استخراج توریم در غلظت‌های پایین و بالای نیتریک اسید (به ترتیب، 0.001 mol L^{-1} و 8 mol L^{-1}) از نوع حلال پوشی و در ناحیه‌ی غلظت متوسط (1 mol L^{-1}) از نوع تبادل کاتیونی است. با استفاده از روش تحلیل شیب، مشخص شد که گونه‌ی استخراج شده‌ی توریم به فاز آلی به صورت $\text{Th(OH)}_2(\text{NO}_3)_2\text{A.HA}$ است. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که فرایند استخراج توریم (IV) خودبه‌خودی ($\Delta G < 0$) و گرمازا ($\Delta H < 0$) بوده و در آن بی‌نظمی کم می‌شود ($\Delta S < 0$). مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش استخراج توریم (IV) برابر با 17.46 کیلوژول بر مول محاسبه شد که نشان‌دهنده‌ی آن است که واکنش استخراج به وسیله‌ی فرایند نفوذ کنترل می‌شود.

کلیدواژه‌ها: توریم، استخراج با حلال، سیانکس ۲۷۲، سازوکار، ترمودینامیک

Thermodynamics and mechanism of Th(IV) extraction from nitrate medium with cyanex 272 in kerosene

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 Mineral Processing Engineering, Bahonar University, P.O.Box: 7616914111, Kerman – Iran

Abstract: Batch extraction investigation was carried out to elucidate the stoichiometry of the extracted Th(IV) species. The effects of nitric acid concentration, extractant concentration and temperature were studied. The results showed that the extraction of thorium follows solvation mechanism in the low (0.001 mol L^{-1}) and high (8 mol L^{-1}) nitric acid concentration, while the cation exchange mechanism dominates the middle acidic area (1 mol L^{-1}). The extracted species was found to be $\text{Th(OH)}_2(\text{NO}_3)_2\text{A.HA}$ on the basis of the slope analysis method. The results of the thermodynamic investigations indicated that the extraction process is spontaneous ($\Delta G < 0$), exothermic ($\Delta H < 0$), and less random in nature ($\Delta S < 0$). The value of activation energy of the extraction reaction was calculated to be $17.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ which indicates that the extraction reaction is controlled by the diffusion process.

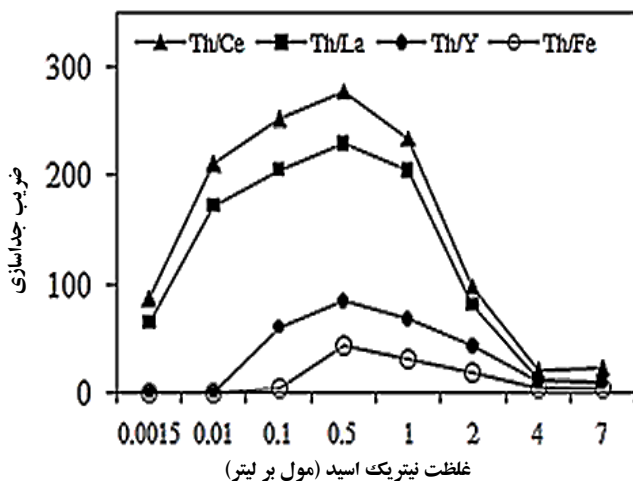
Keywords: Thorium, Solvent extraction, Cyanex 272, Mechanism, Thermodynamics



۱. مقدمه

از محلول ۰/۰۰۱ مولار نیتریک اسید با استفاده از استخراج کننده های اسیدی سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ در رقیق کننده ی کروزن به صورت تبادل کاتیونی است؛ آن ها کمپلکس قابل استخراج توریم در فاز آبی را $[Th(OH)_3]^+$ گزارش کردند [۱۸]. ضمناً مطالعه ی کارو و گار (۲۰۰۶)، روی استخراج توریم (IV) از محلول نیتریک اسید با استخراج کننده ی سیانکس ۳۰۲ در زایلن، سازوکار تبادل کاتیون در غلظت های پایین نیتریک اسید را تأیید نمود [۱۹].

مطالعه های اولیه ی ما نشان داد که نیتریک اسید ۰/۵ مولار بهترین شرایط برای جداسازی توریم از عناصر خاکی نادر با استفاده از سیانکس ۲۷۲ را فراهم می آورد (شکل ۱) که بسیار بیش تر از ۰/۰۰۱ مول بر لیتر گزارش شده در بررسی های پیشین به عنوان شرایط بهینه برای استخراج حلالی توریم است [۱۸، ۱۹]. مطالعه ی پیشین نویسندگان [۲۰] هم چنین نشان داد که ثابت های پایداری کمپلکس های توریم با آنیون ها اثر قابل ملاحظه ای بر بازده استخراج توریم دارد. این مقاله، اثر کمپلکس های مختلف توریم بر روی روند استخراج توریم به وسیله ی سیانکس ۲۷۲، و هم چنین سازوکار استخراج توریم به ویژه در قدرت های اسیدی پایین، متوسط و بالا را گزارش می کند. گونه های استخراج شده، با استفاده از تحلیل شیب و از طریق روش نموداری محاسبه شدند، و توابع ترمودینامیکی ΔH ، ΔG و ΔS سیستم مورد بررسی تعیین شد.



شکل ۱. اثر غلظت نیتریک اسید بر ضریب جداسازی توریم از دیگر یون های فلزی با استفاده از استخراج با حلال سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروزن (شرایط: غلظت متوسط یون فلزی: $0.0015 \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت سیانکس ۲۷۲: 0.5 mol L^{-1}).

توریم یکی از مهم ترین منابع انرژی آینده محسوب می شود [۱، ۲]. توریم از طریق بمباران نوترونی به اورانیم-۲۳۳ تبدیل می شود که یک سوخت بارور برای رآکتورهای هسته ای، به ویژه برای رآکتورهای دما- بالا محسوب می شود [۳]. از جمله ی سایر کاربردهای توریم می توان به ساخت توری های گازی چراغ ها، لوله های الکترونی، جوش کاری و ذوب، سرامیک ها و بوته های ذوب اشاره کرد [۴، ۵]. استخراج با حلال یکی از بهترین روش ها برای استخراج و جداسازی و تولید سوخت هسته ای توریم و بازآوری آن است که منجر به تولید توریم اکسید با خلوص بالا می شود [۶، ۷]. یکی از مهم ترین فرایندهای استخراج صنعتی توریم، فرایند «تورکس»^(۱) است که در آن، از حلال آلی تری بوتیل فسفات در کروزن برای استخراج توریم از محلول آبی نیتریک اسید استفاده شده است [۸].

بیس (۲، ۴، ۴- تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (سیانکس ۲۷۲ یا HA) که یک استخراج کننده ی تجاری است، به عنوان استخراج کننده ی تکی یا در مخلوط های هم افزا^(۲) در آمایش پس ماند های پرتوزا کاربرد وسیعی پیدا کرده است [۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴]. مانسینگ و همکاران (۱۹۹۶) رفتار استخراجی $Th(IV)$ از محیط های آبی نترات به وسیله ی استخراج کننده های تجاری سیانکس ۲۷۲، سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ در بنزن را مورد مطالعه و مقایسه قرار داده [۱۵]، و ترتیب بازده استخراج توریم (IV) در نیتریک اسید را به صورت سیانکس ۲۷۲ < سیانکس ۳۰۲ < سیانکس ۳۰۱ گزارش نمودند که در محیط سولفوریک اسید درست عکس این است. ردی و همکاران (۲۰۰۰)، استخراج اورانیم (VI) و توریم (IV) از محیط نیتراتی به وسیله ی سیانکس ۹۲۳ (TRPO) در رقیق کننده ی زایلن را بررسی و گزارش نمودند که این یون های فلزی به صورت $U(NO_3)_2 \cdot 2TRPO$ و $Th(NO_3)_4 \cdot 4TRPO$ استخراج می شوند [۱۶]. گوپتا و همکاران (۲۰۰۲)، رفتار استخراجی اورانیم، توریم و لانتانیدها (سریم و لانتانیم) به وسیله ی استخراج کننده ی سیانکس ۹۲۳ را مورد بررسی قرار داده، و گزارش نمودند که استخراج توریم دارای سازوکار حلال پوشی^(۳) بوده و کمپلکس استخراجی به صورت $Th(NO_3)_4 \cdot 3TRPO$ است [۱۷]. الهنغی و داوود (۲۰۰۴) گزارش نمودند که استخراج حلالی توریم (IV)

۲. مواد و روش پژوهش

۱.۲ مواد شیمیایی

سیانکس ۲۷۲ ساخت شرکت سایتک بود. کروزن (با نقطه‌ی جوش ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه‌ی سلسیوس) ساخت شرکت فلوکا، به عنوان رقیق‌کننده مورد استفاده قرار گرفت. محلول ذخیره‌ی توریم (IV) از انحلال مقدار مناسب از $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (مرک) در آب مقطر تهیه شد. ۱ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ برای جلوگیری از هیدرولیز به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اضافه شد. غلظت اولیه‌ی یون فلزی برای تمام آزمایش‌ها ۰/۰۰۱ مول بر لیتر بود. تمام آزمایش‌های استخراج در قدرت یونی ثابت (معادل ۱ مول بر لیتر) انجام شدند. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند. محلول‌های فاز آلی از انحلال مقدارهای مناسب سیانکس ۲۷۲ در کروزن تهیه شدند.

۲.۲ روش پژوهش

آزمایش‌های استخراج با حلال با استفاده از یک دستگاه تکاننده‌ی مکانیکی انجام شدند. پارامترهای ثابت این آزمایش‌ها، شامل نسبت حجم فاز آلی به حجم فاز آبی (O/A)، دما (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است)، زمان تماس دو فاز و حجم فازها، در مقدارهای، به ترتیب، ۱:۱، ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، ۱۵ دقیقه و ۵ میلی‌لیتر تنظیم شده بودند [۲۰، ۲۱، ۲۲]. سپس دو فاز از هم جدا شدند و حجم مناسبی از فاز آبی برای انجام تجزیه‌ی عیارسنجی برداشته شد. تجزیه‌های عیارسنجی در فاز آبی به وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج نشر نوری - پلاسما جفت‌شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان انجام شدند و غلظت توریم در فاز آبی هر آزمایش قبل و بعد از انجام آزمایش تعیین شد. غلظت یون‌های فلزی در فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد. سپس ضریب توزیع^(۴) برای آزمایش‌های مختلف محاسبه شد. ضریب توزیع مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند استخراج با حلال است و به صورت نسبت غلظت تعادلی فلز در فاز آلی به غلظت تعادلی آن در فاز آبی تعریف می‌شود

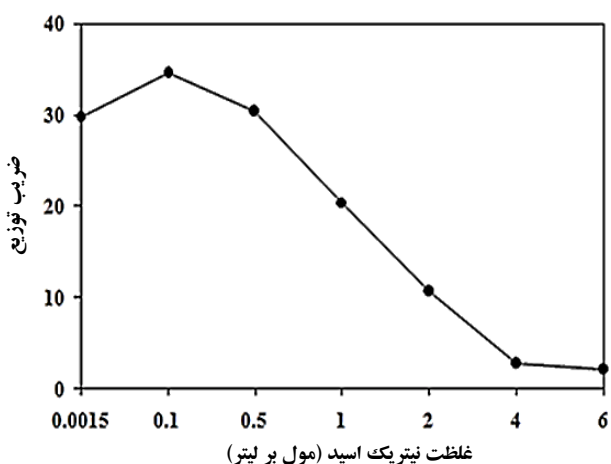
$$D = \frac{C_o - C}{C_o} \quad (1)$$

که در آن C_o و C ، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلزی در فاز آبی است.

بررسی سازوکار استخراج توریم در سه غلظت (۰/۰۰۱، ۱ و ۸ مول بر لیتر) نیتریک اسید به انجام رسید. با هدف بالا بردن دقت کار، تمامی آزمایش‌های تعیین سازوکار حداقل دو بار تکرار و میانگین نتیجه‌ها گزارش، و مشخص شد که انحراف معیار نسبی نتیجه‌ها کم‌تر از ۵٪ است. تعداد یون نیترات در کمپلکس‌های استخراج شده به وسیله‌ی دو مجموعه آزمایش تعیین شد. در مجموعه‌ی اول و دوم، pH، به ترتیب، به وسیله‌ی نیتریک اسید و پرکلریک اسید تنظیم شد، و تنظیم غلظت نیترات با استفاده از سدیم نیترات به انجام رسید. برای تعیین بار کمپلکس استخراجی، استخراج توریم (IV) در غلظت‌های مختلف از ۰/۰۰۱۵ تا ۶ مول بر لیتر نیتریک اسید انجام شد. تعداد مولکول استخراج‌کننده‌ی شرکت‌کننده در واکنش استخراج نیز از طریق استخراج توریم در غلظت‌های از 10^{-5} تا ۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ در کروزن تعیین شد.

۳. یافته‌ها و تحلیل نتیجه‌ها

۳.۱ بازده استخراج توریم به صورت تابعی از غلظت نیتریک اسید شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش بیش‌تر غلظت نیتریک اسید، استخراج توریم به وسیله‌ی سیانکس ۲۷۲ کاهش می‌یابد. این موضوع بیان‌گر آن است که سازوکار استخراج توریم به ویژه در قدرت‌های اسیدی متوسط از نوع تبادل کاتیونی^(۵) است. هم‌چنین از شکل ۲ به وضوح دیده می‌شود که در قدرت‌های اسیدی پایین، استخراج توریم به دلیل هیدرولیز کاهش می‌یابد [۲۳]. مولن و همکاران [۲۳] نشان دادند که مقدار متوسط OH در کمپلکس‌های هیدرولیزی توریم با کاهش غلظت اسید، از ۰/۰ به ۰/۳ افزایش می‌یابد (جدول ۱).



شکل ۲. رابطه‌ی بین غلظت نیتریک اسید و استخراج توریم.



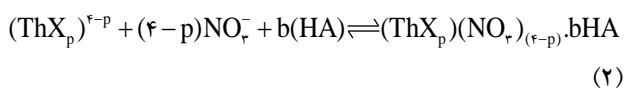
جدول ۱. کمپلکس های توریم در pH های مختلف

گونه های توریم (%)				
[Th(OH) ₇] ⁺	[Th(CLO ₄) ₇ (OH) ₇] ⁺	[Th(CLO ₄) ₆ (OH) ₇] ⁺	[Th(CLO ₄) ₇] ⁺	pH
۰	۰	۰	۱۰۰	۰
۰	۰	۵	۹۵	۱
۳	۱۸	۳۷	۴۲	۲
۱۵	۴۰	۳۵	۱۰	۳

۲.۳ سازوکار استخراج توریم در غلظت های پایین (۰.۰۱ مول بر

لیتر) نیتریک اسید

همان طور که پیش از این ذکر شد، استخراج توریم در غلظت های خیلی پایین نیتریک اسید از یک سازوکار حلال پوشی پیروی می کند، که در آن واکنش تعادلی می تواند چنین نوشته شود



که در آن X، p و b به ترتیب، آنیون های هیدروکسید، تعداد آن ها و تعداد سیانکس ۲۷۲ است. بنابراین، ثابت تعادل برای فرایند استخراج در معادله ی ۲ چنین است

$$K_{ex} = \frac{[ThX_p(NO_3)_{(f-p)}.bHA]}{[(ThX_p)^{(f-p)}][NO_3^-]^{(f-p)}[HA]^b} \quad (3)$$

یا

$$K_{ex} = \frac{D}{[NO_3^-]^{(f-p)}[HA]^b} \quad (4)$$

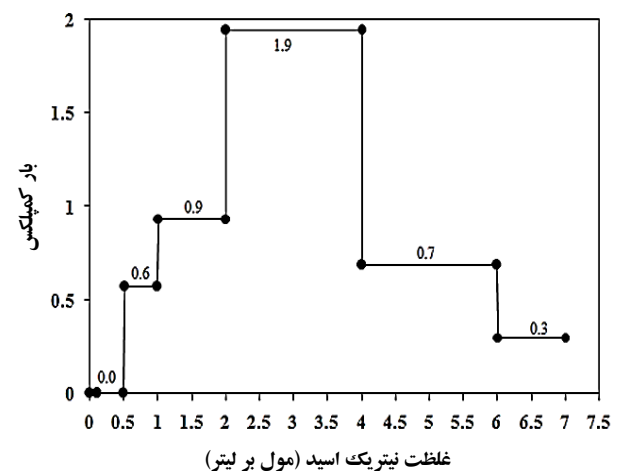
با لگاریتم گیری از معادله ی ۴ و بازآرایی آن چنین به دست می آید

$$\log D = \log K_{ex} + (f-p) \log [NO_3^-] + b \log [HA] \quad (5)$$

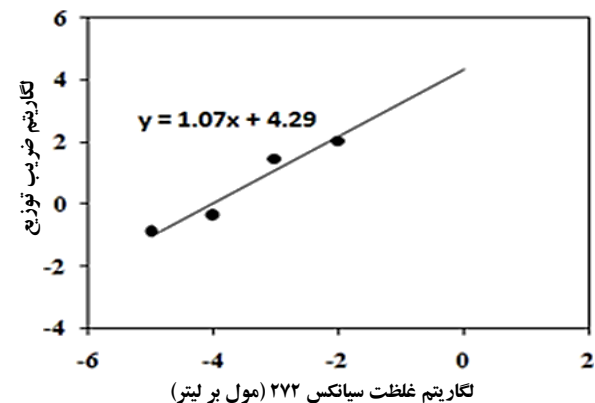
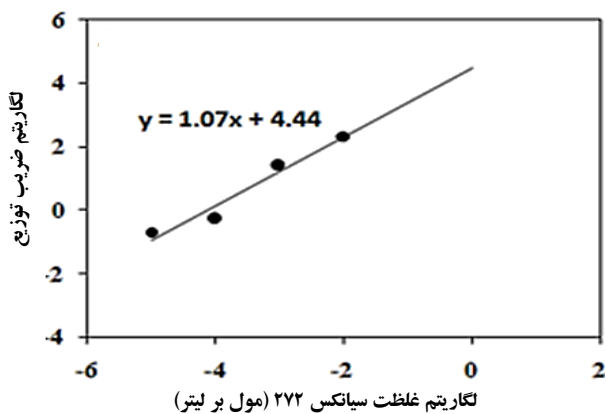
تحلیل داده های لگاریتم ضریب توزیع به صورت تابعی از غلظت آنیون نیترات در مقادیر ثابت سایر پارامترها برآوردی از تعداد یون نیترات همبسته با کمپلکس فلز استخراج شده به دست می دهد. بنابراین،

$$(f-p) = \frac{\partial \log D}{\partial \log [NO_3^-]} \quad (6)$$

مطابق شکل ۲، ضریب توزیع با تغییر غلظت نیتریک اسید به میزان قابل ملاحظه ای تغییر می کند، از این رو آزمایش های استخراج توریم در محدوده های کوچکی از غلظت نیتریک اسید مانند (۰.۱ تا ۰.۰۵ مول بر لیتر)، (۰.۰۵ تا ۱ مول بر لیتر)، (۱ تا ۲ مول بر لیتر)، (۲ تا ۴ مول بر لیتر)، (۴ تا ۶ مول بر لیتر) و (۶ تا ۷ مول بر لیتر) انجام شدند. ضریب های توزیع به دست آمده برای این محدوده های اسیدی با ضریب های توزیع به دست آمده از شکل ۲ در همان محدوده تقریباً سازگار بودند. بار کمپلکس های قابل استخراج در این محدوده ها از روی منحنی های لگاریتم ضریب توزیع بر حسب $\log[H^+]$ (یا از مشتق رابطه ی ۱۰ نسبت به $[H^+]$) تعیین شدند. شکل ۳ بار کمپلکس ها را نشان می دهد، که نشان دهنده ی بیشینه ای در ۲ تا ۴ مول بر لیتر نیتریک اسید است. با کاهش غلظت نیتریک اسید، کمپلکس های هیدروکسیدی توریم در فاز آبی افزایش می یابد. اما، به دلیل خنثی شدن یون های هیدروژن با یون های هیدروکسید، افزایش غلظت اسید بار کمپلکس را تنها تا بیشینه ای برابر با ۲ افزایش می دهد. از طرف دیگر، بار کمپلکس با افزایش یون نیترات در بالاترین غلظت های اسید یک روند کاهشی نشان می دهد.

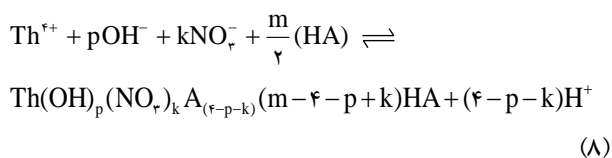


شکل ۳. بار کمپلکس های آبی توریم در قدرت های اسیدی مختلف.



شکل ۵. منحنی‌های تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲، $[\text{HNO}_3]: 0.015 \text{ mol L}^{-1}$ (بالا)، 0.004 mol L^{-1} (پایین).

۳.۳ سازوکار استخراج توریم در محدوده‌ی غلظت متوسط (۱ مول بر لیتر) نیتریک اسید
از شکل ۲ به نظر می‌رسد که در غلظت حدود ۰/۵ مول بر لیتر نیتریک اسید، سازوکار استخراج توریم از نوع تبادل کاتیونی است. علاوه بر این، سیانکس ۲۷۲ در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک به صورت دی‌مر است [۲۳]. بنابراین، واکنش استخراج می‌تواند چنین نوشته شود

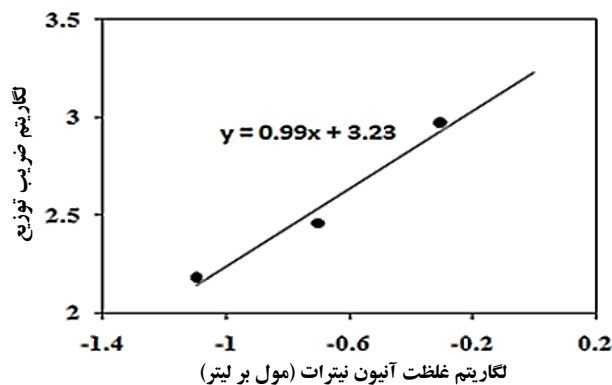
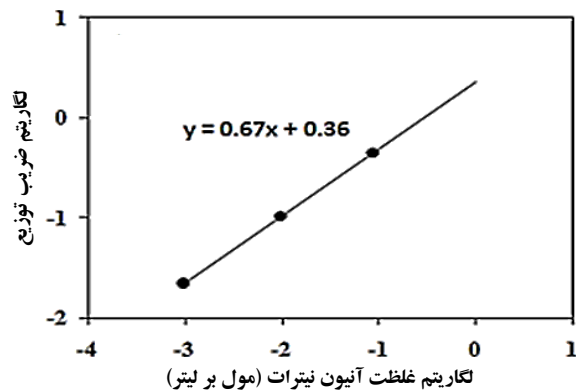


ثابت تعادل برای معادله‌ی ۸ این است

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Th}(\text{OH})_p(\text{NO}_3)_k\text{A}_{(\nu-p-k)}(m-f-p+k)\text{HA}][\text{H}^+]^{(f-p-k)}}{[\text{Th}^{f+}][\text{OH}^-]^p[\text{NO}_3^-]^k[(\text{HA})_\nu]^{m/\nu}} \quad (۹)$$

شکل ۴ رابطه بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و غلظت آنیون نیترات برای استخراج توریم از محلول‌های نیتریک و پرکلریک را نشان می‌دهد. همان‌طور که از رابطه‌ی ۵ برمی‌آید یک رابطه‌ی خطی بین لگاریتم ضریب توزیع و غلظت آنیون نیترات وجود دارد. بنابراین یک یون نیترات ($f-p=1$) و ۳ یون هیدروکسید ($p=3$) در کمپلکس شرکت می‌کنند. در نتیجه، توریم کمپلکس قابل استخراج $\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ تشکیل می‌دهد. مولن و همکاران [۲۳] گزارش نمودند که کمپلکس هیدروکسیدی توریم در گستره‌ی pH‌های بالا، غالب است.

منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ در شکل ۵ برای تعیین تعداد مولکول‌های استخراج‌کننده در کمپلکس به کار گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، تعداد مولکول استخراج‌کننده‌ی شرکت‌کننده در کمپلکس استخراجی توریم، ۱ است. بنابراین، سازوکار استخراج توریم در محدوده‌ی pH‌های بالا از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند.



شکل ۴. رابطه بین لگاریتم ضریب توزیع توریم و لگاریتم غلظت آنیون نیترات. $[\text{HNO}_3]: 0.015 \text{ mol L}^{-1}$ (بالا)، 0.004 mol L^{-1} (پایین).

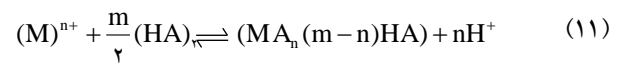


شکل لگاریتمی معادله ی ۹ به این قرار است

$$\log D = \log K_{ex} + k \log [NO_3^-] + (m/2) \log [(HA)_2] + (k-4) \log [H^+] - 14p \quad (10)$$

شکل ۶ نشان می دهد که شیب منحنی های تغییرات لگاریتم ضریب توزیع برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات برابر تقریباً ۱ است که با مورد محدوده ی قدرت اسیدی پایین برابر است. بنابراین تنها یک آنیون نیترات در کمپلکس استخراجی شرکت می کند.

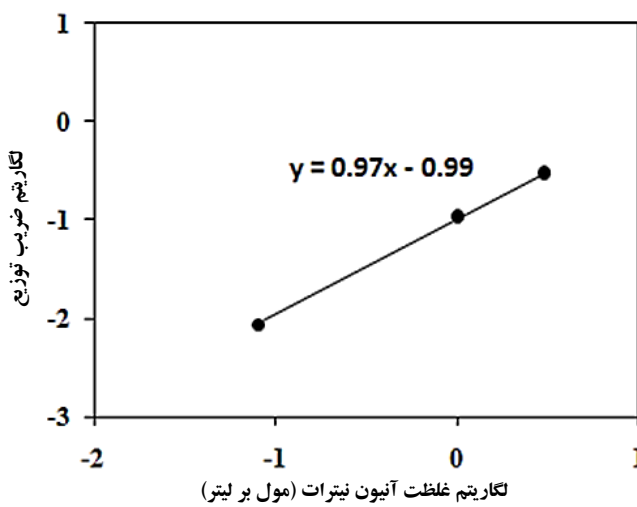
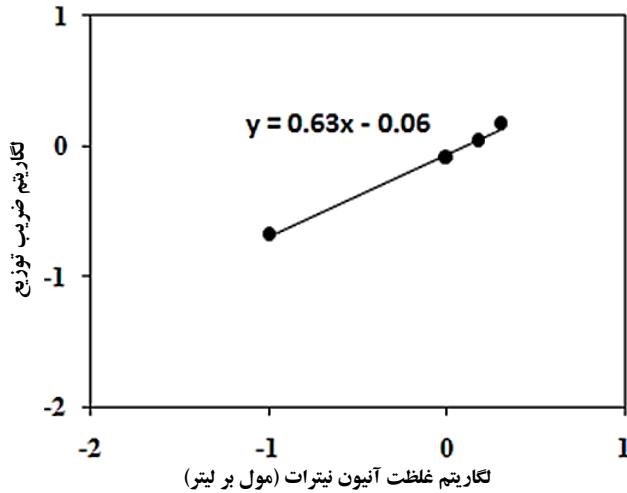
برای تعیین تعداد متوسط هیدروژن آزاد شده در فرایند استخراج، واکنش استخراج به صورت زیر در نظر گرفته شد



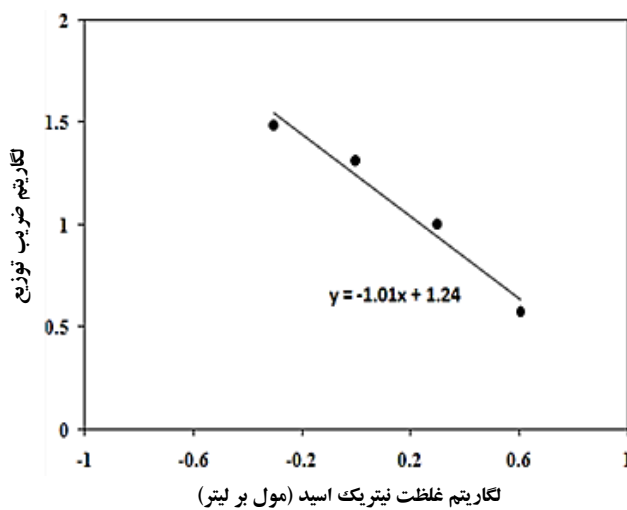
که در آن M و n به ترتیب، معرف کمپلکس توریم تشکیل شده در فاز آبی و بار آن است. از معادله ی فوق چنین برمی آید که با افزایش قدرت اسیدی محیط (یعنی افزایش غلظت H^+) طبق اصل لوشاتلیه تعادل استخراج به سمت چپ یعنی در جهت کاهش استخراج توریم پیش می رود. همانند قبل با نوشتن رابطه ی ثابت تعادل معادله ی ۱۱ و لگاریتم گیری از آن داریم

$$\log D = \log K_{ex} + (m/2) \log [(HA)_2] - n \log [H^+] \quad (12)$$

شکل ۷ نشان می دهد که شیب منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت نیتریک اسید تقریباً برابر ۱- است، که نشان دهنده ی آزاد شدن یک پروتون در فرایند استخراج توریم است. بنابراین شکل کلی کمپلکس تشکیل شده در فاز آبی $Th(NO_3)(OH)_2^+$ است. الهنفی و داوود [۱۸] با مطالعه ی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم با غلظت سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲، در محدوده ی غلظت حدود ۰/۰۰۱ مول بر لیتر نیتریک اسید، به نتیجه ی مشابهی (n=1) رسیده، و سازوکار استخراج را از نوع تبادل کاتیونی گزارش کردند. هم چنین مولن و همکاران [۲۳] گونه های توریم در محلول های پرکلریک اسید را مورد مطالعه قرار دادند (جدول ۱). براساس اطلاعات جدول ۱، برای تمامی محدوده های pH بررسی شده، بار کمپلکس های توریم برابر ۱+ است، که با



شکل ۶. منحنی های تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات. (بالا) $[HNO_3] = 1 \text{ mol Lit}^{-1}$ ، (پایین) $[HClO_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.



شکل ۷. منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت نیتریک اسید.

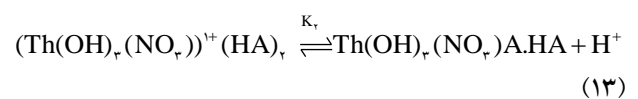


کوئوردیناسیون کمپلکس توریم شود. الهفنی و داوود (۲۰۰۴) در استخراج توریم، حضور سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ به شکل جزئی حلال‌پوشی شده را تأیید نمودند [۱۸].

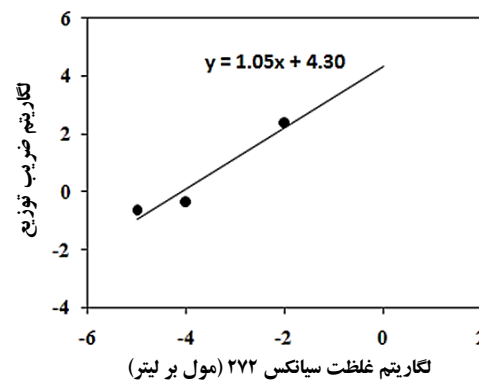
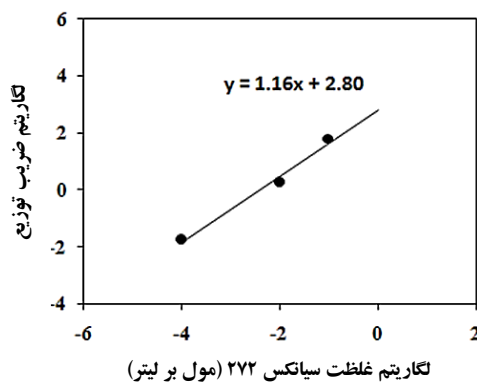
در جدول ۲، این فرایند استخراج در ۴ مرحله توصیف شده است. واکنش با تشکیل کمپلکس توریم (IV) با آنیون‌های نیترات و هیدروکسید در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس $Th(OH)_r(NO_3)^{1+}$ شروع می‌شود (مرحله ۱). در مرحله بعد، کمپلکس آبی توریم برای تشکیل کمپلکس بدون بار $Th(OH)_r(NO_3)A$ به استخراج‌کننده‌ی سیانکس ۲۷۲ (HA)، که به میزان جزئی در آب حل می‌شود، متصل می‌شود (مرحله ۲). فرض بر این است که این واکنش در فاز آبی انجام می‌شود (مرحله ۳). اگر چه مشخص شده است که کمپلکس آبی توریم به وسیله‌ی مولکول‌های آب احاطه شده است، چون اکسیژن واکنش‌پذیر سیانکس ۲۷۲ نسبت به اکسیژن آب از قدرت بازی بالاتر برخوردار است، از این رو مولکول آب، برای تشکیل کمپلکس افزایشی $Th(OH)_r(NO_3)A.HA$ ، با استخراج‌کننده (HA) جای‌گزین می‌شود. فرض بر این است که این واکنش در فاز آبی انجام می‌شود (مرحله ۴). فرایند پایانی، استخراج کمپلکس است (مرحله ۵).

نتیجه‌ی این پژوهش مطابقت دارد. در این جدول، کمپلکس‌های توریم به شکل ترکیب یون‌های پرکلرات و هیدروکسید هستند. هم‌چنین هاید [۶] گزارش نمود که ثابت تشکیل کمپلکس‌های توریم با آنیون‌های نیترات بالاتر از آنیون‌های پرکلرات است. بنابراین در محیط‌های آبی نیترات، کمپلکس‌های توریم نیترات تشکیل می‌شود که تشکیل $Th(NO_3)(OH)_r^{1+}$ در این مقاله را تأیید می‌کند.

شکل ۸ نشان می‌دهد که کمپلکس استخراج شده محتوی تقریباً یک مولکول سیانکس ۲۷۲ در این محدوده از pH است. بنابراین سازوکار استخراج توریم در قدرت‌های اسیدی متوسط این است



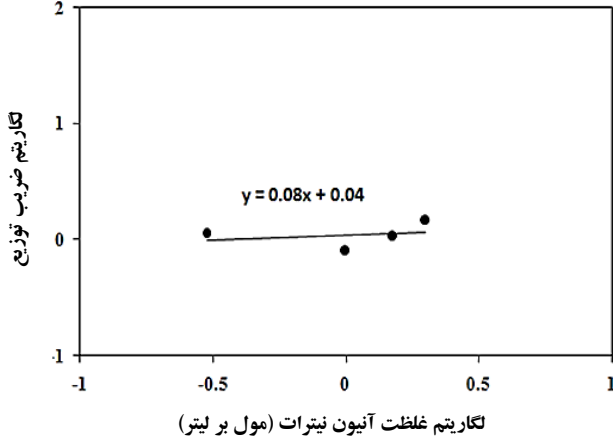
از معادله‌ی ۱۳ نتیجه می‌شود که حتی در محدوده‌ی تبادل کاتیون، کمپلکس‌های توریم با استخراج‌کننده‌ی HA حلال‌پوشی می‌کنند. این، به معنی آن است که قدرت بازی اکسیژن سیانکس ۲۷۲ در مقایسه با اکسیژن مولکول آب بیش‌تر است. بنابراین، سیانکس ۲۷۲ می‌تواند جای‌گزین آب



شکل ۸. منحنی‌های تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت سیانکس ۲۷۲ در $[HNO_3] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (دو مجموعه آزمایش).

جدول ۲. مرحله‌های فرضی در استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲

مرحله ۵	مرحله ۴	مرحله ۳	مرحله ۲	مرحله ۱
$Th(OH)_r(NO_3)A.HA$			سیانکس ۲۷۲ $((HA)_r)$	فاز آلی
↑			↓	
$Th(OH)_r(NO_3)A.HA$	$Th(OH)_r(NO_3)^{1+} + (HA)_r$	$Th(OH)_r(NO_3)^{1+} + (HA)$	سیانکس ۲۷۲	$(Th)^{4+} + 2OH^- + NO_3^-$
	↕	↕	↕	
	$Th(OH)_r(NO_3)A.HA$	$Th(OH)_r(NO_3)A + H^+$	$Th(OH)_r(NO_3)^{1+}$	فاز آبی



شکل ۹. منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات در $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ و $[\text{سیانکس}] = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$.

۵.۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

اثر دما با هدف تعیین پارامترهای ترمودینامیکی واکنش استخراج توریم به وسیله ی سیانکس ۲۷۲، روی استخراج ۰.۰۰۱ مول بر لیتر توریم (غلظت پایین با هدف جلوگیری از پلی مرزاسیون توریم در فاز آبی انتخاب شد [۲۵]) از محلول آبی نیتریک اسید ۱.۰ مولار با استفاده از ۰.۰۱ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲ و نسبت فاز آلی-به-آبی ۱:۱ در گستره ی دمایی ۲۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس بررسی شد. از داده های به دست آمده (شکل ۱۰) برمی آید که بازیابی توریم با افزایش دما کاهش می یابد. این به معنی آن است که فرایند استخراج توریم به وسیله ی سیانکس ۲۷۲ فرایندی گرمازا است.

از رابطه ی وانتروف [۲۶] برای محاسبه ی پارامترهای ترمودینامیکی واکنش استخراج توریم به وسیله ی سیانکس ۲۷۲ در کروزن استفاده شد

$$\log D = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (17)$$

که در آن R ثابت گازها و برابر $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و T دمای مطلق است. منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب عکس درجه حرارت خط راستی را به دست داد (شکل ۱۰) که از روی ضریب زاویه و عرض از مبدأ آن، به ترتیب، مقدارهای ΔH و ΔS محاسبه شد؛ مقدار انرژی آزاد گیبس نیز چنین تعیین شد

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

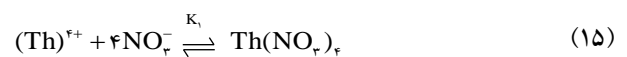
۴.۳ سازوکار استخراج در غلظت های بالا (۸ مول بر لیتر) نیتریک اسید

از شکل ۳ مشاهده می شود که افزایش بیش تر غلظت نیتریک اسید به کاهش بار کمپلکس می انجامد. در نتیجه، با افزایش غلظت نیتریک اسید کمپلکس های خنثای توریم تشکیل و استخراج توریم، همان طور که توسط معادله ی ۲ توصیف شد، از سازوکار حلال پوشی پیروی می کند. شیب برابر ۱ منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع برحسب غلظت استخراج کننده، نشان دهنده ی شرکت ۱ مولکول استخراج کننده ی سیانکس ۲۷۲ در کمپلکس استخراجی توریم است.

از روش تعداد لیگاند [۲۴] برای تعیین تعداد نیترات در کمپلکس خنثای توریم در قدرت های اسیدی بالاتر استفاده شد. براساس این روش، شیب منحنی تغییرات لگاریتم ضریب توزیع توریم برحسب لگاریتم غلظت آنیون نیترات می تواند برای تعیین نوع گونه های غالب در محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد. (شکل ۹). بنابراین،

$$\frac{\partial(\log D)}{\partial(\log \text{NO}_3^-)} = z - n \quad (14)$$

که در آن z و n به ترتیب، بار کاتیون و تعداد متوسط لیگاند به ازای هر اتم مرکزی است. شیب در شکل ۹ تقریباً صفر است، که حاکی از آن است که تشکیل کمپلکس خنثای $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ بر سیستم حاکم است ($n=4$). از این رو، واکنش استخراج این است



ثابت تعادل کلی واکنش استخراج از حاصل ضرب ثابت تشکیل کمپلکس (K_1) در ثابت تعادل استخراج (K_2) به دست می آید.

چون استوکیومتری استخراج کننده ی سیانکس ۲۷۲ در تمامی واکنش های استخراج در هر سه محدوده ی اسیدی بررسی شده، یکسان است، لذا تغییرات ثابت تعادل (K_2) معادله های ۷، ۱۳ و ۱۶ به دلیل تغییر قدرت یونی، بازده استخراج را تغییر می دهد. بنابراین با افزایش قدرت یونی، ثابت تعادل واکنش تشکیل کمپلکس (K_1) و در نتیجه، ثابت تعادل کلی واکنش (K_2) افزایش می یابد.



جدول ۳. کمیت‌های ترمودینامیکی واکنش استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲

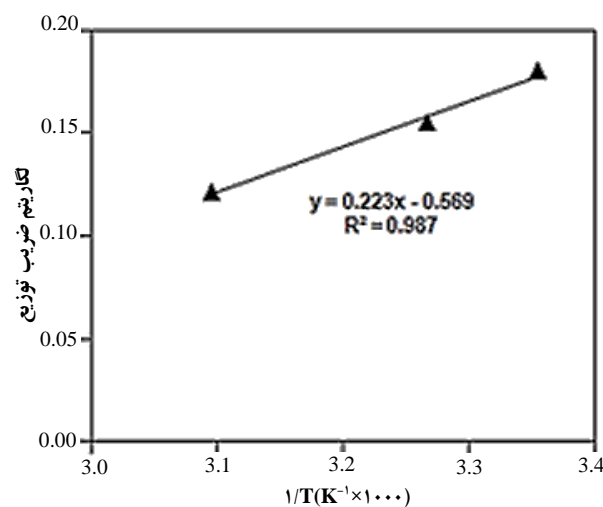
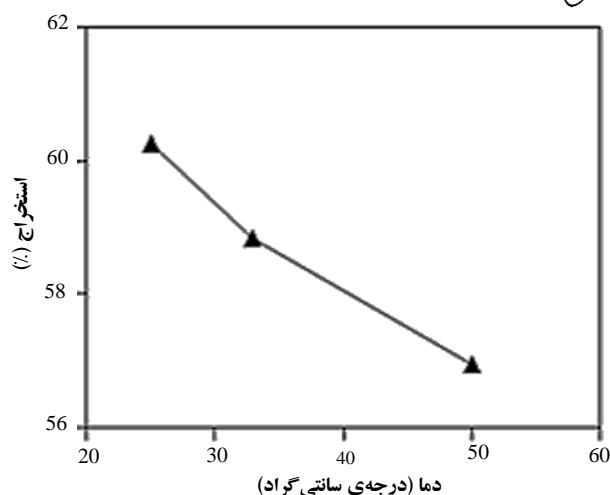
ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔH (kJ/mol)	استخراج کننده	استخراج شونده
-۱۰،۴۳	-۴۸،۴۷	-۴،۰۲	سیانکس ۲۷۲	توریم (IV)

۶.۳ بررسی‌های سینتیکی

در استخراج حلالی، فرایند کنترل‌کننده‌ی سینتیک واکنش استخراج معمولاً از روی اثرات سرعت هم‌زدن و دما تعیین می‌شود. هنگامی که استخراج به وسیله‌ی فرایند نفوذ کنترل می‌شود، میزان استخراج با افزایش سرعت هم‌زدن افزایش می‌یابد در حالی که هیچ اثر کنترل شده به وسیله‌ی واکنش شیمیایی وجود ندارد [۲۷]. در واکنش‌های کنترل شده به وسیله‌ی نفوذ، انرژی فعال‌سازی معمولاً از ۲۰/۹ کیلوژول بر مول فراتر نمی‌رود [۲۸].

اثر سرعت هم‌زدن روی میزان استخراج توریم (IV) به وسیله‌ی سیانکس ۲۷۲ در رقیق‌کننده‌ی کروزن از محیط نیتراتی در گستره‌ی سرعت هم‌زدن ۱۰۰ تا ۳۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده (شکل ۱۱) حاکی از افزایش پیوسته‌ی میزان استخراج توریم (IV) با افزایش سرعت هم‌زدن است. استخراج توریم (IV) در سیستم مورد بررسی، در سرعت هم‌زدن ۱۵۰ دور بر دقیقه به انجام رسید که حاکی از آن است که استخراج به وسیله‌ی نفوذ کنترل شده است. دنسی [۲۹] گزارش کرد که در بیش‌تر فرایندهای استخراج حلالی صنعتی، نفوذ، عامل غالب در کنترل سینتیک کلی استخراج است.

از طرف دیگر، منحنی تغییرات مقادیر محاسبه شده‌ی $\log K_{obs}$ از معادله‌ی ۴ برحسب عکس درجه حرارت خط راستی را به دست داد (شکل ۱۲) که از معادله‌ی آرنیوس $K_{ex} = Ae^{-E/RT}$ که در آن R ثابت گازها، و T دمای مطلق است، پیروی می‌کند. انرژی فعال‌سازی از روی ضریب زاویه‌ی این خط برابر با ۱۷،۴۶ کیلوژول بر مول به دست آمد. این انرژی در محدوده‌ی انرژی‌های فعال‌سازی سیستم‌های کنترل شده به وسیله‌ی فرایند نفوذ (کوچک‌تر از ۲۰/۹ کیلوژول بر مول) است که مؤید کنترل فرایند استخراج توریم در سیستم مورد بررسی به وسیله‌ی فرایند نفوذ است.

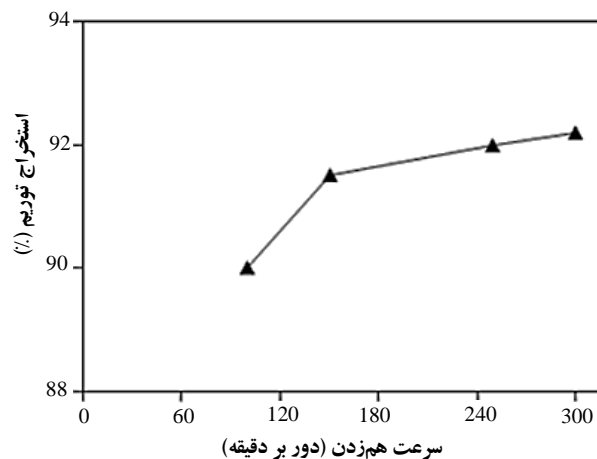


شکل ۱۰. اثر دما بر استخراج توریم (بالا) و نمودار وانتیپ (پایین). (سرعت هم‌زن: ۱۵۰ دور بر دقیقه، غلظت سیانکس ۲۷۲ = ۰/۰۱ مول بر لیتر در کروزن، غلظت اولیه‌ی توریم در فاز آبی = ۰/۰۰۰۱ مول بر لیتر در نیتریک اسید ۱/۰ مول بر لیتر).

مقدارهای پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده، در جدول ۳ درج شده‌اند. مقدار منفی ΔH ، با نتیجه‌ی به دست آمده از شکل ۱۰ در توافق بوده و نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن واکنش استخراج توریم به وسیله‌ی سیانکس ۲۷۲ است. از این رو، افزایش دما موجب جابه‌جایی واکنش استخراج به سمت چپ یعنی کاهش بازیابی توریم از فاز آبی می‌شود. هم‌چنین منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس حاکی از آن است که فرایند استخراج توریم، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه-خودی است، و مقدار منفی تغییرات آنتروپی از بی‌نظمی سیستم می‌کاهد.



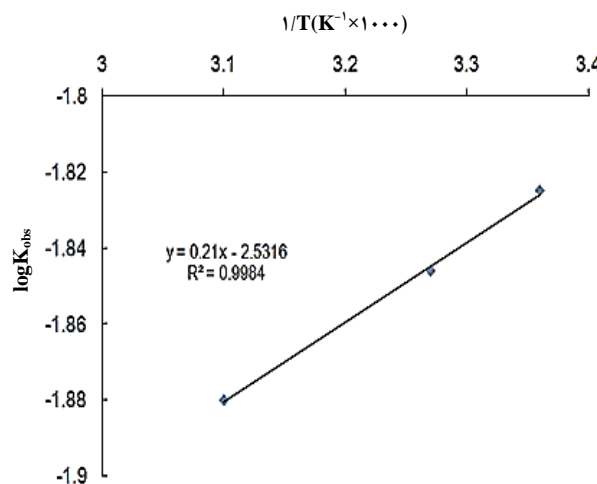
سیانکس ۲۷۲ شرکت کننده در واکنش استخراج برای همه ی محدوده های قدرت اسیدی برابر ۱ است. فرایند استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲، یک واکنش گرمازا است، که به وسیله ی مقدار منفی ΔH تأیید شد. مقدار منفی ΔG نشان داد که فرایند استخراج در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه-خودی است. مقدار منفی ΔS حاکی از کاهش بی نظمی سیستم در طول فرایند استخراج است. بررسی های سینتیکی سیستم مورد بررسی نشان داد که واکنش کنترل کننده ی استخراج توریم (IV) از محیط نیتراتی به وسیله ی سیانکس ۲۷۲ به وسیله ی فرایند نفوذ کنترل می شود.



شکل ۱۱. رابطه بین میزان استخراج توریم و سرعت هم زن. [دما: ۲۵ درجه ی سلسیوس؛ غلظت سیانکس ۲۷۲ = ۰/۰۱ مول بر لیتر؛ غلظت اولیه ی توریم = ۰/۰۰۰۱ مول بر لیتر در نیتریک اسید ۱/۰ مول بر لیتر؛ زمان: ۵ دقیقه.]

پی نوشت ها

1. Thorex
2. Synergistic
3. Solvation
4. Distribution coefficient
5. Cation exchange



شکل ۱۲. منحنی تغییرات مقدارهای محاسبه شده ی $\log K_{obs}$ بر حسب عکس درجه حرارت.

۴. نتیجه گیری

سازوکار استخراج توریم با سیانکس ۲۷۲ در غلظت های مختلف نیتریک اسید (۰/۰۰۱، ۱ و ۸ مول بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس یافته ها، کمپلکس های قابل استخراج توریم در غلظت های پایین، متوسط و بالای نیتریک اسید به ترتیب، عبارت از $Th(OH)_2(NO_3)^+$ ، $Th(OH)_3(NO_3)$ و $Th(NO_3)_4$ هستند. علاوه بر این، مشاهده شد که سازوکار استخراج توریم در غلظت های بسیار پایین و بسیار بالای نیتریک اسید از نوع حلال پوشی است، در حالی که در محدوده ی غلظت های متوسط نیتریک اسید، از نوع تبادل کاتیونی است. تعداد مولکول



- [1] T.S. Anirudhan, S. Rijith, A.R. Tharun, Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 368 (2010) 13-22.
- [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] E.K. Hyde, The Radiochemistry of Thorium, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, California, (1960) 7-27.
- [7] F.L. Cathbert, Thorium production technology, National Lead Compony of Ohio, United State of Amearica, (1958) 104-120.
- [8] Fathi Habashi, Handbook of Extractive Hydrometallurgy, Vol. III, Newyork, (1997) 1660-1665.
- [9] K.H. Soldenhoff, Proceeding of the International Solvent Extraction Conferences (ISEC'96), March 19-23, Australia 1 (1996) 469.
- [10] V.C. Adya, N.C. Hon, T.R. Bangia, M.D. Sastry: ISAS National Symposium on Analytical Techniques for Safety and Sufficiency of National Resources/Products, Feb. 20-22, India (1997).
- [11] S.D. Dogmane, R.K. Single, D.D. Baajapi, National Symposium on Nuclear and Radiochemistry, Feb. 7-10, India (2001).
- [12] S.I. El-Dessouky, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, H.F. Aly, Liquid-liquid extraction of uranium, neodymium and chromium from thiocyanate medium by Cyanex 921, Arab. J. Nucl. Sci. Appl., 36(1) (2003) 17-26.
- [13] M.P. Jensen, A.H. Bond, Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302, *Radiochim. acta* 90 (2002) 205.
- [14] P.D. Clark, A. Cole, M.H. Fox, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC'93), Sep. 9-15, New York, England 1 (1993) 175.
- [15] P.S. Mansingh, V. Chakravortty, K.C. Dash, Solvent Extraction of Thorium(IV) by Cyanex 272/Cyanex 302/Cyanex 301/PC-88A and their Binary Mixtures with TBP/DOSO from aq. HNO₃ and H₂SO₄ Media, *Radiochim. Acta*, 73(3) (1996) 139.
- [16] M.L.P. Reddy, T.R. Ramamohan, S.K. Sahu, P. Thakur, V. Chakravortty, Mixed-ligand chelate extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with thenoyltrifluoroacetone and various imidazoles, *Radiochim. Acta*, 88 (2000) 405-410.
- [17] B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex 923: Their separations and recovery from monazite. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 251 (2002) 451-456.
- [18] N.E. El-Hefny, J.A. Daoud, Extraction and separation of thorium(IV) and praseodymium (III) with Cyanex 301 and Cyanex 302 from nitrate medium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261 (2004) 357-363.
- [19] M. Karve, C. Gaur, Liquid-liquid extraction of Th(IV) with Cyanex 302, Department of Chemistry, University of Mumbai, Vidyanagari, Mumbai 400 098, India, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270 (2) (2006) 461-464.
- [20] M. Eskandari Nasab, A. Sam, S. Alamdar Milani, Determination of optimum process conditions for solvent extraction of thorium using Taguchi method, *J Radioanal Nucl Chem* 287 (2011) 239-245.



- [21] S.A. Milani, M. Eskandari Nasab, Extractive Separation of Thorium, Uranium and Rare Earths from Nitrate Medium by Cyanex 272, *J. of Nuclear Sci. and Tech.* 63 (2013) 24-34.
- [22] S.A. Milani, B. Maraghe Mianji, A.A. Abhari, Successive Uranium and Thorium separation from leach liquor of ore deposit of 5th Anomaly of Saghand by solvent extraction, *J. of Nuclear Sci. and Tech.* 66 (2014) 33-46.
- [23] 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.
- [24] J. Bjerrum, Metal Amine Formation in Aqueous Solutions: Theory of the reversible step reactions, DISS, Copenhagen (1941).
- [25] C. Ekberg, Y. Albinsson, M.J. Comarmond, P.L. Brown, Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria, *J. Solution Chem.*, 29 (1) (2000) 63-86.
- [26] 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.
- [27] P.D. Blundy, The determination of chromium by a solvent-extraction method, *Analyst*, 83 (1958) 555-558.
- [28] P.R. Danesi, R. Chirizia, The kinetics of metal solvent extraction, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 10 (1980) 1-126.
- [29] P.R. Densi, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria (2008) 203-208.