

سازوکار انتقال یون‌های توریم (IV) از طریق غشای درون‌گیره در پلیمر دارای دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید به‌عنوان حامل

سعید علمدار میلانی⁺*

پژوهشکده مواد و چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران- ایران.

حمیدرضا اعرابی

دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران- ایران.

چکیده: این مطالعه، تحلیلی از سازوکار انتقال یون‌های توریم (IV) در یک غشای درون‌گیره در پلیمر (PIM) ارائه می‌دهد. یک PIM دارای پلی وینیل کلراید (PVC) به عنوان پلیمر پایه، و دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA) به عنوان حامل مورد استفاده قرار گرفت. اول از همه، تاثیر غلظت حامل به عنوان یک پارامتر مهم در فرایند انتقال مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین پارامترهای فاز آبی شامل غلظت اولیه‌ی توریم (IV) و pH فاز خوراک، غلظت اسید در فاز عریان‌ساز بررسی شد. صرف‌نظر از غلظت اولیه‌ی توریم (IV)، برای شرایط آزمایش، ۴۵ درصد وزنی D₂EHPA به عنوان مقدار بهینه‌ی غلظت حامل، بیش‌ترین اثرات را بر روی فرایند انتقال نشان داد. مطالعات سینتیک و سازوکار انتقال یون‌های توریم (IV) نشان داد که انتقال یون‌های توریم (IV) در PIM با معادله‌ی سینتیک درجه‌ی اول سازگار بوده و سازوکار «جهش»، سازوکار غالب در انتقال توریم (IV) در سامانه مورد مطالعه است.

واژگان کلیدی: غشای درون‌گیره در پلیمر (PIM)، انتقال توریم (IV)، سازوکار «جهش»، D₂EHPA، سینتیک.

KEYWORDS: Polymer Inclusion Membrane (PIM), Thorium (IV) transport, Jumping mechanism, D₂EHPA, Kinetics.

مقدمه

توریم که از طریق بمباران نوترونی به اورانیوم-۲۳۳ تبدیل می‌شود، یک سوخت بارور برای رآکتورهای هسته‌ای و به ویژه برای رآکتورهای دما- بالا محسوب می‌شود [۴]. از جمله‌ی سایر کاربردهای توریم می‌توان به ساخت توری‌های گازی چراغ‌ها، لوله‌های الکترونی، جوش کاری و ذوب، سرامیک‌ها و بوته‌های ذوب اشاره کرد [۵،۶]. ماهیت این عنصر سمی است و اگر در مقادیر حتی کم وارد زنجیره‌ی غذایی شود باعث بروز اثرات جدی و مشکلات سلامتی می‌شود [۷،۸].

توریم یکی از عناصر گروه آکتینیدها است که در پوسته‌ی زمین با مقدار میانگین نسبتاً بالا وجود دارد و می‌تواند در محل‌های فراوری اورانیوم و خاکی‌های نادر به وفور وجود داشته باشد [۱]. کانی اصلی توریم، مونازیت است که یک ماده‌ی معدنی فسفاتی پیچیده‌ی دارای فسفات‌های توریم و خاکی‌های نادر (حدود ۹ درصد ThO_۲، ۶۰ درصد اکسیدهای خاکی‌های نادر، ۴ درصد UO_۲ و ۲۷ درصد P_۲O_۵) است. توریم یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده محسوب می‌شود [۳،۲].

+E-mail: amilani.saeed@gmail.com

* عهده‌دار مکاتبات

با استفاده از D_۲EHPA در کروزن به عنوان استخراج کننده در طیف گسترده‌ای از قدرت‌های اسیدی فاز آبی به عنوان تابعی از زمان تماس فازها، غلظت یون فلزی، غلظت یون هیدروژن و غلظت D_۲EHPA در فاز آلی و دما مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰، ۱۳، ۱۲]. D_۲EHPA یک لیگاند دو دندانه‌ای است که توانایی بالایی را در حذف کاتیون‌های فلزهای سنگین از محیط‌های آبی از خود نشان می‌دهد [۲۱، ۲۲].

مشخص شده است که مطلوب‌ترین شرایط استخراج حلالی توریم و اورانیم، از محلول‌های نیترات به دست می‌آید به طوری که با افزودن بر غلظت نیتریک اسید، ضرایب توزیع اورانیم و توریم افزایش و ضرایب توزیع حاکی‌های نادر کاهش می‌یابند [۲۳]. مطالعه‌ی زیروسکی^(۸) و همکاران [۲۴] نشان داد که یون فلزی توریم با آنیون‌های سولفات، کمپلکس‌های بسیار قوی (تر از آنیون‌های نیترات و کلرید) تشکیل می‌دهد و از همین موضوع در فرایند استخراج معکوس (عریان‌سازی) توریم از فاز آلی باردار استفاده و از میان اسیدهای معدنی هیدروکلریک، نیتریک و سولفوریک که معمول‌ترین اسیدها از نظر مصرف هستند، سولفوریک اسید به‌عنوان عریان‌ساز برای استخراج معکوس (بازیابی) توریم از فاز آلی باردار به کار گرفته می‌شود.

انتقال انتخابی از طریق غشا، زمانی می‌تواند انجام شود که حامل در PIM به درستی انتخاب شده باشد. در مورد انتقال در PIM، حامل (P) دارای نقش اصلی در کمپلکس‌سازی با ماده‌ی انتقال‌یابنده (S) و انتقال متعاقب ترکیب (PS) از میان غشا، از طریق انتقال جرم نفوذی^(۹) یا توسط یک سازوکار جهش از جای‌گاه ثابت است که در آن یک غلظت آستانه‌ی حامل مورد نیاز است [۲۵]. در عمل وقتی غلظت حامل از حد معینی کم‌تر است، تعداد جای‌گاه‌ها به قدری کم است که جهش کمپلکس فلزی، دیگر انجام نمی‌شود [۲۶]. در غلظت‌های پایین‌تر از غلظت آستانه سازوکار انتقال از طریق نفوذ حامل است؛ در نتیجه آهنگ انتقال بسیار پایین است. بسته به نوع و ساختار حامل و نوع مواد انتقال یافته، توصیف سازوکارهای گوناگون انتقال می‌تواند در منابع یافت شود [۲۷]. به غیر از انتقال حامل ساده، انتقال حامل جفت‌شده^(۱۰)، مشخص شده به عنوان هم‌انتقال (شکل ۱ ب)، و انتقال مخالف (شکل ۱ پ) نیز تمیز داده شده‌اند؛ آخری اهمیت بیش‌تری دارد و در منابع علمی به عنوان سازوکار غالب توصیف شده است [۲۹، ۲۸].

با توجه به خطرهای زیستی این عنصر، جداسازی و حذف آن از محلول‌های آبی مهم است. علاوه بر جنبه‌ی زیست‌محیطی، خالص‌سازی توریم برای استفاده در صنایع هسته‌ای نیز از جایگاه خاصی برخوردار است.

روش‌های گوناگونی برای حذف و بازیابی یون‌های فلزی از محیط‌های آبی و پساب صنایع گوناگون وجود دارد [۹، ۷]. با این حال، روش‌های سنتی استفاده شده برای تصفیه‌ی محلول‌های آبی دارای توریم (به عنوان نمونه: روش‌های رسوب‌گذاری شیمیایی، فرایند تبادل یون، فرایندهای جذب سطحی، تبلور، استخراج مایع-مایع و غیره) بیش‌تر و به‌ویژه در غلظت‌های پایین توریم در پساب، ناکارآمد و پرهزینه‌اند. توانایی حذف و بازیابی توریم و سایر فلزهای سمی یا پرتوزا (رادایواکتیو) با استفاده از غشای مایع [۳۰-۱۰] و به ویژه غشای درون‌گیره در پلیمر (PIM)^(۱) [۱۶-۱۴] در سال‌های اخیر توسط بسیاری از پژوهش‌گران گزارش شده است.

PIM با نشیمن‌کردن^(۲) فیزیکی حامل یون با یک نرم‌ساز^(۳) در یک ماتریس پلیمری تشکیل می‌شود. غشا یک سد جداکننده‌ی دو محلول آبی، یعنی فازهای خوراک و بازیابی (عریان‌ساز^(۴)) است. حامل، انتقال یون‌ها از محلول خوراک به محلول عریان‌ساز را آسان می‌کند. انتقال یون‌ها در PIM ترکیبی از فرایندهای استخراج و استخراج وارون است که به‌طور هم‌زمان در همان سامانه رخ می‌دهد. انتقال مؤثر کاتیون‌های فلزی با یک حامل اسیدی و انتقال متقابل یون‌های هیدروژن به وسیله‌ی قدرت اسیدی^(۵) پایین محلول خوراک نسبت به محلول عریان‌ساز امکان‌پذیر می‌شود. از میان ترکیبات فسفردار آلی اسیدی^(۶) شامل استرهای فسفردار آلی، فسفونیک و فسفینیک اسیدها، دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D_۲EHPA) [۱۷]، بیس (۲، ۴ و ۴- تری‌متیل‌پنتیل) دی‌تیو فسفینیک اسید (سیانکس ۳۰۱) [۱۸] و بیس (۲، ۴ و ۴- تری‌متیل‌پنتیل) مونو تیو فسفینیک اسید (سیانکس ۳۰۲) [۱۹] برای استخراج توریم مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. هر کدام از این استخراج‌کننده‌ها، مزیت‌ها و محدودیت‌هایی را دارا هستند. از بین این‌ها، آلکیل فسفریک اسیدها، به ویژه دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (HA ≡ D_۲EHPA) برای استخراج توریم از محلول‌های اسیدی، تطبیق‌پذیرترین^(۷) است. رفتار استخراجی توریم در محیط‌های نیتریک اسید

(۱) Polymer inclusion membrane

(۳) Plasticizer

(۵) Acidity

(۷) Most versatile

(۹) Diffusional mass transfer

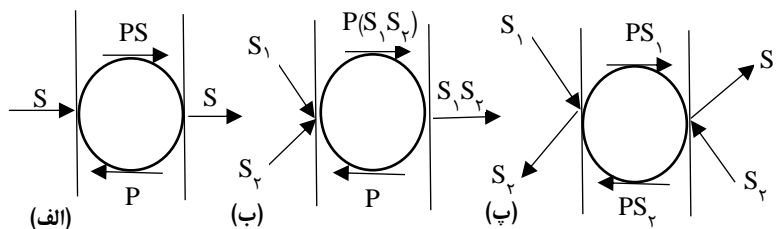
(۲) Immobilization

(۴) Plasticizer

(۶) Acidic phosphorous compound

(۸) Zebroski

(۱۰) Coupled-carrier transport



شکل ۱- سازوکار انتقال طرح‌وار در غشاهای مایع: الف) انتقال تسهیل یافته‌ی ساده، ب) انتقال حامل جفت‌شده، پ) انتقال جریان مخالف.

از یک هم‌زن مکانیکی مدل RZR ۲۱۰۲ ساخت شرکت هایدولف آلمان برای هم‌زدن محلول در طول آزمایش انتقال و از یک هم‌زن فرا‌آوایی (اولتراسونیک) مدل سولتک ساخت شرکت سونیکا برای هم‌زدن محلول‌ها در هنگام ساخت PIMها استفاده شد. ضخامت PIMها با کمک یک میکرومتر دی‌جی‌ماتیک (میتوتویوی ژاپن) اندازه‌گیری شد. ریخت‌شناسی سطوح غشاهای تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل XL۳۰ ساخت شرکت فیلیپس انجام شد. مطالعات انتقال توریم (IV) از فاز خوراک به فاز عریان‌ساز، با استفاده از تجزیه‌ی شیمیایی غلظت یون فلزی در فرایندهای استخراج و استخراج معکوس (عریان‌سازی) با بهره‌گیری از طیف‌سنج نشر نوری - پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان به انجام رسید.

ساخت غشا

PIMها با انحلال مقادیر وزن شده‌ای از پی‌وی‌سی و D_۲EHPA در ۱۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران، هم‌گن‌سازی با استفاده از هم‌زن فرا‌آوایی و سپس ریختن محلول در یک ظرف پتری تهیه شدند. به تتراهیدروفوران اجازه داده شد به آرامی طی ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای تولید یک غشای شفاف، انعطاف‌پذیر و به‌طور مکانیکی قوی، تبخیر شود. غشا سپس با پخش چند میلی‌لیتر آب بر روی آن از ظرف پتری جدا شد. قسمت مرکزی آن برش داده شد و سپس در آزمایش‌های استخراج و انتقال استفاده شد. ضخامت متوسط غشای مورد مطالعه ۷۰ μm بود.

آزمایش‌های انتقال

فیلم پلیمری آماده شده بین دو محفظه‌ی یک سلول نفوذ قرار داده شد و با آراینگ‌های سیلیکون آب‌بندی شده و بین دو محفظه‌ی (خوراک و بازیابی یا عریان‌ساز) سلول انتقال محکم شد (شکل ۲). هر محفظه دارای حجم ۱۰۰ ml بود. سطح موثر غشا در تماس

سازوکار انتقال «جهشی»^(۱) توسط کاسلر^(۲) و همکاران پیشنهاد و توصیف [۳۰-۳۳] و توسط بسیاری دیگر از نویسندگان تأیید شده است [۳۳-۳۶]. برای یک سامانه PIM، که اجازه می‌دهد که مولکول‌های حامل از میزان معینی تحرک برخوردار باشند، ممکن است به دلیل حضور نرم‌ساز به‌طور مناسب انتخاب شده [۳۷]، فرض این سازوکار انتقال درست باشد.

این مطالعه، به بررسی سازوکار انتقال یون‌های توریم (IV) از محلول‌های خوراک نیتریک اسید از طریق PIMهای دارای دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید به‌عنوان حامل می‌پردازد. در این مطالعه هم‌چنین، اثرات غلظت حامل، غلظت اولیه‌ی توریم (IV) و pH محلول خوراک، غلظت اسید فاز عریان‌ساز بر روی فرایند انتقال توریم (IV) از طریق PIMهای دارای دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D_۲EHPA) به‌عنوان حامل ارایه می‌شود.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

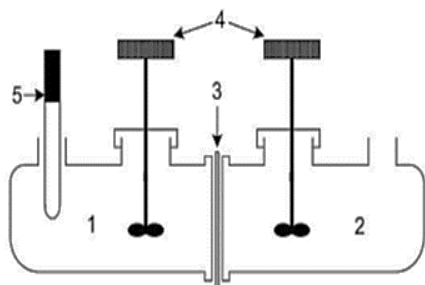
از پلی‌وینیل کلرید و دی- (۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D_۲EHPA) تهیه شده از شرکت فلوکا به‌عنوان، به ترتیب، پلی‌مر حامل در ساخت غشا استفاده شد. برای انحلال پلی‌وینیل کلرید، حلال تتراهیدروفوران (THF) (ساخت شرکت فلوکا) مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به این‌که حامل D_۲EHPA دارای خاصیت نرم‌سازی نیز است [۱۶]، از این‌رو از نرم‌ساز مستقل استفاده نشد. نیتریک اسید و سولفوریک اسید از شرکت مرک تهیه شدند. از انحلال مقدار مناسب از Th(NO_۳)_۴·۵H_۲O (مرک) در آب بدون یون محلول‌های مورد نیاز آزمایش‌های انتقال تهیه شد. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

دستگاه‌وری

pH فاز آبی با استفاده از pH سنج مترآهم (سوئیس)، اندازه‌گیری شد.

(۱) Jumping transport

(۲) Cussler



شکل ۲- سامانه غشای درون گیره در پلیمر برای انتقال توریم (IV):
 ۱: فاز خوراک؛ ۲: فاز عریان ساز؛ ۳: غشا؛ ۴: همزن مکانیکی؛ ۵: دماسنج.

با انتگرال گیری چنین نتیجه می شود:

$$\ln \frac{C_f(t)}{C_0} = -k \cdot t \quad (3)$$

ثابت سرعت واکنش (k) می تواند از رابطه ی خطی $\ln(C_f(t)/C_0)$ و زمان سپری شده تعیین شود. شار لحظه ای (Jf) یون های توریم (IV) انتقال یافته از طریق غشا از فاز خوراک به فاز عریان ساز برای مرحله ی اولیه ی فرایند، زمانی که فرایند سریع تر انجام می شود، محاسبه شد. در $t = 0$ ، وقتی غلظت یون فلزی در فاز خوراک برابر غلظت اولیه است ($C_f = C_0$)، شار Jf شکل زیر را می گیرد:

$$J_f = \frac{V_f(t)}{A_{(f/m)}} k \cdot C_0 = P C_0 \quad (4)$$

که در آن حجم فاز خوراک (V_f)، (m^3) ، مساحت سطح مؤثر PIM (m^2)، $P(=V/A)$ ضریب نفوذ^(۱) است.

مقادیر شار اولیه در دماهای گوناگون محاسبه ی انرژی فعال سازی فرایند انتقال در PIM ها با استفاده از معادله ی آرنیوس را ممکن می سازد [۴۱-۴۰].

$$\log J = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (5)$$

که در آن E_a انرژی فعال سازی فرایند انتقال (kJ/mol)، R ثابت گازها و برابر با 8.314 kJ/mol.K ، T دما (K) و A یک ثابت است.

نتیجه ها و بحث

ریخت شناسی سطح PIM

تصویرهای SEM سطوح PIM های با غلظت های گوناگون حامل در شکل ۳ ارایه شده است [۱۶]. همان گونه که دیده می شود با کم تر از ۲۵٪ حامل، همانند مورد غشای PVC خالص، سطح غشا صاف و چگال است. در حالی که وقتی غلظت DPEHPA به ۵۰٪ می رسد،

با ۸۰ ml فاز آبی و عریان ساز ۴/۹cm بود. برای هر آزمایش، PIM جدید مورد استفاده قرار گرفت. PIM های مطالعه شده شامل ۲۵ تا ۶۰ درصد وزنی DPEHPA بودند. فاز خوراک ۸۰ ml محلول نیتریک اسید (۶/۰-۲/۰ pH) شامل ۰/۰۰۰۲ تا ۰/۰۰۰۱ mol/L توریم (IV) و فاز عریان ساز ۸۰ ml محلول سولفوریک اسید با قدرت اسیدی متفاوت از فاز خوراک (معادل ۰/۱ تا ۳M) بود. در حین آزمایش انتقال، هر دو فاز آبی با استفاده از همزن مکانیکی با تندی ۲۰۰ rpm به منظور جلوگیری از شرایط قطبش غلظت در سطوح مشترک غشا و توده ی محلول ها، تحت هم زنی ثابت بودند. مطالعات انتقال در دمای محیط $25 \pm 2^\circ \text{C}$ (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) انجام شد. آزمایش های مربوط به انتقال یون های توریم (IV) از فاز خوراک به فاز عریان ساز از طریق PIM برای مدت ۶ ساعت (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) انجام شد. انتقال یون های توریم (IV) با برداشت دوره ای نمونه های هم حجم از فازهای خوراک و عریان- ساز برای اندازه یابی توریم (IV) با استفاده از طیف سنج نشر نوری- پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان تعیین شد. نمونه ها به اندازه ی کافی کوچک بودند تا اطمینان حاصل شود که در تمام مدت آزمایش انتقال، غشا با خوراک آبی و محلول عریان ساز پوشیده شده است. هر آزمایش سه بار تکرار شد. توافق بین اجزای گوناگون برای سامانه داده شده در تمام موارد ۷۵٪ انحراف معیار بود.

برای محاسبه ی بازده انتقال (TE) توریم (IV) در PIM ها، از رابطه ی زیر استفاده شد:

$$TE(\%) = \frac{C_s V_s}{C_f V_f} \times 100 \quad (1)$$

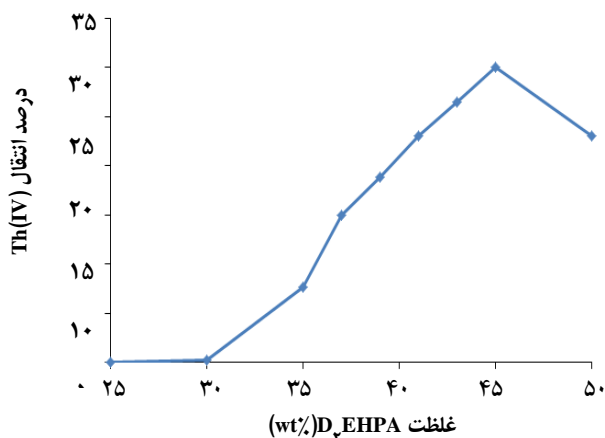
که در آن C_s غلظت یون فلزی در فاز عریان ساز، C_f غلظت اولیه ی یون فلزی در فاز خوراک، V_s حجم فاز عریان ساز، و V_f حجم فاز خوراک است.

محاسبه شار و انرژی فعال سازی

فرض براین است که انتقال یون های توریم (IV) مطابق با واکنش درجه ی اول متوالی انجام می شود [۳۵، ۳۸، ۳۹]. بر اساس این فرض، سینتیک استخراج توریم (IV) می تواند با رابطه ی زیر توصیف شود:

$$-\frac{dC_f(t)}{dt} = k \cdot C_f \quad (2)$$

(۱) Permeability coefficient

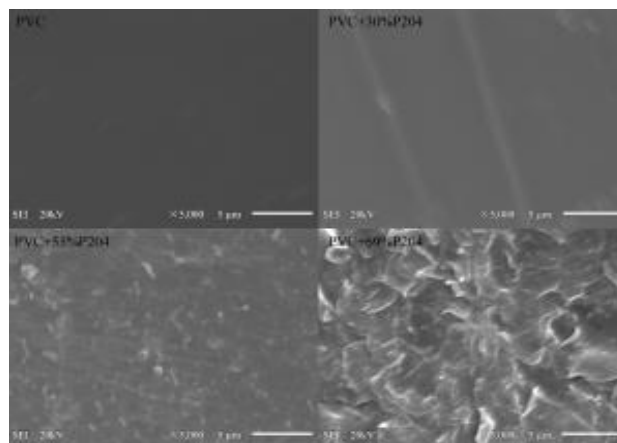


شکل ۴- اثر غلظت D₄EHPA بر انتقال توریم (IV) در PIM (فاز خوراک: محلول ۰/۰۰۰۵ mol/L توریم (IV)، pH ۴/۵؛ ضخامت PIM: ۷۰ μm؛ فاز عریان‌ساز: محلول ۳ mol/L سولفوریک اسید. نتایج میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط ۲۵ ± ۲°C هستند)

و شکل‌گیری کمپلکس قابل استخراج توریم (IV) در سطح مشترک خوراک-غشا و در نتیجه استخراج آن در فاز غشا، توضیح داده شود. افزایش غلظت D₄EHPA منجر به تشکیل کمپلکس Th(IV)-D₄EHPA بیش‌تر و در نتیجه افزایش شیب غلظت آن در داخل غشا در طول ضخامت غشا می‌شود، اما با افزایش غلظت حامل گران‌روی در فاز غشا نیز افزایش می‌یابد [۴۲]. از این رو به عنوان یک نتیجه‌ی کلی، گران‌روی بالا در غشا، نفوذپذیری کمپلکس حامل-یون در غشا را محدود می‌کند. دلیل این واقعیت آن است که در غلظت‌های پایین حامل، نفوذ کمپلکس فلز در غشاء مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت است، در حالی که در غلظت‌های بالاتر حامل، نفوذ کاتیون‌های فلزی در لایه‌ی مرزی آبی، مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت است [۴۳]. در دیگر مقاله‌ها [۳۱، ۴۴] گزارش شده است که در یک سامانه غشای مایع (LM)، کمپلکس‌های فلزی خود در غشاء نفوذ می‌کنند در حالی که در سامانه PIM، کمپلکس‌های فلزی از یک جای‌گاه مولکولی به دیگری پرش یا جهش می‌کنند (سازوکار انتقال «جهشی» که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد). سامانه PIM نسبت به غشاهای مایع متعارف رفتار متفاوت از خود نشان می‌دهد، حتی اگر انتقال توسط همان حامل صورت گرفته باشد [۴۵]. برای آزمایش‌های بیش‌تر، غشا با غلظت ۴۵ درصد وزنی D₄EHPA به عنوان حامل تهیه شد.

اثر pH محلول خوراک بر انتقال توریم (IV)

در سطح مشترک غشا-فاز خوراک، استخراج توریم (IV) از طریق واکنش شیمیایی زیر بین یون‌های فلزی توریم (IV) و حامل D₄EHPA اتفاق می‌افتد [۴۶].

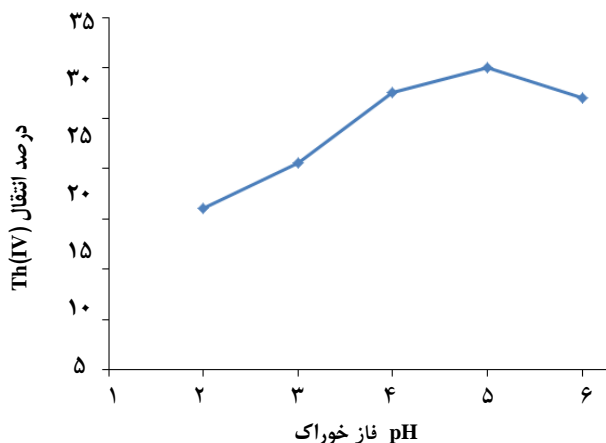


شکل ۳- تصویرهای SEM سطوح PIM با مقادیر گوناگون حامل D₄EHPA؛ بالای-چپ، PVC خالص؛ بالای-راست، ۳۰٪ پایین-چپ، ۵۵٪؛ پایین-راست، ۶۰٪.

سطح ناهموار می‌شود. در صورت افزایش پیوسته‌ی غلظت حامل به بیش از ۵۰٪، 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 مخصوص PIM‌ها را به‌طور موثر افزایش داده، کانالی برای انتقال کمپلکس حامل-یون فلزی در غشا ایجاد می‌کند [۴۳].

اثر تغییرات غلظت حامل در غشا بر انتقال توریم

با PIM بدون حامل، فرایند انتقال توریم (IV) از محلول خوراک به محلول عریان‌ساز صورت نگرفت، که نشان می‌دهد که غلظت حامل در فاز آلی اثر چشمگیری در انتقال یون‌های فلزی در PIM دارد. به‌طور کلی انتظار می‌رود که انتقال یون‌های فلزی با افزایش غلظت حامل افزایش یابد مگر این که عوامل دیگری مانند گران‌روی، مانع فرایند انتقال شوند. در مطالعه‌ی حاضر، اثر تغییر غلظت D₄EHPA در انتقال توریم (IV) از محلول خوراک دارای ۰/۰۰۰۵ mol/L توریم (IV) به محلول عریان‌ساز سولفوریک اسید (H₂SO₄) ۳ مولار مورد مطالعه قرار گرفت. با استناد به مطالعات پیشین انتقال توریم (IV) از طریق یک غشای مایع توده‌ای دارای D₄EHPA [۱۲]، pH فاز خوراک ۴/۵ در نظر گرفته شد. مقدار D₄EHPA در غشا در گستره ۲۵ تا ۵۰ درصد وزنی در تغییر بود. بازده انتقال توریم (IV) در PIM به عنوان تابعی از غلظت D₄EHPA در شکل ۴ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که بازده انتقال با افزایش غلظت حامل تا ۴۵ درصد وزنی به‌طور خطی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این روند می‌تواند با توجه به دسترس‌پذیری فزاینده



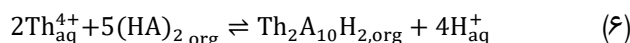
شکل ۵. اثر pH فاز خوراک بر انتقال Th(IV) در PIM (فاز خوراک: محلول ۰/۰۰۰۵ mol/L توریم (IV)؛ غلظت حامل ۴۵ درصد وزنی؛ ضخامت PIM: ۷۰ μm؛ فاز عریان ساز: محلول ۳ mol/L سولفوریک اسید؛ نتایج میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط ۲۵ ± ۲°C هستند)

شکل ۶ تا ۰/۱ mol/L در تغییر بود. شکل ۶ اثر غلظت H₂SO₄ محلول عریان ساز بر انتقال توریم (IV) در PIM را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد انتقال توریم (IV) به‌طور پیوسته با افزایش غلظت H₂SO₄ در فاز عریان ساز افزایش می‌یابد چون اسید بسیار غلیظ واکنش واکمپلکس‌سازی^(۲) را تسهیل می‌کند. بالاتر از ۳/۰ mol/L، به‌نظر می‌رسد که PIM شکننده‌تر می‌شود و از این‌رو نمی‌تواند برای آزمایش‌های بیش‌تر استفاده شود. (با در نظر گرفتن قدرت تحمل تجهیزات و اثرات زیست‌محیطی نامطلوب سولفوریک اسید غلظت - بالا، مقاله تنها در مورد شرایط آزمایشی‌ای بحث می‌کند که در آن غلظت H₂SO₄ بین ۱ تا ۳/۰ mol/L است).

بنابراین، غلظت H₂SO₄ در فاز عریان ساز برای مطالعات بعدی ۳/۰ mol/L انتخاب شد.

اثر غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر انتقال توریم

اثر غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر انتقال آن توسط D₂EHPA به‌عنوان حامل در محدوده‌ی غلظتی از ۰/۰۰۰۲ تا ۰/۰۰۰۱ mol/L بررسی شد. نتایج (شکل ۷) نشان می‌دهد که بازده انتقال تا غلظت تقریباً ۰/۰۰۰۵ mol/L به شدت افزایش و فراتر از آن کاهش می‌یابد. همان‌طور که غلظت توریم (IV) افزایش می‌یابد، آهنگ کمپلکس - سازی در سطح مشترک فاز خوراک - PIM افزایش می‌یابد و بسته به این امر، سرعت کمپلکس‌سازی در سطح مشترک فاز عریان



که در آن A نشان‌دهنده‌ی آنیون (C₈H₁₇O)₂PO₄⁻، (HA)₂ معرف D₂EHPA به شکل دی‌مر، و شاخص‌های org و aq نشان‌دهنده‌ی فازهای به ترتیب، آلی و آبی است.

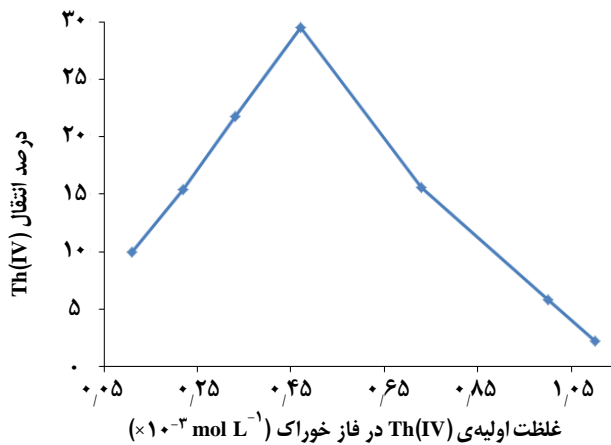
انتقال توریم (IV) با انتقال پروتون آزاد همراه است. در سامانه PIM، شیب pH بین فازهای خوراک و عریان ساز یکی از نیرو محرکه‌های مهم برای نفوذ یون فلزی است. واکنش رفت و واکنش برگشت مستلزم جانشینی توریم (IV) در محلول خوراک برای چهار پروتون و جای‌گزینی یک یون فلزی در محلول عریان ساز با چهار پروتون است. این فرایند شرایط فیزیکی و شیمیایی خاصی مانند اختلاف بین مجموع پتانسیل شیمیایی یون‌های انتقال یافته، در فاز عریان ساز و فاز خوراک اعمال می‌کند. به منظور ارزیابی نقش pH فاز خوراک در انتقال یون‌های توریم (IV)، pH بین ۲/۰ تا ۶/۰ در تغییر بود. حفظ pH محلول خوراک در این محدوده، با استفاده از محلول‌های نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید صورت گرفت. جداسازی و انتقال توریم (IV) از محلول خوراک تک جزیی دارای ۰/۰۰۰۵ mol/L یون فلزی به سولفوریک اسید ۳M به عنوان عریان ساز انجام شد. بازده انتقال توریم (IV) از فاز محلول به فاز عریان ساز در مقادیر گوناگون pH در شکل ۵ نشان داده شده است. بازده انتقال با افزایش pH تا تقریباً ۵/۰ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. کاهش انتقال در بعد از pH ۵/۰ می‌تواند به تشکیل هیدروکسید نسبت داده شود [۱۰]. به منظور اطمینان از این که تمام یون‌های توریم (IV) در فاز آبی در شکل حل شده هستند، مطالعات بیش‌تر در pH ۴/۵ محلول خوراک انجام شد.

اثر غلظت H₂SO₄ در فاز عریان ساز بر انتقال توریم (IV)

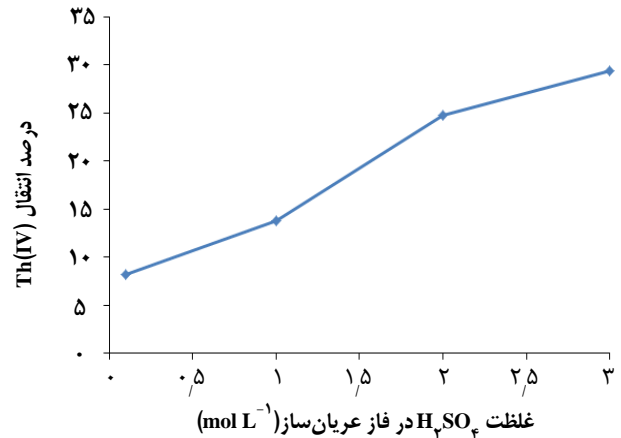
انتقال استخراجی توریم (IV) همان‌طور که در سطح مشترک بین فاز خوراک و PIM فرایند استخراج اتفاق می‌افتد، در طرف مقابل غشا به یک مرحله استخراج معکوس هم‌زمان نیاز دارد. در مرحله‌ی استخراج معکوس، استخراج‌گر باززایی شده^(۱) و فلز از فاز غشا خارج و وارد محلول عریان ساز می‌شود. اگر کمپلکس فلزی به‌طور کامل از فاز غشا خارج نشود، فاز غشا با کمپلکس اشباع می‌شود و از آنجا نرخ نفوذ می‌تواند کاهش یابد [۱۱]. بنابراین، غلظت اسید فاز عریان ساز نیز بر بازده انتقال تاثیر می‌گذارد. در مطالعه‌ی حاضر H₂SO₄ به عنوان عامل عریان ساز مورد استفاده قرار گرفت و غلظت آن از

(۱) Regenerated

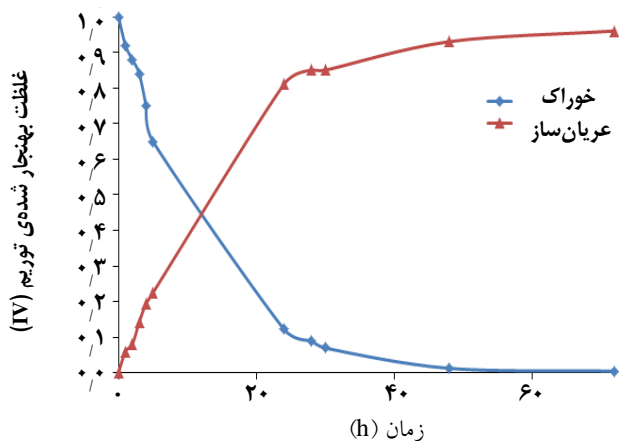
(۲) Decomplexation



شکل ۷- اثر غلظت اولیه‌ی توریم در فاز خوراک بر انتقال Th(IV) در PIM (فاز خوراک: pH ۴٫۵؛ غلظت حامل ۴۵ درصد وزنی؛ ضخامت PIM: ۷۰ μm؛ فاز عریان‌ساز: محلول ۳ mol/L سولفوریک اسید). نتایج میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط ۲۵ ± ۲ °C هستند)



شکل ۶- اثر غلظت H₂SO₄ در فاز عریان‌ساز بر انتقال Th(IV) در PIM (فاز خوراک: محلول ۰٫۰۰۰۵ mol L⁻¹ توریم (IV)، pH ۴٫۵؛ غلظت حامل در غشا ۴۵ درصد وزنی؛ ضخامت PIM: ۷۰ μm). نتایج میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط ۲۵ ± ۲ °C هستند)



شکل ۸- نمایه‌ی غلظت- زمان برای توریم (IV) در فازهای خوراک و عریان‌ساز. (فاز خوراک: محلول ۰٫۰۰۰۵ mol/L توریم (IV) با pH ۴٫۵؛ غلظت حامل ۴۵ درصد وزنی؛ ضخامت PIM: ۷۰ μm؛ فاز عریان‌ساز: محلول ۳ mol/L سولفوریک اسید). نتایج میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط ۲۵ ± ۲ °C هستند.)

یون‌های توریم (IV) به ۸۷٫۷٪ می‌رسد و بعد از ۲۴ ساعت دیگر با اندکی تغییر به ۹۶٫۱۴٪ افزایش یافته و بعد از ۷۲ ساعت فرایند انتقال تقریباً کامل می‌شود (۹۹٫۵۵٪ انتقال).

مقدار ثابت سرعت واکنش (k) از نمودار $\ln(C_t/C_0)$ بر حسب زمان (شکل ۹) محاسبه شد. از روی شیب این نمودار، ثابت سرعت واکنش انتقال یون توریم (IV) برابر با 0.08 h^{-1} به دست آمد. با توجه به شکل ۹ و مقدار R^2 (برابر با ۰٫۹۹) می‌توان گفت که داده‌های سینتیکی به خوبی با معادله‌ی سینتیکی درجه‌ی اول برازش شده‌اند.

ساز- PIM نیز افزایش می‌یابد. در غلظت‌های پایین‌تر توریم (IV)، بازده انتقال به شدت تابع غلظت اولیه‌ی توریم (IV) در فاز خوراک است؛ بنابراین، در محدوده‌ی غلظت‌های پایین فرایند انتقال توسط نفوذ گونه‌های توریم (IV) کنترل می‌شود. تفاوت بین غلظت یون توریم (IV) در فاز خوراک و فاز عریان‌ساز یکی از مهم‌ترین نیروهای محرکه است که استخراج یون‌ها از طریق غشا را تقویت می‌کند. با افزایش غلظت یون توریم (IV) در فاز خوراک، نیروی محرکه نیز افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، افزایش جای‌گاه‌های فعال حامل کنش کرده با یون‌های توریم در سطح مشترک فاز غشا / فاز خوراک با افزایش غلظت توریم (IV) در فاز خوراک یکی دیگر از دلایل افزایش انتقال استخراجی توریم (IV) است. فراتر از غلظت ۰٫۰۰۰۵ mol/L، کاهش انتقال توریم (IV) مشاهده شد. این مشاهدات از سایر گزارشات پیروی نمی‌کند [۴۷] و قابل مقایسه با مطالعات رات و همکاران [۴۸] و آرسلان و همکاران [۴۹] است. کاهش انتقال یون‌های توریم (IV) در بعد از غلظت ۰٫۰۰۰۵ mol/L می‌تواند به کاهش نرخ نفوذ نسبت داده شود.

سینتیک انتقال

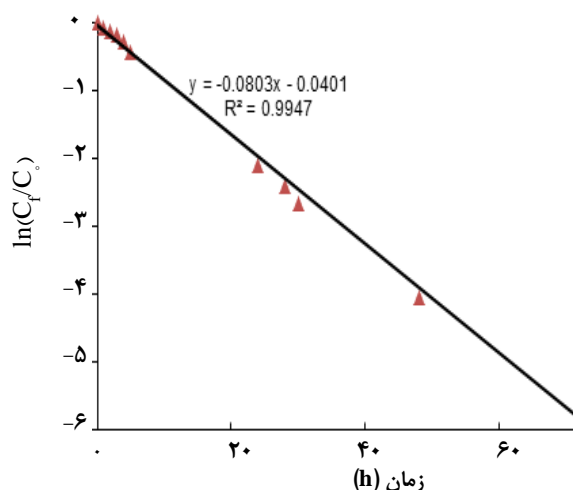
نمایه‌ی (پروفیل) غلظت- زمان انتقال توریم (IV) تحت شرایط مطلوب مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۸ نمایه‌ی غلظت توریم (IV) در محلول خوراک و عریان‌ساز به عنوان تابعی از زمان نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، تماس محلول خوراک با PIM، ابتدا سینتیک انتقال نسبتاً سریعی را ارایه می‌دهد که با گذشت زمان کاهش می‌یابد، به طوری که در خلال ۲۴ ساعت اول بازده انتقال

به نظر می‌رسد که فرایند انتقال در PIM توسط غلظت حامل کنترل می‌شود. به عنوان مثال، موهاپاترا^۲ و همکاران [۵۱]، حذف انتخابی استرانسیم از پساب‌های هسته‌ای با استفاده از یک PIM جدید دارای یک یون‌بر درشت حلقه‌ای^(۳) را بررسی و نشان دادند که تغییرات غلظت حامل نشان‌دهنده‌ی یک وابستگی خطی به نفوذپذیری است که یک سازوکار انتقال از طریق نفوذ را ایجاب می‌کند.

دو سازوکار نفوذ حامل و جهش از جای‌گاه‌های ثابت محتمل‌ترین سازوکارها هستند. نمایه (پروفیل)‌های سینتیکی این دو فرایند انتقال عموماً کاملاً مشابه هستند. یک تفاوت عمده وابستگی شار به غلظت حامل است [۳۰]. در مورد انتقال از طریق نفوذ حامل، نمایه‌ی مورد انتظار یک نمودار خطی است که از مبدأ می‌گذرد. در مورد جهش از جای‌گاه‌های ثابت یک آستانه‌ی نفوذ پیش‌بینی می‌شود [۲۵].

کاسلر و همکاران [۳۰]، که سازوکار انتقال در PIM با حامل به‌طور فیزیکی نشیمنده شده را توسعه دادند، برای توضیح نتایج، یک ساختار لایه‌ای برای غشای PIM اختیار کردند. این نظریه توسط بسیاری دیگر از پژوهش‌گران پشتیبانی شده است [۳۶، ۳۱، ۳۴، ۵۲]. با توجه به این مفهوم، مولکول‌های نرم‌ساز در غشا در لایه‌هایی با فاصله‌ی مشخص از یک‌دیگر قرار می‌گیرند (شکل ۱۰). حامل اضافه شده به غشا به تدریج قسمت‌هایی از لایه‌های فردی را پر می‌کند. با در نظر گرفتن تحرک زنجیرهای نرم‌ساز در غشا، ماده‌ای که در یک لایه‌ی تکی انتقال می‌یابد، تنها می‌تواند با حداقل غلظت حامل ظاهر شود. انتقال، بر اساس «انتقال» بین ذرات حامل مجاور صورت می‌گیرد. به منظور بررسی فرض‌های مربوط به انتقال جهشی توریم (IV) در PIM، اثر دما بر روی سینتیک انتقال مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. انجام مطالعات اثر دما اجازه می‌دهد که انرژی فعال‌سازی تعیین، و تأیید شود که آیا فرایند انتقال، توسط سینتیک واکنش بین حامل و یون‌های توریم (IV) در سطح مشترک محدود می‌شود یا با نفوذ توریم (IV) در غشا.

این مطالعه در PIM با ترکیب بهینه، و در غلظت اولیه‌ی 0.1005 mol/L توریم (IV) در گستره‌ی دمایی $293\text{K} - 313\text{K}$ انجام شد. شکل ۱۱ تغییرات شار اولیه برای انتقال توریم (IV) را به صورت تابعی از دمای فرایند نشان می‌دهد. انرژی فعال‌سازی (E_a) از معادله‌ی آرنیوس، معادله‌ی (۵)، برابر با 90.5 kJ/mol به دست آمد. مقدار E_a به عنوان یک معیار در طبقه‌بندی سازوکار کنترل مرحله‌ای استفاده می‌شود. برای فرایندهای کنترل‌شده توسط نفوذ،



شکل ۹- نمودار تغییرات $\ln(C_t/C_0)$ بر حسب زمان. (فاز خوراک: محلول 0.1005 mol/L توریم (IV) با $\text{pH } 4.5$ ؛ غلظت حامل 45 درصد وزنی؛ ضخامت PIM: $70 \mu\text{m}$ ؛ فاز عریان‌ساز: محلول 3 mol/L سولفوریک اسید. نتایج میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط $25 \pm 2^\circ\text{C}$ هستند.)

سازوکار انتقال از طریق PIM

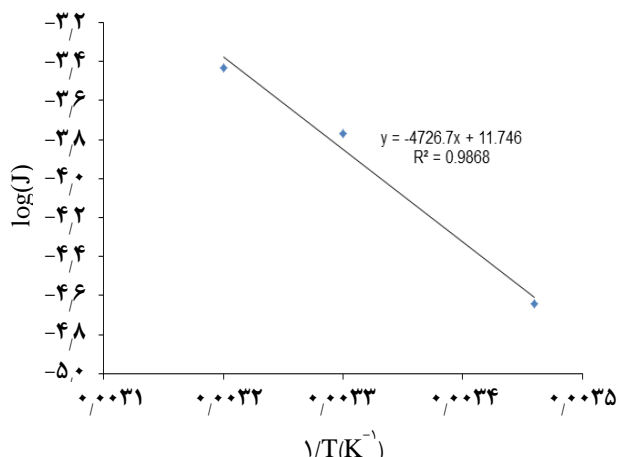
همان‌طور که در منابع علمی توصیف شده است، سازوکار انتقال یون‌های فلزی در غشای مایع تقویت‌شده^(۱) (SLM) بر اساس نفوذ گونه‌های کمپلکس‌شده با حامل در فصل مشترک غشا-عریان‌ساز و نفوذ متقابل حامل باززایی شده در فصل مشترک غشا-محلول خوراک از طریق تخلخل غشا است [۵۰].

با وجود آن که دقیقاً معلوم نیست که تخلخل در PIM وجود داشته باشد (برخی از نویسندگان بر این باورند که به واسطه‌ی شکل‌گیری وجود دارد و دیگران عقیده دارند که آن باید توسط حامل القا شود) یک حجم آزاد معادل تخلخل SLM می‌تواند در زنجیرهای پلیمری جدا شده توسط حامل و نرم‌ساز در PIM وجود داشته باشد، اما حداکثر مقدار آن باید برابر نسبت بین حجم نرم‌ساز و حجم غشا باشد. در مورد PIM، یافته‌های تجربی تطابق خوبی با این فرض دارند که سامانه‌های غشای ساختاری PIM، تا زمانی که محتوای حامل بیش‌تر از یک مقدار آستانه است، بسیار متفاوت از SLM نیستند. نظریه‌ی توسعه داده شده توسط کاسلر و همکاران [۳۰] پیش‌بینی می‌کند که در یک غلظت معین (نسبتاً بالای) حامل در PIM، سازوکار انتقال متعارف ممکن است به نوع دیگری از انتقال تغییر کند که در آن لی‌گاند (نفوذکننده)، از طریق «جهش» از یک مولکول حامل به مولکول دیگری در غشا حرکت می‌کند [۲۵، ۳۱].

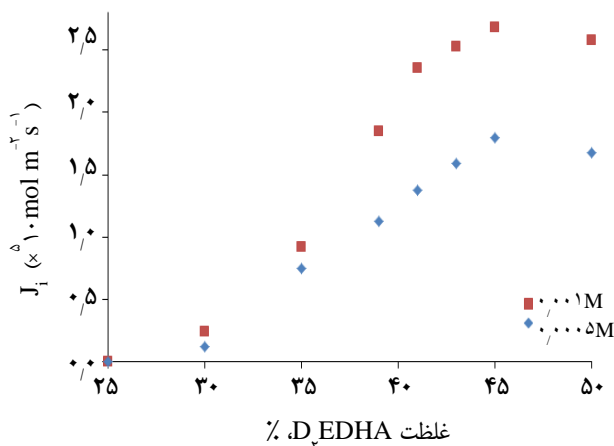
(۱) Supported Liquid Membrane

(۳) Macrocyclic ionophore

(۲) Mohapatra

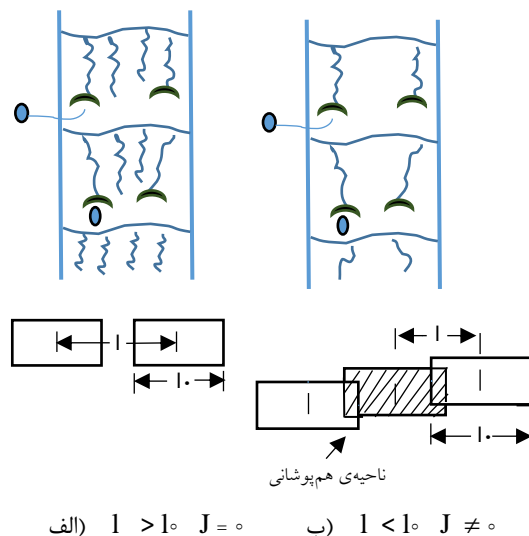


شکل ۱۱- نمودار آرنیوس انتقال توریم (IV) در PIM. غلظت توریم در فاز خوراک، 0.0005 mol/L ؛ غلظت D₂EHPA ثابت و برابر ۴۵ درصد وزنی بود.



شکل ۱۲- تغییرات شار لحظه‌ای یون‌های توریم (IV) نفوذکننده در غشا، به عنوان تابعی از غلظت حامل، برای غلظت‌های اولیه یون‌های توریم (IV). (pH فاز خوراک: ۴/۵، ضخامت PIM: $70 \mu\text{m}$ ، فاز عریان‌ساز: محلول 3 mol/L سولفوریک اسید؛ نتیجه میانگین ۳ آزمایش مستقل انجام شده در دمای محیط $25 \pm 2^\circ\text{C}$ هستند).

بر جریان یون‌های توریم (IV) در یک غشای PIM برای غلظت‌های اولیه یون‌های توریم نشان داده شده است. به روشنی دیده می‌شود که، بازده انتقال با افزایش غلظت حامل در غشا بهبود می‌یابد. شار ترجیحی در غلظت حامل ۴۵٪ بود. بنابراین، غلظت محدودی از حامل در غشا وجود دارد که، همان‌طور که در شکل ۱۳ الف نشان داده شده است، شار ترجیحی را تضمین می‌کند. در این حالت، فاصله‌ی بین مولکول‌های حامل در غشا، بسیار کوچک‌تر از گستره‌ی جابه‌جایی‌ای است که مولکول‌های حامل می‌تواند انجام دهد ($l \ll l_0$)؛ این حالت، انتقال موثر یون را تضمین می‌کند. این سازوکار شکلی (متفاوت) از انتقال حامل جفت‌شده است و به صورت طرح‌واره در شکل ۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۱۰- سازوکار انتقال در یک غشای درون‌گیره در پلیمر؛ l : فاصله‌ی بین مولکول‌های حامل، l_0 : طول مولکول‌های حامل (طبق کاسلر و همکاران [۳۰]).

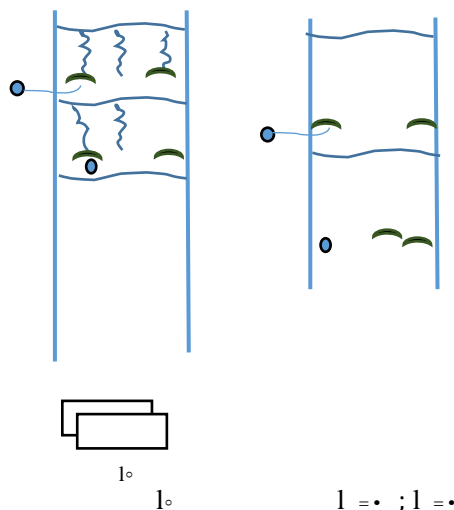
مقادیر E_a کمتر از 20 kJ/mol است، در حالی که برای فرایندهای کنترل شده توسط واکنش شیمیایی بیش‌تر از 42 kJ/mol است. در صورتی که مقدار انرژی فعال‌سازی در گستره‌ی 20 تا 42 kJ/mol باشد، فرایند انتقال با هر دوی نفوذ و واکنش شیمیایی کنترل می‌شود [۴۰، ۵۳]. در مطالعه‌ی حاضر، مقدار انرژی فعال‌سازی نشان می‌دهد که انتقال توریم (IV) از طریق PIM دارای D₂EHPA به عنوان حامل یون توسط واکنش‌های شیمیایی در سطح مشترک لایه‌های مرزی کنترل می‌شود. این، فرض سازوکار انتقال «جهشی» در سامانه مورد مطالعه را تایید می‌کند.

کاسلر و همکاران [۳۰] دو مورد عمده در سازوکار انتقال را برجسته کردند. در اولی، نشان داده شده در شکل ۱۰ الف، زمانی که فاصله‌ی بین مولکول‌های حامل (l) بزرگ‌تر از طول مولکول‌های حامل (l_0) است ($l > l_0$)، منطقه‌های تحرک مولکول‌های حامل هم‌پوشانی ندارند. بنابراین، انتقال یون‌ها بین ذرات حامل در غشا، به دلیل این که شار $J = 0$ است، ناممکن است. مورد دوم در شکل ۱۰ ب نشان داده شده است، که در آن فرض شده است که $l < l_0$. در این صورت، مناطق تحرک مولکول‌های مجاور به تقریب هم‌پوشانی دارند. این مورد، واکنش‌های کمپلکس‌سازی چندگانه‌ی آزادکننده‌ی یون‌ها، و انتقال‌دهنده‌ی ذره‌ها با غشا را امکان‌پذیر می‌سازد ($J \neq 0$). با این حال، یافته‌ها نشان می‌دهد که، به جز دو مورد فوق، گزینه‌های بیش‌تری وجود دارد [۲۸]. در شکل ۱۲، اثر غلظت حامل D₂EHPA

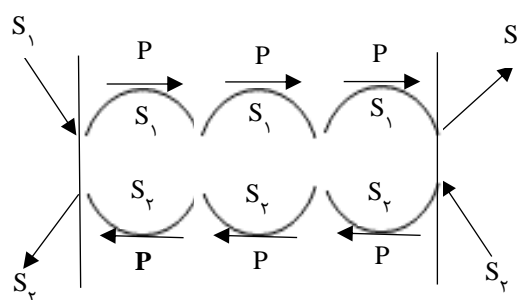
غلظت حامل در غشا به بیش از ۴۵٪ موجب کاهش بیش‌تر شار می‌شود. می‌توان فرض کرد که مازاد غلظت دلخواه حامل در غشا منجر به وضعیتی می‌شود که در آن ذره‌ها هم‌پوشانی نموده و از این‌رو حرکت آن‌ها محدود شده یا از حرکت آن‌ها و انتقال یون‌ها جلوگیری می‌شود ($J = 0$; $l_1 = 0$, $l_2 = 0$) (شکل ۱۳ ب).

نتیجه‌گیری

غشای درون‌گیره در پلیمر دارای دی- (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D_2EHPA) به عنوان حامل، حذف و بازیابی مؤثر یون‌های توریم (IV) از محلول‌ها و محیط‌های آبی را امکان‌پذیر می‌سازد. بازده و سرعت انتقال یون‌های توریم (IV) از طریق غشا، عمدتاً بستگی به غلظت حامل در غشا دارد. در PIM، بدون در نظر گرفتن غلظت اولیه‌ی ماده‌ی انتقال یافته، یک مقدار بهینه‌ی غلظت حامل (D_2EHPA) در غشا وجود دارد که برای آن مقدار بیشینه‌ی بازده می‌تواند به دست آید. برای سامانه مورد مطالعه، غلظت بهینه D_2EHPA برای انتقال مؤثر یون‌های توریم (IV) از محیط نیتریک اسید به محیط سولفوریک اسید در شرایط بهینه ۴۵ درصد وزنی است. برای توضیح سازوکار انتقال یون‌های توریم (IV) از طریق PIM، ساختار غشای لایه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. مشاهده‌ها نشان می‌دهد که سازوکار غالب انتقال سازوکار «جهش» است. برای شرایط آزمایش‌ها این فرض درست به نظر می‌رسد.



شکل ۱۳- سازوکار انتقال در غشای PIM؛ I: فاصله‌ی بین مولکول‌های حامل، I_0 : طول مولکول‌های حامل (طبق کاسلر و همکاران [۳۰]).



شکل ۱۴- سازوکار انتقال طرح‌وار در یک سامانه با PIM.

با استفاده از این سازوکار، توریم (IV) و یون H^+ از طریق نفوذ در جهت مخالف در غشا، توسط حامل انتقال می‌یابند. افزایش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

مراجع

- [1] Furukawa K., Arakawa K. Berrin Erbay L., Ito Y., Kato Y., Kiyavitskaya H., Lecocq A., Mitachi K., Moir R., Numata H., Pleasant J. Paul, Sato Y., Shimazu Y., Simonenco Vadim A., Sood Din Dayal, Urban C., Yoshioka R., [A Road Map for the Realization of Global-scale Thorium Breeding Fuel Cycle by Single Molten-Fluoride Flow](#), *Energy Conversion and Management*, **49**: 1832–1848 (2008).
- [2] Dennis K.H., Mushakov A., (2008). [Thorium: The Fuel of Future](#), *Nuclear Energy Review*, www.thoriumpower.com, 2 (2008).

- [3] International Atomic Energy Agency, [Thorium Fuel Cycles: Potential Benefits and Challenges](#), Vienna, Australia: 5-20 (2005).
- [4] Meera R., [“Synergistic Solvent Extraction of Thorium \(IV\) and Uranium \(VI\) with R-Diketones in Presence of Oxo-Donors”](#), Ph.D. Thesis, India, Chap. 1-5 (2004).
- [5] Renae Jamison, [“Thorium: Chemical Properties, Uses and Environmental Effects”](#), New York: Nova Publishers (2014).
- [6] Habashi F., [“Textbook of Hydrometallurgy”](#), Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Quebec City, Canada: 430-440 (1993).
- [7] Anirudhan T. S., Rijith S., Tharun A. R., [“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: Physicochemical and Engineering Aspects, **368**: 13-22 (2010).
- [8] Bhainsa K. C., D'Souza S. F., [Thorium Biosorption by Aspergillus Fumigatus, a Filamentous Fungal Biomass](#), *Journal of Hazardous Materials*, **165**: 670-676 (2009).
- [9] Gong, R., Jin, Y., Sun J., Zhong K., [Preparation and Utilization of Rice Straw Bearing Carboxyl Groups for Removal Basic Dyes from Aqueous Solution](#), *Dyes Pigments*, **76**: 519–524 (2008).
- [10] Koorepazan Moftakhar M., Habibi L., Yaftian M. Reza., [Selective and Efficient Ligandless Water-in-Oil Emulsion Liquid Membrane Transport of Thorium\(IV\) Ions](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*, **35(4)**: 125-134 (2016).
- [11] Sarangi K., Das R.P., [Separation of Copper and Zinc by Supported Liquid Membrane Using TOPS-99 as Mobile Carrier](#), *Hydrometallurgy* **71**: 335–342 (2004).
- [12] Tavakoli S., Alamdar Milani S., Shirani A. S., Charkhi, A., [Kinetic and Mechanism of Thorium\(IV\) Transport Through a Bulk Liquid Membrane Containing Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid in Kerosene](#), *Journal of Separation Science and Engineering*, **9(2)**: 37-50 (2017).
- [13] Alamdar Milani S., Zahakifar F., Charkhi A., [Continuous Bulk Liquid Membrane Technique for Thorium Transport: Modeling and Experimental Validation](#), *Journal of the Iranian Chemical Society*, **16(4)**:1-10 (2018).
- [14] Nghiem L. D., Mornane P., Potter I., Perera J., Cattral R., Kolev S., [Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\)](#), *Journal of Membrane Science*, **281(1-2)**: 7-41 (2006).
- [15] Mahanty B., Mohapatra P.K. Raut D.R., Das. D.K., Behere M. Afzal, Verboom W., [Polymer Inclusion Membrane Containing a Tripodal Diglycolamide Ligand: Actinide Ion Uptake and Transport Studies](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55(7)**: 2202–2209 (2016).
- [16] Yildiz Y., Manzak A., Aydın B., Tutkun O., [Preparation and Application of Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\) Including Alamine 336 for Extraction of Metals from an Aqueous Solution](#), *Material in Technology / Materials and Technology*, **48(5)**: 791–796 (2014).

- [17] Koladkar D. V., Dhadke P. M., [Extraction and Separation of Th\(IV\) and U\(VI\) from Nitric Acid Media Using PIA-8 and HDEHP](#), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **253**: 297–302 (2002).
- [18] El-Hefny N. E., Daoud J. A., [Extraction and Separation of Thorium\(IV\) and Praseodymium \(III\) With Cyanex 301 and Cyanex 302 from Nitrate Medium](#), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **261**: 357-363 (2004).
- [19] Karve M., Gaur C., [Liquid-Liquid Extraction of Th\(IV\) with Cyanex302](#), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270**: 461-464 (2006).
- [20] Dinkar A. K., Singh Suman Kumar, Tripathi S. C., Verma R., Reddy A. V. R., [Studies on the Separation and Recovery of Thorium from Nitric Acid Medium using \(2-ethyl hexyl\) Phosphonic Acid, Mono \(2-ethyl hexyl\) Ester \(PC88A\)/ N-Dodecane as Extractant System](#), *Separation Science and Technology*, **47**: 1748–1753 (2012).
- [21] Yin S. H., Li S. W., Xie F., Chang L-B., Peng J. H., [Study on the Aqueous Solution Behavior and Extraction Mechanism of Nd\(III\) in the Presence of the Complexing Agent Lactic Acid with Di-\(2-Ethylhexyl\) Phosphoric Acid](#), *RSC Advances*, **5**: 64550-64556 (2015).
- [22] Dalai B., Dash S.K., Singh S.K., Swain N., Swain B.B., [Physico-Chemical Properties of di-\(2-Ethylhexyl\) Phosphoric Acid with Apolar Solvents from Ultrasonic Studies](#), *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*, **50(2)**: 242-253 (2012).
- [23] Cathbert F.L., [“Thorium Production Technology”](#), National Lead Company of Ohio, United States of America: 104-120 (1958).
- [24] Zebroski E. L., Alter H.W., Heumann F.K., [Thorium Complexes with Chloride, Fluoride, Nitrate, Phosphate and Sulfate](#); *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: U.S.A: 5646-5650 (1951).
- [25] Riggs JA, Smith BD., [Facilitated Transport of Small Carbohydrates Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes. Evidence for Fixed-Site Jumping Transport Mechanism.](#), *J Am Chem Soc*, **119**: 2765–2766 (1997).
- [26] Ferraz H. C., Duarte L. T., Alves M. D. L., Habert A. C., Borges C. P., [Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Separation Processes](#), *Brazilian J. of Chem. Eng.*, **24**: 101-118 (2007).
- [27] Ochromowicz K., Apostoluk W., [Modelling of Carrier Mediated Transport of Cr\(III\) in the SLM System With D₂EHPA](#), *Separation and Purification Technology*, **72**: 112-117 (2010).
- [28] Rajewski J, Łobodzina P., [Abexperimental Analysis of the Transport Mechanism of Chromium \(III\) Ions in the Polymer Inclusion Membrane System](#) *Stract. Problemy Eksploatacji*: 105-117 (2016).
- [29] Baba A., Adekola F.A., [Beneficiation of a Nigerian Sphalerite Mineral: Solvent Extraction of Zinc by Cyanex 272 in Hydrochloric Acid.](#), *Hydrometallurgy*, **109**: 187-193 (2011).
- [30] Cussler E. L., Aris R., Brown A., [On the Limits of Facilitated Diffusion.](#), *Journal of Membrane Science*, **43**: 146-149 (1989).

- [31] Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R., Seta P., Drioli E., [Fixed Sites Plasticized Cellulose Triacetate Membranes Containing Crown Ethers for Silver\(I\), Copper\(II\) and Gold\(III\) Ions Transport.](#), *Journal of Membrane Science*, **228**: 49-157 (2004).
- [32] White K. M., Smith B.D., Duggan P.J., Sheahan S. L., Tyndall E. M., [Mechanism of Facilitated Saccharide Transport Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes.](#), *Journal of Membrane Science*, **194**: 165-175 (2001).
- [33] Yahaya G. O., Brisdon B. J., England R., [Facilitated Transport of Lactic Acid and Its Ethyl Ester by Supported Liquid Membranes Containing Functionalized Polyorganosiloxanes as Carriers](#), *Journal of Membrane Science*, **168**: 187-201 (2000).
- [34] Yahaya G. O., Brisdon B. J., England R., Hamada E.Z., [Analysis of Carrier Mediated Transport Through Supported Liquid Membranes Using Functionalized Polyorganosiloxanes as Integrated Mobile/Fixed-Site Carrier Systems](#), *Journal of Membrane Science*, **172**: 253-268 (2000).
- [35] Gawronski R., Religa P., [Transport Mechanism of Chromium\(III\) Through the Unmixed Bulk Liquid Membrane Containing Dinonylnaph-Thalenesulfonic Acid as a Carrier](#), *Journal of Membrane Science*, **289**: 187-190 (2007).
- [36] Kalachev A.A., Kardivarenko L.M., [Facilitated Diffusion in Immobilized Liquid Membranes: Experimental Verification of the “Jumping” Mechanism and Percolation Threshold in Membrane Transport.](#), *Journal of Membrane Science*, **75**: 1-5 (1992).
- [37] San Miguel E.R., Monroy-Barreto M., Aguilar J.C., Ocampo A.C., Gyves J., [Structural Effects on Metal Ion Migration Across Polymer Inclusion Membranes: Dependence of Membrane Properties and Transport Profiles on 1-2016 Problemy Eksploatacji – Maintenance Prob-LEMS 117 the Weight and Volume Fractions of the Components.](#), *Journal of Membrane Science*, **379**: 416-425 (2011).
- [38] Religa P., Rajewski J., Gierycz P., S´wietlik R., [Kinetics of Chromium\(III\) Transport Through a Liquid Membrane Containing DNNSA as a Carrier](#), *Int J Mol Sci. Mar*, **10(3)**: 964-975 (2009).
- [39] Religa P., Rajewski J., Gierycz P.; S´wietlik, R., [Supported Liquid Membrane System for Cr\(III\) Separation from Cr\(III\)/Cr\(VI\) Mixtures](#), *Water Sci Technol*, **69(12)**:2476-2481 (2014).
- [40] Zawierucha Iwona, Nowik-Zajac Anna, Kozłowski Cezary A., [Removal of Pb\(II\) Ions Using Polymer Inclusion Membranes Containing Calix\[4\]Resorcinarene Derivative as Ion Carrier](#), *Polymers (Basel)*, **11(12)**: 2111 (2019).
- [41] Meng X., Wang L., Tang W., [Transport of Phenol Through Polymer Inclusion Membrane with N,N-Di\(1-Methylheptyl\) Acetamide as Carriers from Aqueous Solution](#), *Journal of Membrane Science*, **493**: 615-621 (2015).
- [42] Xiaorong M., Conghui W., Pan. Xiaoqiang X., Lei W., [Transport and Selectivity of Indium Through Polymer Inclusion Membrane in Hydrochloric Acid Medium](#), *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **11(6)**: 1-10 (2017).

- [43] Alguacil F.J., Alonso M., Description of Transport Mechanism During the Elimination of Copper(II) from Wastewaters Using Supported Liquid Membranes and Acorga M5640 as Carrier, *Environ. Sci. Technol.* **39**: 2389 (2005).
- [44] Paugam M.F., Buffle J., Comparison of Carrier-Facilitated Copper(II) Ion Transport Mechanisms in a Supported Liquid Membrane and in a Plasticized Cellulose Triacetate Membrane, *J. Membr. Sci.*, **147**: 207–215 (1998).
- [45] Munro T.A., Smith B.D., Facilitated Transport of Amino Acids by Fixed Site Jumping, *Chem. Commun.*, **22**: 2167–2168 (1997).
- [46] Sato T., The Extraction of Thorium from Hydrochloric Acid Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine, Chemie.*, :296-304 (1968).
- [47] Kebiche-Senhadjji O., Tingry S., Seta P., Benamor M., Selective Extraction of Cr(VI) Over Metallic Species by Polymer Inclusion Membrane (PIM) Using Anion (Aliquat 336) as Carrier, *Desalination*, **258**: 59–65 (2010).
- [48] Raut D., Kandwal P., Rebello G., Mohapatra P., Evaluation of Polymer Inclusion Membranes Containing Calix [4]-Bis-2, 3-Naphtho-Crown-6 for Cs Recovery from Acidic Feeds: Transport Behavior, Morphology and Modeling Studies, *J. Membr. Sci.*, **407**: 17–26 (2012).
- [49] Gulsin Arslan A.Y., Tor A., Ersoz M., Preparation of Polymer Inclusion Membrane with Sodium Diethyldithiocarbamate as a Carrier Reagent for Selective Transport of Zinc Ions, *Desal. Water Treat.*, **75**: 348–356 (2017).
- [50] de Gyves J., Rodr'iguez de San Miguel E., Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**: 2182 (1999).
- [51] Mohapatra P.K., Pathak P.N., Kelkar A., Manchanda V.K., Novel Polymer Inclusion Membrane Containing a Macrocyclic Ionophore for Selective Removal of Strontium from Nuclear Waste Solution, *New. J. Chem.* **28**: 1004 (2004).
- [52] Font`as C., Tayeb R., Dhahbi M., Gaudichet E., ThomINETTE F., Roy P., Steenkeste K., Fontaine-Aupart M-P, Tingry S., Tronel-Peyroz E., Seta P., Polymer Inclusion Membranes: The Concept of Fixed Sites Membrane Revised, **290**: 62–72 (2007).
- [53] Nandita PANDA, Nihar Bala DEVI, Sujata MISHRA, Solvent Extraction of Praseodymium(III) from Acidic Nitrate Medium Using Cyanex 921 and Cyanex 923 as Extractants in Kerosene, *Turk J Chem*, **38**: 504 – 511 (2014).