



استخراج و انتقال توریم (IV) با غشای درون پلی مری حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید به عنوان حامل

حمیدرضا اعرابی^۱، سعید علمدار میلانی^{۲*}، حسین ابوالقاسمی^۱

۱. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

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

چکیده: استخراج و انتقال توریم (IV) از محلول‌های نیتراتی با استفاده از غشای درون پلی مری پلی وینیل کلرید/دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA/PVC) مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای اصلی سیستم (یعنی، pH فاز دهنده، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده، درصد D₂EHPA در غشا، غلظت اولیه‌ی توریم (IV) در فاز دهنده) بر روی فرایندهای استخراج و انتقال، به روش ناپیوسته بررسی شد. بیشترین مقدار ضریب انتقال توریم با استفاده از غشای تشکیل شده از ۴۵٪ وزنی D₂EHPA و ۵۵٪ وزنی پی‌وی‌سی، محلول ۱۱۲ میلی گرم بر لیتر توریم با pH ۱٫۸ به عنوان فاز دهنده، محلول ۳ مول بر لیتر سولفوریک اسید به عنوان فاز پذیرنده (محلول جریان‌ساز)، برابر با ۹۴٫۸۱٪ به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: استخراج و انتقال توریم (IV)، غشای درون پلی مری، D₂EHPA، پلی وینیل کلرید

Extraction and Transport of Thorium(IV) by Polymer Inclusion Membranes Incorporating Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid as the Carrier Extractant

H.R. Arabi¹, S.A. Milani^{2*}, H. Abolghasemi¹

1. Chemical Engineering Department, Tehran University, P.O.Box: 11365-4563, Tehran - Iran

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

Abstract: Extraction and transport of thorium (IV) from nitrate solutions was investigated using polymer inclusion membrane (PIM), based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D₂EHPA) and poly(vinyl chloride) (PVC). This study investigates the influence of the main system parameters (i.e., pH of donor phase, type and concentration of acid in acceptor phases, percentage of D₂EHPA in the membrane, initial Th(IV) concentration) on the extraction and transport process by means of batch method. The transport factor of Th(IV) as high as 94.81% were recorded using a membrane composed of 45% D₂EHPA, and 55% PVC (w/w) from a solution containing 112 mg L⁻¹ Th(IV) in 0.0158 mol L⁻¹ HNO₃ (pH 1.8) into a solution containing 3 mol L⁻¹ H₂SO₄.

Keywords: Extraction and Transport of Th(IV), Polymer Inclusion Membrane (PIM), D₂EHPA, PVC



۱. مقدمه

یکی از نگرانی‌های محیط زیست در عصر حاضر حضور کاتیون‌های فلزهای سنگین در آب‌های زیرزمینی، سطحی و پس آب صنایع مختلف است [۱]. ورود این کاتیون‌ها به محیط زیست اثرهای مخربی دارد [۲] و باید با استفاده از روش‌های متداول و مقرون به صرفه از پس آب‌ها حذف شوند. در میان فلزهای سنگین، فلزهای سنگین پرتوزا دارای اهمیتی دوچندان بوده و در کانون توجه پژوهش‌گران قرار دارند. فلزهایی مانند اورانیم، توریم، استرانسیم از این دسته‌اند. علاوه بر جنبه‌ی زیست‌محیطی، خلص‌سازی این فلزها برای استفاده در صنایع هسته‌ای نیز از جای‌گاه خاصی برخوردار است.

روش‌های متداول برای حذف فلزهای سنگین و پرتوزا شامل یکی و یا ترکیبی از روش‌های تبخیر، رسوب‌گذاری شیمیایی، جذب سطحی، تصفیه‌ی الکتروشیمیایی، تبادل یون، استخراج با حلال، اسمز معکوس، و فرایندهای غشایی هستند. هریک از این روش‌ها مزیت‌ها و عیب‌های خود را دارند و بسته به شرایط، هر یک از این روش‌ها و یا ترکیبی از آن‌ها انتخاب می‌شود [۳، ۴]. کاربرد فن‌آوری غشایی برای جداسازی هیدرومتالورژیکی و زیست‌محیطی فلزهای سنگین و به ویژه پرتوزا توجه زیادی را به دلیل‌های زیست‌محیطی و اقتصادی جلب کرده است. نمونه‌هایی از فرایندهای غشایی که در این زمینه‌ها به کار گرفته شده‌اند عبارت‌اند از غشاهای مایع توده‌ای^(۱)، غشاهای مایع امولسیون^(۲) و غشاهای مایع تقویت شده^(۳) [۵]. به تازگی، استفاده از فن‌آوری‌های غشای درون پلی مری^(۴) در جداسازی فلزهای سنگین مورد بررسی قرار گرفته است [۶-۱۲].

کوزلوسکی و همکاران [۱۳] کاربرد پلی مری آب‌گریز بتا-سیکلودکسترین^(۵) به عنوان حامل ماکروسیکلی در جداسازی یون‌های فلزی Cu(II) ، Ni(II) ، Co(II) و Zn(II) با استفاده از غشای درون پلی مری سلولز تری استات^(۶) (CTA) + اورتونیتروفنیل پنتیل اتر^(۷) را بررسی و گزارش نمودند که انتقال تسهیل یافته از طریق غشاهای مایع درون پلی مری روش مؤثری برای جداسازی و بازیابی یون‌های فلزی از پس آب‌های صنعتی و فاضل آب‌ها است. در مطالعه‌ی دیگری [۱۴] کوزلوسکی و همکاران، جداسازی رادیویوتوپ‌های کبالت-۶۰، سزیم-۱۳۷ و استرانسیم-۹۰ از طریق انتقال رقابتی آن‌ها با استفاده از غشای درون

پلی مری حاوی اسیدهای آلی فسفردار را مورد مطالعه و بررسی قرار داده، ضریب بازیابی Sr(II) و Cs(I) را، به ترتیب، برابر با ۲۱٪ و ۵۵٪ به دست آوردند در حالی که ضریب بازیابی کبالت ۸۶٪ بود. کالو و همکاران [۱۵] انتقال Zn(II) از طریق غشای درون پلی مری $\text{D}_2\text{EHPA/PVC}$ را بررسی و گزارش نمودند که غشای حاوی ۴۵ درصد D_2EHPA و ۵۵ درصد PVC می‌تواند Zn(II) را به صورت انتخابی از محلول آبی در حضور یون‌های Cd(II) ، Co(II) ، Cu(II) و Ni(II) انتقال دهد. ژانگ و همکاران [۱۶] از غشای درون پلی مری حاوی دی-ان اکتیل فتالات^(۸) به عنوان نرم‌ساز یا پلاستیک‌ساز^(۹) و D_2EHPA به عنوان حامل استفاده و گزارش نمودند که غشاهای تشکیل شده از ۴۰ درصد D_2EHPA ، ۱۰ درصد دی-ان اکتیل فتالات و ۵۰ درصد پی‌وی‌سی از بیش‌ترین نفوذ برای Zn(II) برخوردار بود. گراسیم و همکاران [۱۷] از غشای درون پلی مری حاوی ۲۵ تا ۵۰٪ حامل D_2EHPA برای استخراج و انتقال تسهیل یافته‌ی یون‌های Pb(II) استفاده و به این نتیجه دست یافتند که بازده استخراج با افزایش غلظت حامل افزایش می‌یابد. سن‌جان و همکاران [۸] از غشای درون پلی مری بر پایه‌ی پلی‌وینیل کلرید و حاوی حامل D_2EHPA برای جداسازی اورانیم از محلول‌های آبی استفاده کردند. کونزیک و همکاران [۹] با استفاده غشای مایع درون پلی مری شامل ۲۹ درصد پلی مری CTA، ۱۹ درصد حامل D_2EHPA و ۵۲ درصد نرم‌ساز Aliquat ۳۳۶ انتقال رقابتی Cr(III) و Cr(IV) از محلول‌های اسیدی را بررسی و گزارش نمودند که در pH ۱٫۰ حذف یون‌های Cr(IV) در مقایسه با Cr(III) کارایی بیش‌تری دارد، در حالی که در pH ۴٫۰، انتخاب‌پذیری عکس این مشاهده شد. شیرزاد و همکاران [۱۸] استخراج و انتقال Co(II) به وسیله‌ی غشای درون پلی مری حاوی حامل دی‌نونیل نفتالین سولفونیک اسید و نرم‌سازهای: دی اکتیل آدیپات، دی اکتیل فتالات، تری ایتیل فسفات و تری بوتیل فسفات را مورد بررسی قرار داده و دی اکتیل آدیپات را کاراترین نرم‌ساز معرفی نمودند. در این مطالعه، داده‌های سینتیکی با معادله‌ی درجه اول به خوبی برازش شد. گراسیم و همکاران [۱۰] غشای Aliquat ۳۳۶/PVC را برای جداسازی مؤثر یون‌های کروم به کار گرفتند. علی‌تور و همکاران [۱۱] انتقال یون‌های کروم از میان غشای درون پلی مری حاوی



این‌رو از نرم‌ساز مستقل استفاده نشد. نیتریک اسید، سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید از شرکت مرک تهیه شدند. از انحلال مقدار مناسب از $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (مرک) در آب مقطر محلول‌های مورد نیاز آزمایش انتقال تهیه شدند. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲.۲ ساخت غشا

ابتدا مقدار معینی از پلی‌مر پلی‌وینیل کلرید و حامل D₂EHPA هر کدام در یک بشر جداگانه در حدود ۳۰ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران حل و با استفاده از تکاننده‌ی فراآوایی^(۱۱) همگن شد. محتویات بشر حاوی حامل به بشر حاوی پلی‌مر اضافه و به مدت ۱ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا کاملاً همگن شود. محلول در یک ظرف پتری ریخته شده و به آن اجازه داده شد در دمای اتاق تبخیر شود. غشای درون‌پلی‌مری حاصل با پخش چند میلی‌لیتر آب بر روی آن کنده شده و متعاقباً برای آزمایش‌های استخراج و انتقال توریم (IV) مورد استفاده قرار گرفت.

۱.۲.۲ ریخت‌شناسی سطح PIM

ریخت‌شناسی^(۱۲) سطح‌های غشاهای تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل XL۳۰ ساخت شرکت فیلیپس انجام شد.

۳.۲ طراحی آزمایش

برای تعیین شرایط بهینه‌ی استخراج و انتقال توریم (IV) از طریق غشای مایع درون‌پلی‌مری D₂EHPA/PVC، از طرح تاگوجی L₁₆ برای بررسی ۵ متغیر شامل درصد حامل، pH اولیه‌ی فاز دهنده و غلظت توریم در آن، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده و هر کدام در ۴ سطح استفاده شد (جدول ۱). طرح تاگوجی در جدول ۲ و نتیجه‌های حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۳ داده شده است. در روش طراحی آزمایش از نسبت علامت به اغتشاش (S/N) برای تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده شد [۲۰]. برای بررسی درجه‌ی اهمیت و سهم پارامترهای مختلف در فرایند استخراج و انتقال توریم (IV)، از تحلیل واریانس به کمک نرم‌افزار کوالیتک-۴^(۱۳) استفاده شد.

حامل D₂EHPA را بررسی نمودند. در این مطالعه با افزایش غلظت حامل تا ۰/۴ مول بر لیتر میزان انتقال افزایش یافته است که به علت افزایش دسترس‌پذیری حامل و تشکیل کمپلکس یون فلزی-حامل بوده است. با افزایش بیش‌تر مقدار حامل، گران‌روی غشا افزایش و در نتیجه نفوذ کمپلکس فلز-حامل کاهش می‌یابد. کاویتا و همکاران [۱۲] انتقال یون مس از میان غشای درون پلی‌مری حاوی حامل D₂EHPA را بررسی و گزارش نمودند که با افزایش مقدار حامل تا ۰/۴۸ مول بر لیتر ضریب انتقال افزایش می‌یابد و بالاتر از آن گران‌روی غشا افزایش و در نتیجه ضریب انتقال کاهش می‌یابد.

مطالعه‌های انجام شده در زمینه‌ی استخراج توریم از محلول‌های آبی با استفاده از فن‌آوری غشای مایع درون‌پلی‌مری تا این تاریخ به تنها مورد جذب و انتقال یون‌های آکتینیدی در محیط نیتریک اسید با استفاده از غشای مایع درون‌پلی‌مری حاوی لیگاند سه‌دندانه‌ای دی‌گلیکول آمید^(۱۰) (T-DGA) [۱۹]، محدود می‌شود و در ارتباط با استفاده از لیگاند آلی فسفردار D₂EHPA به عنوان حامل PIM برای استخراج و انتقال توریم (IV) گزارشی وجود ندارد. بنابراین، این مقاله، استخراج و انتقال توریم از محیط نیتریک اسید به وسیله‌ی غشای درون‌پلی‌مری D₂EHPA/PVC را مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد. ضمناً اثرهای قدرت اسیدی فاز دهنده، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده، غلظت اولیه‌ی توریم (IV) در فاز دهنده، درصد حامل در غشا و زمان تماس فازها بر روی فرایند استخراج و انتقال توریم (IV) را با بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش تاگوجی مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌دهد و از آن‌جا شرایط بهینه برای استخراج و انتقال توریم (IV) را معرفی می‌کند.

۲. مواد و روش پژوهش

۱.۲ مواد

از پلی‌وینیل کلرید و دی (۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) تهیه شده از شرکت فلوکا به عنوان، به ترتیب، پلی‌مر و حامل در ساخت غشا استفاده شد. برای حل کردن پلی‌وینیل کلرید، حلال تتراهیدروفوران (فلوکا) مورد استفاده قرار گرفت. چون حامل D₂EHPA دارای خاصیت نرم‌سازی نیز است، از



جدول ۱. پارامترها و سطح‌های انتخاب شده

پارامتر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
درصد حامل	۴۰	۴۵	۵۰	۵۵
غلظت اولیه‌ی توریم (IV) (میلی گرم بر لیتر)	۵۶	۱۱۲	۱۶۸	۲۲۴
pH اولیه‌ی فاز دهنده	۱٫۸	۲٫۸	۳٫۸	۴٫۸
نوع اسید فاز پذیرنده	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	-
قدرت اسیدی فاز پذیرنده (معادل مول بر لیتر)	۳	۲	۱	۰٫۱

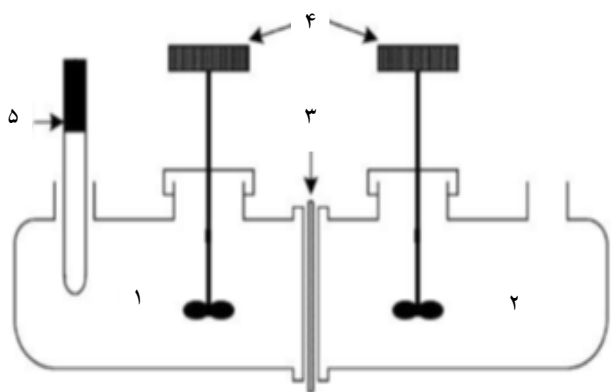
جدول ۲. طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی

شماره‌ی آزمایش	غلظت توریم (IV) در فاز دهنده (میلی گرم بر لیتر)	pH فاز دهنده	نوع اسید در فاز پذیرنده	قدرت اسیدی فاز پذیرنده (معادل مول بر لیتر)	مقدار حامل (%)
۱	۵۶	۱٫۸	HCl	۰٫۱	۵۵
۲	۱۱۲	۲٫۸	H ₂ SO ₄	۱	۵۵
۳	۱۶۸	۳٫۸	HNO ₃	۲	۵۵
۴	۲۲۴	۴٫۸	HCl	۳	۵۵
۵	۵۶	۳٫۸	HCl	۱	۵۰
۶	۱۱۲	۴٫۸	HNO ₃	۰٫۱	۵۰
۷	۱۶۸	۱٫۸	H ₂ SO ₄	۳	۵۰
۸	۲۲۴	۲٫۸	HCl	۲	۵۰
۹	۵۶	۴٫۸	H ₂ SO ₄	۲	۴۵
۱۰	۱۱۲	۳٫۸	HCl	۳	۴۵
۱۱	۱۶۸	۲٫۸	HCl	۰٫۱	۴۵
۱۲	۲۲۴	۱٫۸	HNO ₃	۱	۴۵
۱۳	۵۶	۲٫۸	HNO ₃	۳	۴۰
۱۴	۱۱۲	۱٫۸	HCl	۲	۴۰
۱۵	۱۶۸	۴٫۸	HCl	۱	۴۰
۱۶	۲۲۴	۳٫۸	H ₂ SO ₄	۰٫۱	۴۰

جدول ۳. نتیجه‌های آزمایش‌های بهینه‌سازی

شماره‌ی آزمایش	استخراج (%)	انتقال (%)	غلظت توریم (IV) در فاز دهنده (میلی گرم بر لیتر)	غلظت توریم (IV) در فاز پذیرنده (میلی گرم بر لیتر)
۱	۱۳٫۳۲	۱٫۴۶	۴۸٫۵۴	۰٫۸۲
۲	۲۲٫۶	۱۷٫۱	۸۶٫۶۹	۱۶٫۹۱
۳	۱۲٫۳۴	۰٫۸۶	۱۴۷٫۲۶	۱٫۴۵
۴	۱۳٫۲۹	۱٫۷	۱۹۴٫۲۲	۳٫۸۴
۵	۳۵٫۱۴	۵٫۵۸	۳۶٫۳۲	۳٫۱۳
۶	۱۳٫۱۰	۰٫۳۶	۹۷٫۳۲	۰٫۴۰۲
۷	۳۱٫۶۰	۲۲	۱۱۴٫۹۲	۳۶٫۹۶
۸	۱۱٫۲۱	۰٫۲۴	۱۹۸٫۸۸	۰٫۵۵
۹	۲۹٫۹۰	۱۸٫۴۷	۳۹٫۲۵	۱۰٫۳۴
۱۰	۲۹٫۴۰	۱۹٫۷۵	۷۹٫۰۸	۲۲٫۱۲
۱۱	۳٫۴۰	۰٫۸۱	۱۶۲٫۲۸	۱٫۳۶
۱۲	۳٫۹۳	۰٫۴۹	۲۱۵٫۲	۱٫۱۱
۱۳	۲۸٫۱۰	۰٫۸۴	۴۰٫۲۶	۰٫۴۷
۱۴	۱۴٫۸۲	۱۳٫۰۵	۹۵٫۴	۱۴٫۶۲
۱۵	۱۷٫۵۶	۲٫۶۳	۱۳۸٫۵	۴٫۴۳
۱۶	۱۰٫۷۹	۸٫۳۱	۱۹۹٫۸۳	۱۸٫۶۳

۴.۲ آزمایش‌های انتقال



شکل ۱. سیستم غیرگردشی برای استخراج و انتقال توریم (IV).
 ۱: فاز دهنده؛ ۲: فاز پذیرنده؛ ۳: غشا؛ ۴: هم‌زن مکانیکی؛ ۵: دماسنج.

۳. یافته‌ها و تحلیل داده‌ها

۱.۳ ریخت‌شناسی سطح PIM

یکی از جنبه‌های مهم غشاهای درون پلی‌مری، ریزساختار مواد غشا است که توزیع حامل در بافت پلی‌مری و در نهایت کارایی انتقال را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از این‌رو، تلاش‌های پژوهشی قابل‌توجهی به روشن‌تر شدن این موضوع اختصاص داده شده است. گرچه انواع مختلف تکنیک‌های مشخصه‌یابی در این مطالعه‌ها به کار گرفته شده است، میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) غالباً بیش‌تر از همه استفاده شده‌اند [۲۱].

تصویرهای SEM سطح‌های PIM‌های با غلظت‌های مختلف حامل در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌سان که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با کم‌تر از ۳٪ حامل، همانند مورد غشای PVC خالص، سطح غشا صاف و چگال است. در حالی که وقتی غلظت D_pEHPA بیش از ۵۵٪ است، سطح ناهموار است. در صورت افزایش پیوسته‌ی غلظت حامل به بیش از ۵۵٪، سطح PIM دارای یک منطقه‌ی بزرگ از بالارفتگی‌ها و فرورفتگی‌های به‌طور مساوی توزیع شده است، که نه تنها جای‌گاه‌های مناسبی را برای ذخیره‌سازی حامل فراهم می‌کند، بلکه هم‌چنین سطح ویژه‌ی PIM را به‌طور مؤثر افزایش داده، کانالی برای انتقال کمپلکس حامل- یون فلزی در غشا ایجاد می‌کند [۲۲].

آزمایش‌های انتقال با استفاده از سلول نفوذ (شکل ۱) تفکیک شده به وسیله‌ی غشا به دو محفظه‌ی دهنده (خوراک) و پذیرنده (عریان‌ساز^(۱۴)) در دمای محیط انجام شد. مساحت سطح مؤثر غشا ۴/۹ سانتی‌متر مربع بود. یکی از محفظه‌ها (فاز دهنده) با ۸۰ میلی‌لیتر محلول نیتریک اسید محتوی مقدار معینی (۵۶ تا ۲۲۴ میلی‌گرم بر لیتر) توریم (IV)، با pH معین (۱/۸ تا ۴/۸) و دیگری (فاز پذیرنده) با ۸۰ میلی‌لیتر محلول سولفوریک اسید با قدرت اسیدی متفاوت از فاز مبدا (معادل ۰/۱ تا ۳ مول بر لیتر) پر شد. آزمایش‌ها در دمای محیط، با درصدهای وزنی معین حامل [۴۰ تا ۵۵٪(w/w)] انجام و فازهای مبدا و مقصد با استفاده از هم‌زن‌های مکانیکی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شدند.

مقدار توریم (IV) در فاز مبدا و مقصد در فاصله‌های زمانی مختلف با استفاده از طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد. درصد انتقال به فاز پذیرنده مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند انتقال از طریق غشای مایع درون‌پلی‌مری است که به صورت درصد نسبت غلظت فلز در فاز پذیرنده به غلظت اولیه‌ی آن در فاز دهنده تعریف شد

$$\text{Transport \%} = \frac{C_{a,t} V_a}{C_{d,in} V_d} \times 100 \quad (1)$$

که در آن $C_{d,in}$ و $C_{a,t}$ ، به ترتیب، غلظت یون توریم (IV) در هر لحظه‌ی t در فاز پذیرنده و غلظت اولیه‌ی یون توریم (IV) در فاز دهنده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V_d و V_a ، حجم فازهای به ترتیب، پذیرنده و دهنده بر حسب لیتر است.

در مواردی (مانند مورد مقاله‌ی حاضر) که V_d و V_a برابر باشد، رابطه‌ی ۱ به‌قرار زیر ساده می‌شود

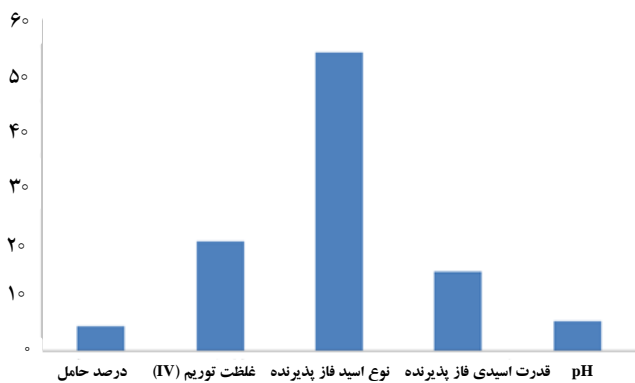
$$\text{Transport \%} = \frac{C_{a,t}}{C_{d,in}} \times 100 \quad (2)$$

با هدف بالا بردن دقت کار، تمامی آزمایش‌ها حداقل دو بار تکرار و میانگین داده‌ها گزارش، و مشخص شد که انحراف معیار نسبی داده‌ها کم‌تر از ۵٪ است.



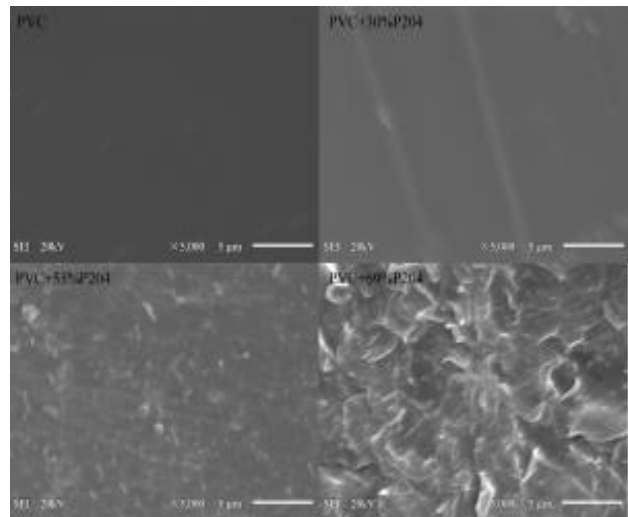
جدول ۴. تحلیل واریانس (ANOVA) برای استخراج و انتقال توریم (IV)

درجه‌ی	نسبت	مجموع	درجه‌ی	عامل‌ها	درجه‌ی
اهمیت	واریانس	مربع‌ها	آزادی		
(P)	(F)	(V)	(S)	(DF)	
۵۴,۰۷۹	۲۴۷,۵۷۵	۲۶۷,۵۰۲	۵۳۵,۰۰۵	۲	۱ نوع اسید فاز پذیرنده
۱۹,۹۲۷	۶۱,۵۷۳	۶۶,۵۲۸	۱۹۹,۵۸۶	۳	۲ غلظت توریم در فاز دهنده
۱۴,۴۳۵	۴۴,۸۸	۴۸,۴۹۲	۱۴۵,۴۷۷	۳	۳ قدرت اسیدی فاز پذیرنده
۴,۴۷۷	۱۴,۶۱۱	۱۵,۷۸۷	۴۷,۳۶۱	۳	۴ درصد حامل در غشا
۵,۴۳۵	۱۷,۵۲۱	۱۸,۹۳۱	۵۶,۷۹۳	۳	۵ pH محلول خوراک
۱,۶۴۷	-	۱,۰۸	۱,۰۸	۱	خطا



شکل ۳. درجه‌ی اهمیت عامل‌های مختلف در فرایند استخراج و انتقال توریم (IV).

در روش طراحی آزمایش تاگوجی از نسبت هشدار به اغتشاش (S/N) برای تعیین میزان انحراف خصوصیت کیفی مورد نظر از مقدار مطلوب و هم‌چنین تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده می‌شود. شکل ۴ مقدار میانگین نسبت هشدار به اغتشاش را برای مقدارهای مختلف درصد انتقال توریم نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود ترکیب بهینه‌ی پارامترهای استخراج و انتقال توریم، شامل استخراج توریم از محیط نیتریک اسید محتوی ۱۱۲ میلی‌گرم بر لیتر توریم و با pH ۱,۸ با استفاده از غشای تشکیل شده از ۴۵٪ وزنی D₂EHPA و ۵۵٪ درصد وزنی پلی‌وینیل کلراید، و انتقال آن به محیط سولفوریک اسید ۳ مولار است (جدول ۵). تحت این شرایط بهینه، میزان بازیابی توریم (IV) در فاز پذیرنده براساس طراحی آزمایش در مدت زمان ۶ ساعت برابر ۲۶٪ پیش‌بینی شده بود. با توجه به این که هیچ ترکیب آزمایشی حاوی تمامی عامل‌ها و سطح‌های بهینه‌ی انتخاب شده نبود، یک آزمایش تأییدی با این عامل‌ها و سطح‌های بهینه انجام شد. این آزمایش برای بازیابی توریم (IV) در فاز پذیرنده مقدار ۲۵٪ را به دست داد که با نتیجه‌ی طراحی هم‌سویی دارد.

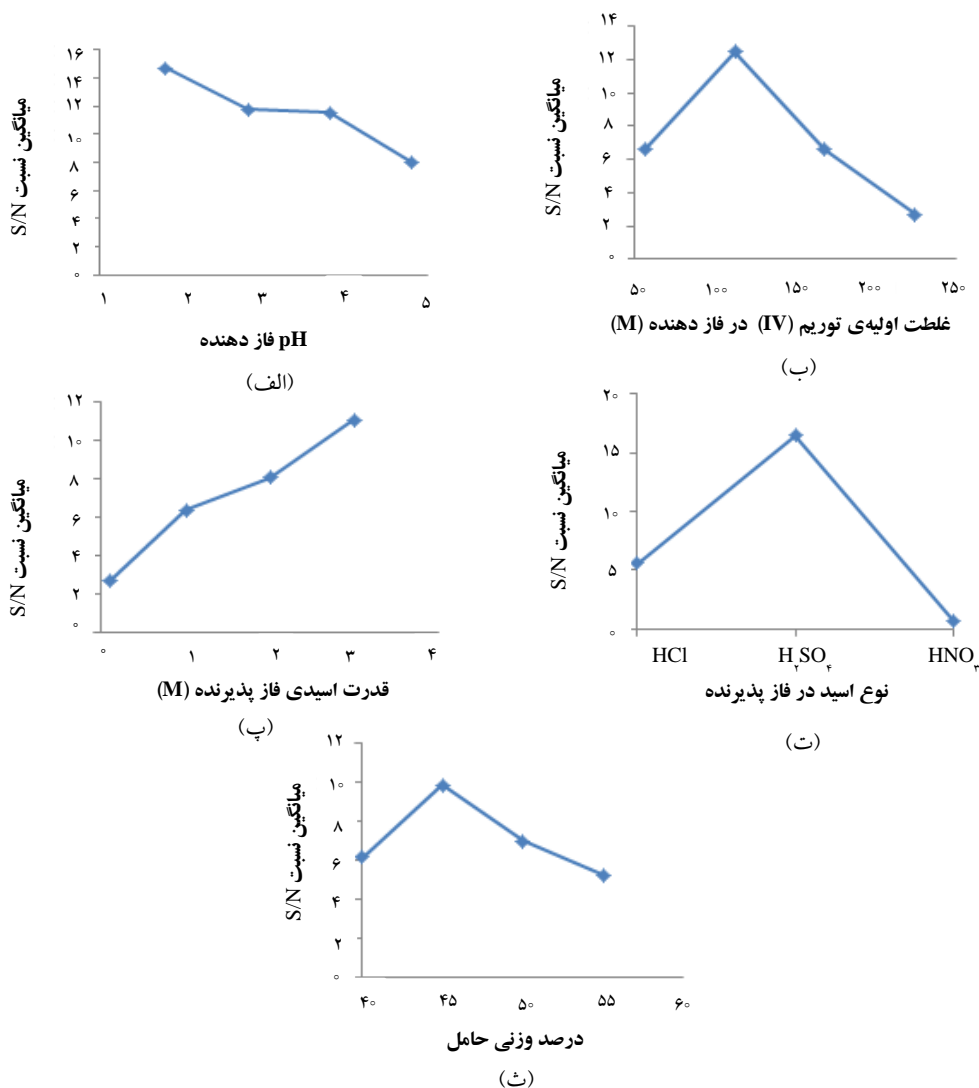


شکل ۲. تصاویر SEM سطح‌های PIM با مقدارهای مختلف حامل D₂EHPA. بالای- چپ، PVC خالص؛ بالای- راست، ۳٪؛ پایین- چپ، ۵۵٪؛ پایین- راست، ۶٪.

۲.۳ شرایط بهینه‌ی استخراج و انتقال توریم (IV)

برای تعیین شرایط بهینه‌ی استخراج و انتقال توریم (IV) از طریق غشای مایع درون پلی مری، مطابق طرح تاگوجی (جدول ۲)، تعداد ۱۶ آزمایش انجام شد. آزمایش‌های بهینه‌سازی در مدت زمان ۶ ساعت انجام شدند. غلظت توریم (IV) در فازهای دهنده و پذیرنده پس از گذشت زمان ۶ ساعت و درصد استخراج از فاز دهنده و درصد انتقال به فاز پذیرنده در جدول ۳ درج شده‌اند.

سپس برای نتیجه‌گیری علمی و مطمئن، داده‌های آزمایش‌ها مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. برای بررسی درجه‌ی اهمیت و سهم پارامترهای مختلف در فرایند انتقال توریم، تحلیل واریانس انجام شد. جدول ۴ نتیجه‌های حاصل از تحلیل واریانس داده‌های این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. هم‌چنین درجه‌ی اهمیت عامل‌های مختلف در فرایند استخراج و انتقال توریم (IV) به صورت جداگانه در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که از جدول ۴ و شکل ۳ مشاهده می‌شود، بر اساس مقدار F، متغیرهای نوع اسید در فاز پذیرنده، غلظت اولیه‌ی توریم (IV)، قدرت اسیدی فاز پذیرنده، pH محلول خوراک و درصد حامل، به ترتیب، مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر فرایند استخراج و انتقال توریم (IV) هستند.



شکل ۴. نمودار S/N برای درصد انتقال توریم.

جدول ۵. شرایط بهینه برای استخراج و انتقال توریم (IV)

pH فاز دهنده	نوع اسید در فاز پذیرنده	غلظت اسید در فاز پذیرنده (مول بر لیتر)	غلظت توریم در فاز دهنده (میلی گرم بر لیتر)	درصد وزنی حامل
۱٫۸	H ₂ SO ₄	۳	۱۱۲	۴۵

از غشا، برای سولفوریک اسید افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. شکل ۴ ب نشان می‌دهد که انتقال توریم با افزایش غلظت اولیه‌ی توریم (IV) در فاز دهنده به تدریج افزایش می‌یابد و با افزایش بیش‌تر آن، کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه‌ی توریم (IV) نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز دهنده و غشا زیاد شده و در نتیجه مقدار انتقال افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های اولیه‌ی خیلی بالاتر توریم (IV)، ظرفیت ناکافی حامل، از مهم‌ترین دلایل کاهش میزان انتقال آن است [۲۴].

نکته‌ی قابل توجه در شکل ۳ این است که نوع اسید فاز پذیرنده بیش‌ترین تأثیر را بر روی فرایند انتقال توریم دارد. همان‌طور که شکل ۴ ت نیز نشان می‌دهد میزان انتقال توریم (IV) وقتی که فاز مقصد یک محیط سولفاتی است به میزان قابل ملاحظه‌ای بیش‌تر از محیط‌های نیتراتی و کلریدی است. زیروسکی و همکاران [۲۳] ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های توریم با آنیون‌های مختلف را به‌دست آوردند (جدول ۶). همان‌طور که در جدول ۶ دیده می‌شود، قدرت کمپلکس‌دهندگی توریم با آنیون‌های سولفات بیش‌تر از آنیون‌های نیترات و کلرید است. از این رو بازیابی توریم



جدول ۶. ثابت‌های تعادل تشکیل کمپلکس‌های توریم [۲۳]

آنیون	کمپلکس تشکیل شده	قدرت یونی محلول	ثابت تعادل تشکیل کمپلکس
NO ₃ ⁻	Th(NO ₃) ₇ ³⁺	۵/۹۷	۲,۸۳
	Th(NO ₃) _۶ ^{۲+}		۱,۴۱
	ThCl _۶ ^{۲+}		۱,۳
Cl ⁻	ThCl _۶ ^{۲+}	۵	۰,۱۲۵
	ThCl _۵ ⁺		۰,۰۳۷
	ThCl _۴		۰,۰۱۴
	ThSO _۴ ^{۲+}		۱۵۹
SO _۴ ^{۲-}	Th(HSO _۴) _۶	۲	۲۸۵۰

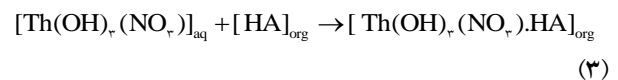
سیانکس ۳۰۱ و سیانکس ۳۰۲ در کمپلکس به شکل جزئی حلال پوشی شده را تأیید نمودند [۲۸].

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار حامل در غشا تا ۴۵ درصد وزنی، استخراج توریم (IV) در فاز دهنده و در نتیجه انتقال آن به فاز پذیرنده افزایش و در درصدهای وزنی بالاتر حامل، کاهش می‌یابد. مقدار حامل باید به حد آستانه‌ی نفوذ برسد تا امکان انتقال یون‌ها فراهم شود و میزان دسترسی کاتیون‌ها به حامل در سطح مطلوب باشد [۲۹]. با افزایش مقدار حامل در غشا، تعداد جای‌گاه‌های فعال در سطح غشا افزایش می‌یابد و این امر انتقال یون‌های توریم (IV) را تسهیل و میزان استخراج و انتقال را افزایش می‌دهد [۳۰، ۳۱]. افزایش مقدار حامل در ورای ۴۵ درصد وزنی، باعث افزایش گران‌روی و سخت‌تر شدن نفوذ کاتیون در داخل غشا می‌شود و در نتیجه انتقال یون‌های توریم (IV) کاهش می‌یابد [۱۱، ۳۲]. وقتی مقدار حامل از مقدار معینی بیش‌تر شود، اثر دمای گذار شیشه‌ای غالب شده و باعث کاهش میزان انتقال کاتیون می‌شود [۳۳].

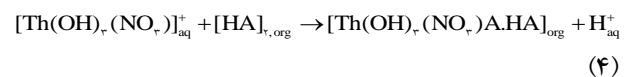
۳.۳ سینتیک انتقال توریم (IV)

تغییرات زمانی غلظت توریم در فازهای دهنده، و پذیرنده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، فرایند انتقال توریم (IV) در دقایق آغازین، شیب تندی دارد و بعد از آن با شیب ملایم ادامه پیدا می‌کند. پس از گذشت ۴۹ ساعت میزان بازیابی یون‌های توریم (IV) در فاز مقصد به ۹۱/۵۶ درصد می‌رسد و بعد از آن تا زمان ۷۲ ساعت با اندکی تغییر به ۹۴/۸۱ درصد افزایش می‌یابد.

در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود که با افزایش pH (کاهش غلظت اسید در فاز دهنده) درصد انتقال توریم کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل رسوب یون‌های توریم (IV) در pH‌های بالاتر است [۲۵]. استخراج توریم (IV) در غلظت‌های خیلی پایین نیتریک اسید از یک سازوکار حلال پوشی پیروی می‌کند [۲۶]، که در آن واکنش تعادلی می‌تواند چنین نوشته شود



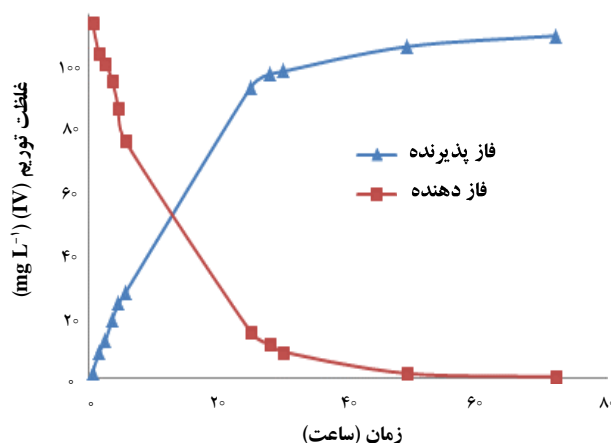
اما در قدرت‌های اسیدی متوسط (۰/۵ تا ۱ مول بر لیتر نیتریک اسید)، سازوکار استخراج توریم (IV) از نوع تبادل کاتیونی است [۲۶]. علاوه بر این، D_۲EHPA در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک به صورت دی‌مر است [۲۷]. بنابراین، واکنش استخراج توریم (IV) در قدرت‌های اسیدی متوسط این است



از معادله‌ی ۴ نتیجه می‌شود که حتی در محدوده‌ی تبادل کاتیون، استخراج‌کننده‌ی HA کمپلکس‌های توریم را حلال پوشی می‌کند. این، به معنی آن است که قدرت بازی اکسیژن D_۲EHPA در مقایسه با اکسیژن مولکول آب بیش‌تر است. بنابراین، D_۲EHPA می‌تواند جای‌گزین آب کوئوردیناسیون کمپلکس توریم (IV) شود. الهفنی و داوود در استخراج توریم، حضور

مرجع‌ها

- [1] M. Fujita, Y. Ide, D. Sato, P.S. Kench, Y. Kuwahara, H. Yokoki, Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu, *Chemosphere.*, 95 (2014) 628-634.
- [2] 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 equi-librium studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 368 (2010)13-22.
- [3] S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2243-2257.
- [4] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 (2007) 434-441.
- [5] A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, 364 (2010) 354-361.
- [6] S. Kolev, Y. Baba, R. Cattrall, T. Tasaki, N. Pereira, J. Perera, G. Stevens, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier., *Talanta*, 78, 3 (2009) 795-799.
- [7] C.V. Gherasim, G. Bourceanu, D. Timpu, Experimental and modeling studies of lead (II) sorption onto a polyvinyl-chloride inclusion membrane, *Chem. Eng. Journal*, 172 (2011) 817-827.
- [8] A. St John, R. Cattrall, S. Kolev, Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Journal of Membrane Science*, 409-410 (2012) 242-250.



شکل ۵. سینتیک انتقال توریم (IV). [دما: ۲۵ درجه‌ی سلسیوس؛ مقدار حامل در غشا ۴۵ درصد وزنی، غلظت اولیه‌ی توریم در فاز دهنده (محیط نیتریک اسید با pH ۱٫۸) ۱۱۲ میلی‌گرم بر لیتر؛ فاز پذیرنده سولفوریک اسید ۳ مولار]

۴. نتیجه‌گیری

استخراج و انتقال توریم (IV) از محیط نیتریک اسید به وسیله‌ی غشای درون‌پلی‌مری D₂EHPA/PVC مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثرهای pH فاز دهنده، نوع و غلظت اسید در فاز پذیرنده، غلظت محلول توریم (IV) در فاز دهنده، درصد حامل در غشا و زمان تماس فازها بر روی فرایند استخراج و انتقال توریم (IV) با بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش‌ها (تاگوچی)، ترکیب بهینه‌ی پارامترهای استخراج و انتقال توریم (IV)، را شامل استخراج توریم در محیط نیتریک اسید با pH ۱٫۸ و حاوی ۱۱۲ میلی‌گرم بر لیتر توریم، به وسیله‌ی غشای درون‌پلی‌مری حاوی ۴۵٪ وزنی D₂EHPA و ۵۵٪ وزنی PVC به داخل محیط سولفوریک اسید ۳ مولار به دست داد.

پی‌نوشت‌ها

1. Bulk Liquid Membrane (BLM)
2. Emulsion Liquid Membrane (ELM)
3. Supported Liquid Membrane (SLM)
4. Polymer Inclusion Membrane(PIM)
5. β -cyclodextrin (β -CD)
6. Cellulose Triacetate
7. O-NitroPhenyl Pentyl Ether (ONPPE)
8. Di-n-Octyl Phthalate (DOP)
9. Plasticizer
10. C-pivot Tripodal DiglycolAmide (T-DGA)
11. Ultrasonic Shaker
12. Morphology
13. Qualitek-4
14. Stripper



- [9] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, Removal Of Chromium(III) From Acidic Aqueous Solution By Polymer Inclusion Membranes With D₂EHPA And Aliquat 336. *Desalination*, 263(1-3) (2010) 211-216.
- [10] C.V. Gherasim, G. Bourceanu, R.I. Olariu, C. Arsene, A Novel Polymer Inclusion Membrane Applied In Chromium (VI) Separation From Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials* 197 (2011) 244-253.
- [11] Ali Tor, Gulsin Arslan, Harun Muslu, Ahmet Celiktas, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz, Facilitated Transport Of Cr(III) Through Polymer Inclusion Membrane With Di(2-Ethylhexyl)phosphoric Acid (DEHPA), *Journal of Membrane Science* 329 (1-2) (2009) 169-174.
- [12] N. Kavitha, K. Palanivelu, Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from E-waste, *Journal of membrane science*, 415-416 (2012) 663-669.
- [13] C.A. Kozłowski, T. Girek, W. Walkowiak, J. J. Kozio, Application of hydrophobic β -cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes, *Separation and Purification Technology*, 46 (2005) 136-144.
- [14] C.A. Kozłowski, J. Kozłowska, W. Pellowski, W. Walkowiak, Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids, *Desalination*, 198 (2006) 141-148.
- [15] S. Kolev, Y. Baba, R. Cattrall, T. Tasaki, N. Pereira, J. Perera, G. Stevens, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D₂EHPA) as the carrier, *Talanta*, 78, 3 (2009) 795-799.
- [16] L. Zhang, R. Cattrall, S. Kolev, The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc, *Talanta*, 84, 5 (2011) 1278-1283.
- [17] C.V. Gherasim, G. Bourceanu, D. Timpu, Experimental and modeling studies of lead (II) sorption onto a polyvinyl-chloride inclusion membrane, *Chem. Eng. Journal*, 172 (2011) 817-827.
- [18] M. Shirzad, S.A. Milani, H. Abolghasemi, Recovery and Transport of Cobalt(II) by a Polymer Inclusion Membrane Based on Dinonylnaphtalenesulfonic Acid, *Journal of Separation Science and Engineering*, 6, 1 (2014) 57-65.
- [19] B. Mahanty, P. K. Mohapatra, D. R. Raut, D. K. Das, P. G. Behere, M. Afzal, W. Verboom, Polymer Inclusion Membrane Containing a Tripodal Diglycolamide Ligand: Actinide Ion Uptake and Transport Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 7 (2016) 2202-2209.
- [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] Y. Yildiz, A. Manzak, B. Aydın, O. Tutkun, preparation and application of polymer inclusion membranes (PIMs) including Aamine 336 for extraction of metals from an aqueous solution, *Materiali in tehnologije / Materials and technology*, 48, 5 (2014) 791-796.
- [22] M. Xiaorong, W. Conghui, Z. Pan, X. Xiaoqiang, W. Lei, Transport and selectivity of indium through polymer inclusion membrane in hydrochloric acid medium, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(6) (2017).
- [23] E.L. Zebroski, H.W. Alter, F.K. Heumann; Thorium Complexes with Chloride, Fluoride, Nitrate, Phosphate and Sulfate; *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5646-5650.
- [24] B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 252 (2002) 451-456.
- [25] L. Cromières, V. Moulin, B. Fourest, R. Guillaumont, E. Giffaut, Sorption of Thorium onto Hematite Colloids, *Radiochim. Acta.*, 82 (1998) 249-256.
- [26] S.A. Milani, M. Eskandari Nasab, Thermodynamics and mechanism of Th(IV) extraction from nitrate medium with cyanex 272 in kerosene, *J. of Nuclear Sci. and Tech.*, 74 (2016) 51-62.



- [27] R.K. Biswas, H.P. Singha, Solvent extraction of Cu(II) by purified Cyanex 272, *Indian chem. Technol.* (2007) 269-275.
- [28] 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.
- [29] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Facilitated Cd(II) Transport Across CTA Polymer Inclusion Membrane Using Anion (Aliquat 336) And Cation (D₂EHPA) Metal Carriers, *Journal of Membrane Science*, 310, 1-2 (2008) 438-445.
- [30] C. Kozłowski, W. Walkowiak, W. Pelloński, Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes. *Desalination*, 242, 1-3 (2009) 29-37.
- [31] J. A. Riggs, B. D. Smith, Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2765-2766.
- [32] S. Kislik, *Liquid Membranes*. Amsterdam: Elsevier, Print.melson, nathan. Sorption Of Thorium Onto Subsurface Geomedia. (2011): n. pag. Print.
- [33] E.R.S. Miguel, M. Monroy-Barreto, J.S. Aguilar, A.L. Ocampo, J. Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *J. of Mem. Sci.*, 379 (2011) 416-425.