

## بررسی جذب توریم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین‌های XAD-7 آغشته به مخلوطی از ترکیبات فسفاتی در سیستم ناپیوسته

سمیه اسدی<sup>۱</sup>، حسین سیدکلال<sup>۲\*</sup>، وحید زارع شاه آبادی<sup>۱</sup>، سید ابراهیم موسوی<sup>۳</sup>، محمد رضا الماسیان<sup>۲</sup>،

علیرضا خانچی<sup>۲</sup>، محمد تقی اف<sup>۲</sup>

۱- بخش مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد، واحد ماهشهر

۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

\* ایمیل نویسنده مسئول: hsidkalal@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۰۱

### چکیده

به دلیل سمیت بالای توریم، تعیین مقدار دقیق و جداسازی آن در پسماندهای هسته‌ای، امری ضروری است. در این پژوهش، یون‌های توریم به وسیله‌ی رزین‌های تبادل یون XAD-7 که با دو ترکیب فسفاتی TOPO (۳-اکتیل فسفین اکسید) و T2EHP (۲-۳-اتیل هگزیل فسفات) آغشته و اصلاح شده بودند، در یک سیستم ناپیوسته مورد جذب قرار گرفتند. تاثیر پارامترهای مهم و موثر بر فرآیند جذب از جمله pH، زمان، دما و وجود یون‌های مزاحم و همچنین اثر شوینده‌ی مناسب بر روی میزان واچدنی بررسی و ارزیابی شد. روابط ترمودینامیکی و چندین مدل جذب هم‌دما از جمله فروندلیش، لانگمویر، تمکین و ردلیش-پترسون برای توصیف تعادل جذب بررسی شدند. بررسی ساختار جاذب اصلاح‌شده با روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آنالیز توزین حرارتی (TGA) صورت گرفت. از میان مدل‌های جذب هم‌دما، مدل ردلیش-پترسون غیرخطی بهترین نتیجه را به همراه داشت.

کلمات کلیدی:

"جذب سطحی"، "رزین XAD-7"، "آغشته‌سازی"، "ترکیبات فسفاتی"

## Investigation of adsorption of thorium from aqueous solutions using XAD-7 resin impregnated with a mixture of phosphate compounds in a batch system

Somayeh Asadi<sup>1</sup>, Hossein Sid Kalal<sup>2,\*</sup>, Vahid Zare- Shahabadi<sup>1</sup>, Seyed Ebrahim Mousavi<sup>3</sup>, Mohamad Reza Almasian<sup>2</sup>, Alireza Khanchi<sup>2</sup>, Mohamad Taghiof<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University

\*2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

3. Master student, School of Chemical Engineering, college of engineering, university of Tehran

\*Email Address: hsidkalal@aeoi.org.ir

### Abstract

In this study, thorium ions were adsorbed in a batch system by Amberlite XAD-7 ion exchange resin impregnated with phosphate compounds such as TOPO (tri-octylphosphine oxide) and T2EHP (tri-2-ethylhexyl phosphate). The effect of important parameters on the adsorption process such as pH, time, temperature and the presence of interfering ions, as well as the effect of appropriate detergent on desorption, was investigated and evaluated. Thermodynamic relationships and several isothermal adsorption models including Freundlich, Redlich-Peterson, Langmuir and Temkin were investigated to describe the adsorption equilibrium. The structure of the modified adsorbent was investigated by infrared (IR) spectroscopy and thermal gravimetric analysis (TGA) methods.

### Keywords:

"Adsorption", "XAD-7", "Impregnation", "Phosphate compounds"

## ۱- مقدمه

ماده دیگر به منظور افزایش میزان آغشته‌سازی، رزین‌ها خشک شدند و در نهایت، پودر زرد رنگی بدست آمد که همان رزین‌های آغشته شده بودند و عمل جداسازی توریم با آنها صورت می‌گرفت. داده‌های بدست آمده از این کار با مدل‌های یان و توماس سازگاری خوبی داشتند. همچنین در سایر کارهای انجام شده از جاذب‌های مختلفی به روش‌های مشابه استفاده شده است و توریم از محلول‌های مختلف مورد جداسازی قرار گرفته است [Metaxas, 2003; Bhalaria, 2015; Navarro, 2009; Benamor, 2008; Dolatyari, 2017; Singh, 2017; Remya, 2008; Krystyna, 2002; Merdivan, 2001; Ribeiro, 2004; Korkisch, 1977; Draa, 2004; Yilmaz, 2020; Mahmoud, 2019; Abdi, 2020]. هدف از این پژوهش، بررسی رفتار جذب یون‌های توریم بر روی یک گونه از رزین‌های تبادل یون از سری آمبرلیت XAD به نام آمبرلیت XAD-7 می‌باشد که توسط دو ترکیب فسفات  $\text{TOPO}$  و  $\text{T2EHP}$  مورد آغشته‌سازی قرار گرفت تا روند جذب با سرعت بهتر و کیفیت بالاتری انجام گیرد. در واقع به منظور استخراج فاز جامد (جذب توسط جاذب‌های جامد) باید از ماده‌ای استفاده شود که نسبت به یون فلز مورد نظر انتخاب پذیری قابل قبول و بالایی داشته باشد و با روش‌های موثر، مواد جاذب بر روی یک سری ساپورت‌های مناسب نشانده شود و عمل آغشته‌سازی انجام شود. به عبارتی ساپورت خنثی به مواد جاذب آغشته می‌شود که این حالت نسبت به حالتی که از ساپورت استفاده نشود، مزایایی دارد. از مهم‌ترین مزایای آن جلوگیری از هدر رفتن جاذب و صرفه جویی در مصرف جاذب است و به خصوص در آزمایش‌های ستونی باعث می‌شود که بتوان از مقدار کمتری از جاذب در مدت زمان بیشتری استفاده کنیم.

## ۲- روش انجام تحقیق

### • مواد شیمیایی

برای انجام آزمایش‌ها از رزین‌های  $\text{XAD-7}$  Amberlite،  $\text{TOPO}$  (۳-کتیل فسفین اکسید)،  $\text{T2EHP}$  (۲-۳-اتیل هگزیل فسفات) و نمک نترات توریم پنج آب (۴.۵ $\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  با خلوص ۹۷٪ که همگی از شرکت Merk خریداری شده بودند، استفاده شد.

### • تجهیزات مورد استفاده

برای انجام آزمایشات از دستگاه شیکر مدل Gallenkamp به منظور هم‌خوردن محلول، دستگاه pH متر مدل Sartorius PB-11 جهت تنظیم pH نمونه‌ها و کاغذ صافی با اندازه منافذ ۱۲۵ میلی‌متر (خریداری شده از شرکت آلمانی Schleicher & Schül) استفاده شد. برای تعیین میزان جذب توریم از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) آمریکایی مدل PerkinElmer Optima 7300DV استفاده شد. به منظور بررسی ساختار جاذب تهیه‌شده، از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه آلمانی مدل Bruker Victor 22 جهت انجام آنالیزهای FTIR و دستگاه TGA انگلیسی مدل STA1500 Rheometric-Scientific جهت انجام آنالیزهای توزین حرارتی استفاده شد.

### • شستشوی اولیه رزین XAD-7

رزین‌های  $\text{XAD-7}$  بدلیل دارابودن سطح ویژه بالا و خلل و فرج زیادی که دارند، آلودگی‌های بسیاری را به خود جذب می‌کنند. بنابراین

فرایندهای استخراج توریم و فرآوری آن برای استفاده در نیروگاه‌های هسته‌ای باعث تولید مقادیر زیادی از پساب‌های رادیواکتیو شده است که علاوه بر اثرات مخرب زیست محیطی با ورود به چرخه غذایی، سلامت موجودات زنده را نیز تهدید می‌کند. سمیت بالا، نیمه عمر زیاد و پرتوزایی مواد رادیواکتیو باعث شده تا تلاش زیادی برای حذف و بازیابی این مواد از پساب‌ها صورت گیرد. توریم در بیشتر سنگ‌ها و خاک‌ها در مقادیر بسیار کم وجود دارد و آلودگی محیط زیست از طریق ایزوتوپ‌های توریم ساخت بشر که نادر هستند و انتشار طبیعی توریم به محیط زیست صورت می‌گیرد که توسط هر دو منبع طبیعی و انسانی رخ می‌دهد [Moore, 1981]. حرکت به وسیله گرد و غبار زمینی و فوران آتشفشانی، دو عامل مهم در انتشار توریم در هوا می‌باشند [Kuroda, 1987; Fruchter, 1980]. معادن استخراج اورانیوم و توریم، فرآوری سنگ فسفات و تولید کود فسفاتی، تاسیسات زغال سوزی و دیگ‌های بخار صنعتی (بویلرها) جزء عوامل اولیه انسانی در انتشار توریم در آب‌وهوا و خاک هستند [McNabb, 1979; Sill, 1977]. رزین‌های تبادل یون به عنوان مواد تجدیدپذیر، ارزان، دارابودن سطح مخصوص نسبتاً زیاد و میل ترکیبی بالا قادر به جذب فلزات سنگین با راندمان بالا هستند. محققان انواع مختلفی از رزین‌ها را برای جذب فلزات، مورد آزمایش قرار داده‌اند و رزین تبادل یونی آمبرلیت سری  $\text{XAD}$  بسیار موثرتر از دیگر گونه‌ها تشخیص داده شده است [Navarro, 2007; Mihalescu, 2019; Gabor, 2016; Alguacil, 2004; Kunar, 2009; Demirbas, 2005; Saberyan, 2010]. اخیراً محققان زیادی بر روی انواع جاذب‌ها در سیستم‌های ناپیوسته و ستونی در زمینه حذف و بازیابی توریم محلول در آب کار کرده‌اند. رامکومار و همکاران [Ramkumar, 2011] از شیشه‌های بورآلومینوسیلیکات به عنوان جاذبی برای جداسازی توریم از محلول‌های آبی حاوی اورانیوم استفاده کردند که طی یک روند ساده و با تنظیم pH فرایند جذب در دمای اتاق انجام می‌شد. در کار دیگری از چندرا و همکاران [Ramkumar, 2014]، از رزین‌های  $\text{XAD-4}$  به عنوان حامل خنثی استفاده شد و سپس از بنزویل فیل هیدروکسی‌آمین به عنوان جاذب برای حذف توریم از محلول‌های حاوی سایر یون‌ها استفاده کردند و جاذب را بر روی حفره‌های رزین  $\text{XAD-4}$  نشانده و اصطلاحاً رزین‌ها را به ماده جاذب آغشته کردند و از محصول نهایی به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد بهره گرفتند. در پژوهشی دیگر که توسط ژنگ هوکسیا و همکاران [Hongxia, 2006] انجام شده است، گیسیت  $(\text{Al}(\text{OH})_3)$  به عنوان جاذب فاز جامد مورد استفاده قرار گرفته و عنصر توریم به کمک آن و به روش استخراج فاز جامد، مورد جداسازی قرار گرفته است و با تکنیک جذب ناپیوسته پارامترهای عملیاتی بهینه شده است. در مطالعه‌ای دیگر، احمدحسین و همکاران [Orabi, 2019] جاذب مناسبی را بر روی رزین‌های  $\text{XAD-2010}$  آغشته کردند و از آن برای جداسازی همزمان اورانیوم و توریم استفاده کردند. کروم آزرول‌اس ماده‌ای بود که آنها به عنوان جاذب آن را بر روی حفره‌های رزین نشانده. رفتار جذبی قابل قبولی از رزین‌های آغشته شده دیده شد و داده‌ها، سازگاری خوبی با ایزوترم لانگمویر داشتند. در پژوهش دیگری، لایلا دولت‌یاری و همکاران [Dolatyari, 2018]، عمل آغشته‌سازی با ماده‌ی آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان صورت گرفت و پس از واکنش با چند

باید مورد شستشو قرار بگیرند تا آلودگی‌ها رفع شود و منافذ آنها از آلودگی‌ها آزاد شوند. برای انجام عمل شستشو، مقدار ۱۲۵ گرم از رزین‌های XAD-7 را با مقدار پنج برابر حجم آب مقطر (۶۲۵ میلی لیتر) در ظرفی مخلوط کرده و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق همزده می‌شود. پس از یک ساعت شستشو با آب مقطر و جداسازی آب دوباره همین عمل تکرار می‌شود. سپس بار دیگر شستشو با متانول تکرار می‌شود و به همان صورت، مخلوط متانول و رزین‌ها را به مدت یک ساعت شستشو داده می‌شود. پس از جداسازی متانول، رزین‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد کاملاً خشک می‌شوند. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، ظرف حاوی رزین وزن شده و دوباره در همان دما به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود. مجدداً رزین‌ها وزن شده و چنان‌چه تغییری در وزن ظرف حاوی رزین ایجاد نشده باشد، به منزله خشک شدن کامل رزین‌ها و آمادگی آنها جهت استفاده می‌باشد.

• **TOPO (۳-اکتیل فسفین اکسید) خالص**  
باند جذبی مربوط به پیوند P=O در ناحیه  $1152\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. دو باند و پیک جذبی در نواحی  $2924\text{ cm}^{-1}$  و  $2848\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-H کششی متقارن و  $\text{CH}_2$  نامتقارن هستند. همچنین باند جذبی مربوط به پیوند C-H خمشی (رفت و برگشت) مربوط به  $\text{CH}_2$  در ناحیه  $718\text{ cm}^{-1}$  و باند جذبی OH در ناحیه  $3440\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود [Lorenz, 1998].

### • آغشته‌سازی رزین XAD-7 با مخلوط T2EHP و TOPO

جذب یون توریم با XAD-7 حدود ۵۰ درصد بود که با فرایند آغشته‌سازی در شرایط بهینه به ۹۸ درصد (شکل ۴) افزایش یافت. به منظور افزایش میزان جذب، رزین‌های شسته شده را با مواد مناسب آغشته می‌کنند تا این مواد به درون خلل و فرج رزین‌ها نفوذ کنند و لیگاند مورد نظر را تشکیل دهند که قادر به جذب و جداسازی عنصر مورد نظر باشند. در این پژوهش، رزین‌های آمبرلیت، به روش خشک با مخلوط TOPO و T2EHP آغشته شدند. برای این منظور، از اتانول به‌عنوان یک تسهیل‌کننده آلی استفاده شد. مقدار ۰/۸ گرم TOPO با ۳ میلی لیتر T2EHP و ۱۰۰ میلی لیتر اتانول مخلوط شد. سپس ۳ گرم از رزین‌های آمبرلیت به ۴۰ میلی لیتر از محلول فوق اضافه شده و مخلوط بدست آمده درون دستگاه شیکر در دمای اتاق و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. این گونه رزین‌ها معمولاً با حلال‌هایی مانند متانول، استونیتریل و دی‌اتیل اتر تمیز می‌شوند که در این مطالعه از متانول استفاده شد [Navarro, 2009; Benamor, 2008]. پس از گذشت ۲۴ ساعت، مخلوط از صافی گذشته و درون آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس رزین‌ها وزن شده و دوباره به مدت ۲۴ ساعت درون آون قرار داده شدند. سپس مجدداً رزین‌ها وزن شدند، چنان‌چه تغییر وزنی حاصل نشده باشد، رزین‌های آغشته شده کاملاً خشک شده‌اند. در غیر اینصورت رزین‌ها باید مجدداً درون آون قرار داده شوند و پس از ۲۴ ساعت وزن شوند و این کار باید تا زمانی که جرم رزین‌ها ثابت شود، تکرار شود.

• **T2EHP و TOPO آغشته به XAD-7**  
باند جذبی مربوط به پیوند P=O در ناحیه  $1267\text{ cm}^{-1}$  و باند جذبی پیوند P-C-O کششی در ناحیه  $1031\text{ cm}^{-1}$  و پیک جذبی مربوط به پیوند C-O کششی در ناحیه  $1146\text{ cm}^{-1}$  و همچنین باند جذبی مربوط به پیوند C-H کششی در ناحیه  $2957\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. باندهای جذبی مربوط به پیوند O-H در ناحیه  $3451\text{ cm}^{-1}$  ملاحظه شدند [Draa, 2004, Anjali, 2019].

• **رزین XAD-7 آغشته به TOPO و T2EHP**  
در طیف مربوط به رزین‌های XAD-7 آغشته‌شده، یک باند و پیک جذبی در محدوده  $2952\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به پیوند کششی گروه H-C نامتقارن آلیفاتیکی است، مشاهده می‌شود که دستخوش تغییراتی شده است. باندهای جذبی مربوط به پیوند کششی متقارن C-H تغییر شکل یافته از  $\text{CH}_3$  و متیلن مشاهده می‌شوند که به نواحی  $1382\text{ cm}^{-1}$  و  $1459\text{ cm}^{-1}$  شیفت پیدا کرده‌اند. پیک‌های جذبی مربوط به پیوند C=O کششی استر به ناحیه  $1728\text{ cm}^{-1}$  و سه باند جذبی مربوط به پیوند C-O کششی استر به نواحی  $1020$ ،  $1152$  و  $1262\text{ cm}^{-1}$  شیفت پیدا کرده‌اند که علت آن، انجام فرایند آغشته‌سازی و قرار گرفتن ترکیبات فسفات درون خلل و فرج رزین‌ها است. همچنین یک باند پهن و وسیع مربوط به پیوند OH کششی در ناحیه  $3446\text{ cm}^{-1}$  حضور دارد که مربوط به آب است [Draa, 2004, Anjali, 2019].

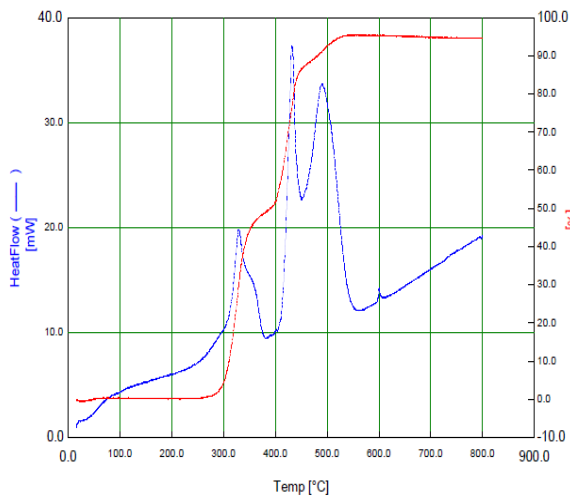
### • رزین XAD-7 آغشته به TOPO و T2EHP به همراه توریم جذب شده

طیف مربوط به رزین‌های آغشته‌شده به همراه یون‌های توریم، شباهت بسیاری به طیف رزین‌های XAD-7 خالص و طیف رزین‌های XAD-7 آغشته‌شده دارد و فقط یک پیک اضافی در ناحیه جذبی  $883\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که نشان دهنده‌ی جذب یون توریم توسط رزین آغشته‌شده است. پیک‌های جذبی در نواحی  $1026$ ،  $1152$  و  $1262\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-O کششی استر و باندهای جذبی  $1470\text{ cm}^{-1}$  و  $1399\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی متقارن C-H تغییر شکل یافته از  $\text{CH}_3$  و متیلن هستند. پیک جذبی مربوط به پیوند C=O کششی استر در عدد موجی  $1734\text{ cm}^{-1}$  دیده شد. همچنین باند جذبی پیوند کششی گروه C-H نامتقارن آلیفاتیکی در ناحیه  $2963\text{ cm}^{-1}$

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- آنالیز گروه‌های عاملی رزین‌های سنتزی با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

• **XAD-7 خالص (آغشته نشده)**  
طیف FTIR مربوط به رزین‌های XAD-7 خالص (بدون آغشته‌سازی)، همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند، یک باند و پیک جذبی را در  $2974\text{ cm}^{-1}$  که به پیوند کششی گروه C-H آلیفاتیکی مربوط است، نشان می‌دهند. علاوه بر این جذب باندهایی در  $1470\text{ cm}^{-1}$  و  $1393\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H تغییر شکل یافته از گروه  $\text{CH}_3$  و متیلن است. باند جذبی در  $1734$



شکل (۳): طیف آنالیز توزین حرارتی و مشتق توزین حرارتی برای رزین های XAD-7 آغشته شده

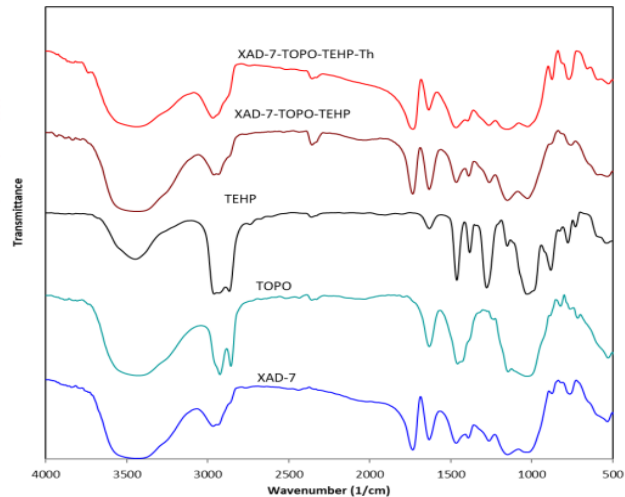
همان طور که در طیف شکل (۳) که مشخص است، با آغشته سازی رزین های XAD-7، دمای تجزیه رزین ها تغییر پیدا کرده است، که نشان دهنده حضور ترکیبات فسفاتی درون رزین است. در محدوده دمای بین ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد یک پیک کوچک ملاحظه می شود که مربوط به خروج آب از رزین می باشد. در محدوده دمای بین ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد خروج دو ترکیب فسفاتی از رزین ملاحظه می شود و در نهایت، شاهد از بین رفتن کل پلیمر در محدوده دمای بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد هستیم. با توجه به طیف های TGA که مکمل طیف های مادون قرمز هستند، می توان این نکته را استنباط کرد که فرایند آغشته سازی رزین های XAD-7 به ترکیبات فسفاتی به طور موفقیت آمیزی صورت گرفته است.

### ۳-۳- بررسی اثر پارامترهای مهم بر فرایند جذب

#### • بررسی اثر pH

برای تعیین pH بهینه جهت جذب یون های توریم بر روی رزین های آغشته شده، ابتدا ظروف پلاستیکی تمیز و شسته شده را برداشته، مقدار ۲۰ میلی لیتر از محلول حاوی یون توریم با غلظت ۱۰ میلی گرم برلیتر را داخل ظروف ریخته و ۰/۲ گرم از جاذب به آن اضافه می کنیم. سپس pH محلول های مورد نظر با استفاده از محلول ۰/۱ مولار سود و اسید نیتریک در گستره ۱۱-۳ تنظیم شد. تمامی نمونه های آماده شده به مدت ۴ ساعت درون شیکر در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. جهت آنالیز میزان توریم باقی مانده در محلول، ذرات جاذب موجود در نمونه ها با استفاده از کاغذ صافی جدا شدند. جهت پایداری نمونه ها قبل از آنالیز و همچنین حل شدن رسوبات احتمالی در اثر تنظیم pH، یک قطره اسید نیتریک غلیظ به هر کدام از نمونه ها اضافه شد. غلظت توریم موجود در نمونه ها با استفاده از آنالیز ICP اندازه گیری شد. pH رسوب توریم در غلظت مورد نظر (۱۰ میلی گرم بر لیتر) در حدود ۶،۰ شناسایی شد. با افزایش pH از این محدوده، رسوب یون توریم افزایش پیدا می کرد. این امر احتمالاً به دلیل کاهش رقابت پروتون با یون های توریم در اشغال جایگاه های فعال جاذب در pH های بالاتر می باشد. نتایج حاصل از آنالیز نشان دادند که مقدار بهینه pH برای جذب توریم در شرایط مذکور برابر با ۵/۵ است.

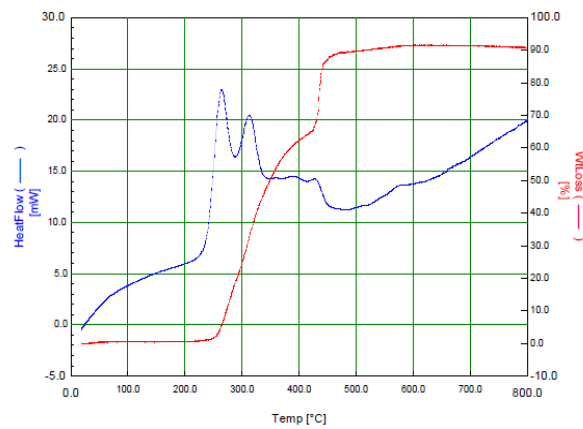
باند پهن و وسیع OH کششی که مربوط به آب است در ناحیه ۳۴۴۰  $\text{cm}^{-1}$  ملاحظه شد [Draa, 2004].



شکل (۱): طیف FTIR مربوط به همه ی ترکیبات خالص و رزین های XAD-7 آغشته شده و رزین های آغشته شده به همراه توریم جذب شده

### ۳-۲- آنالیز توزین حرارتی (TGA)

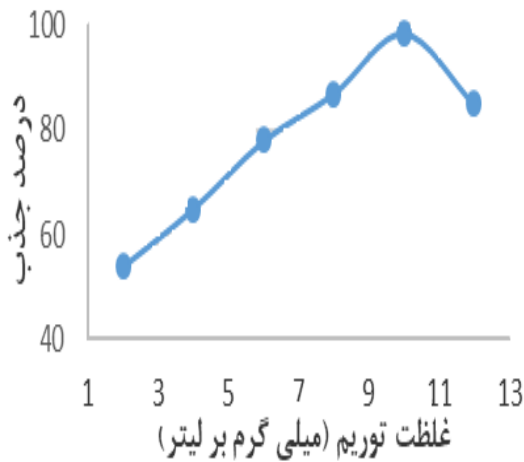
آنالیز توزین حرارتی به همراه آنالیز مشتق توزین حرارتی در فضای گاز آرگون برای رزین های XAD-7 خالص و همچنین برای رزین های XAD-7 آغشته شده به ترکیبات فسفاتی انجام شد و نتایج حاصل در شکل های (۲) و (۳) به تفصیل آورده شده اند.



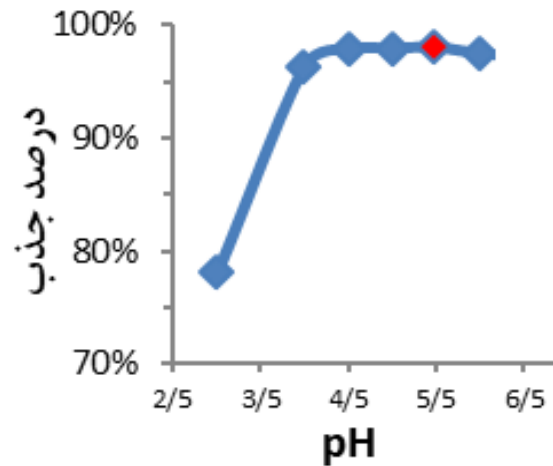
شکل (۲): طیف آنالیز توزین حرارتی و مشتق توزین حرارتی برای رزین XAD-7 خالص

آنالیز توزین حرارتی در واقع روشی است که در آن تغییرات جرم ماده بعنوان تابعی از دما یا زمان ثبت می شود. نمودار حاصل از این روش تحت عنوان ترموگرام یا نمودار تجزیه (تخریب) گرمایی ارائه می شود. رزین XAD-7 که نوعی رزین تبادل یون پلیمری آکریلیک استر است، با افزایش جریان حرارت شروع به تجزیه شدن می کند. محدوده دمای بین ۲۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد (مطابق با شکل (۲)) توسط دستگاه توزین حرارتی تعیین شد.

[Anirudhan, 2011]



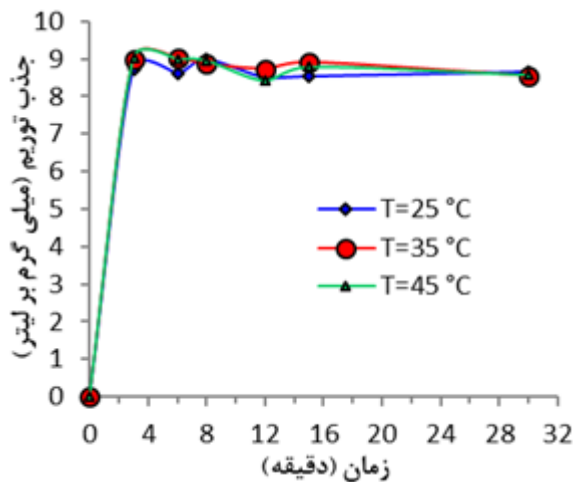
شکل (۶): درصد جذب توریم بر روی رزین‌های آغشته‌شده در غلظت‌های مختلف از توریم در محلول اولیه



شکل (۴): درصد جذب توریم بر روی رزین‌های آغشته‌شده در pH های مختلف

### • بررسی اثر زمان

برای بررسی اثر زمان، میزان جذب توریم در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. بدین منظور، نمونه‌هایی به حجم ۲۰ میلی‌لیتر حاوی توریم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۰٫۲ گرم جاذب تهیه شد و pH آنها در مقدار بهینه تنظیم شد. نمونه‌ها درون شیکر با دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. نتایج حاصل در شکل (۷) ارائه گردیده است.



شکل (۷): میزان جذب توریم در دماها و زمان‌های مختلف

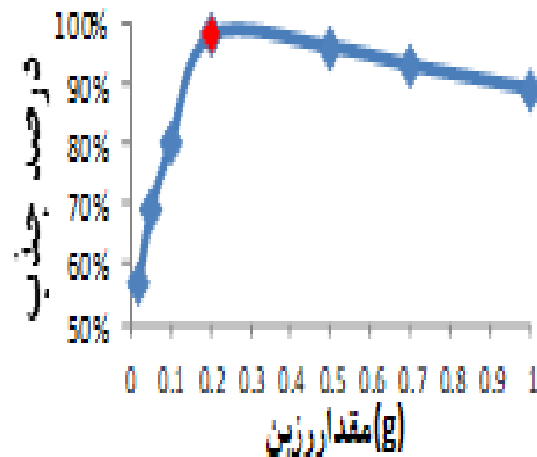
میزان جذب بر روی جاذب، هنگامی به حداکثر مقدار خود می‌رسد که بیشترین مقدار سایت‌های فعال جاذب اشغال شده است و از این زمان به بعد، درصد جذب تقریباً ثابت می‌ماند، زیرا تعداد سایت‌های خالی جاذب به شدت کاهش یافته است. از یک زمان معین به بعد (حدود ۱۶ دقیقه به بعد) میزان جذب به علت اشغال تمامی سایت‌ها ثابت باقی می‌ماند و افزایش زمان باعث افزایش جذب نمی‌شود.

### • بررسی اثر دما

به منظور بررسی اثر پارامتر دما، نمونه‌هایی حاوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول توریم با غلظت‌های ۱۰، ۱۲٫۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر در سه دمای ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد آماده گردید. پس از تنظیم pH بهینه و افزودن ۰٫۲ گرم از جاذب، نمونه‌ها درون شیکر با دماهای مذکور و سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۴ ساعت قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها صاف شدند و محلول زیر صافی، جهت تعیین میزان توریم به

### • بررسی اثر مقدار جاذب

در این مرحله، هفت نمونه حاوی ۲۰ میلی‌لیتر از محلول توریم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر را برداشته و درون نمونه‌ها مقادیر ۰٫۲، ۰٫۵، ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۵، ۰٫۷ و ۱ گرم از رزین‌های آغشته‌شده را می‌ریزیم و مقدار pH را بر روی مقدار بهینه شده (pH=۵/۵) تنظیم می‌کنیم. سپس نمونه‌ها را به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق درون شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار می‌دهیم. پس از این مدت، نمونه‌ها را از شیکر خارج کرده و صاف می‌کنیم. نتایج جذب سطحی در مقادیر مختلف جاذب در شکل (۵) ارائه شده است و بر اساس مقایسه‌ی بین درصد‌های جذب، مقدار بهینه‌ی جاذب برابر با ۰٫۲ گرم انتخاب شد.

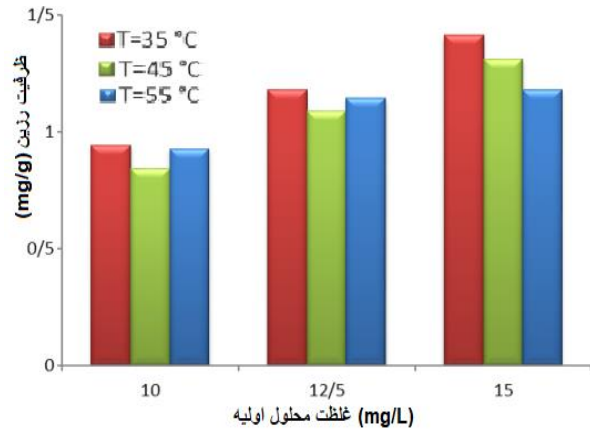
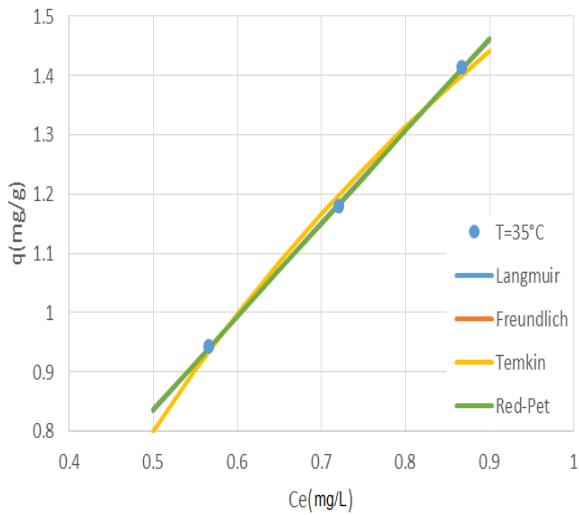


شکل (۵): درصد جذب توریم بر روی رزین‌های آغشته‌شده در مقادیر مختلف جاذب

### • بررسی اثر غلظت اولیه محلول توریم

نمونه‌هایی با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از فلز توریم به حجم ۲۰ میلی‌لیتر را انتخاب کرده، در هر یک، ۰٫۲ گرم جاذب اضافه کرده و pH بهینه را تنظیم می‌کنیم. نمونه‌ها را به مدت ۴ ساعت درون دستگاه شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) قرار می‌دهیم تا فرایند جذب صورت پذیرد. نتایج حاصل در شکل شماره (۶) نشان داده شده‌اند.

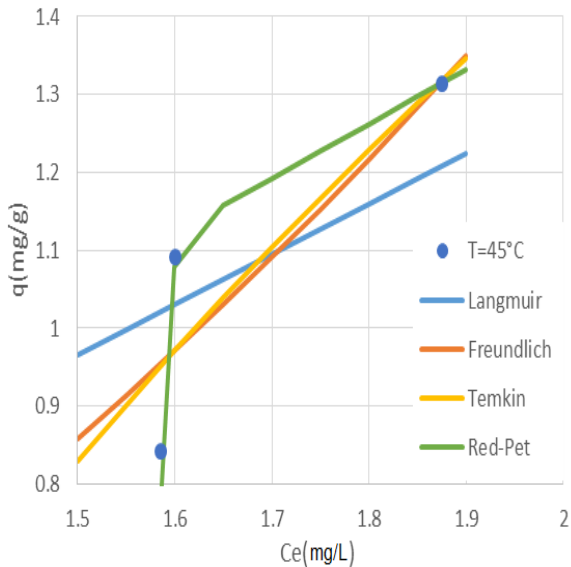
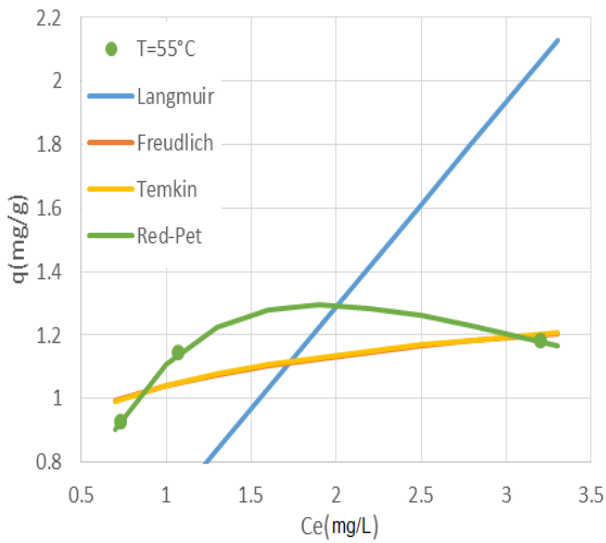
آنالیز ICP فرستاده شد. نتایج بدست آمده در شکل (۸) ارائه گردیده است.



شکل(۸): ظرفیت جذب رزین ها در غلظت های محلول اولیه و دماهای مختلف زمانی که غلظت توریم در محلول اولیه افزایش می یابد، ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. ظرفیت رزین با فرمول زیر محاسبه می شود.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)v}{w} \quad (۱)$$

که در آن  $q$  نشان دهنده ظرفیت رزین (میلی گرم بر گرم)،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب بیانگر غلظت های بعد و قبل از جذب (میلی گرم بر لیتر)،  $w$  وزن جاذب (گرم) و  $v$  حجم نمونه (لیتر) می باشد. همچنین ایزوترم های جذبی مختلف در سه دمای ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی گراد در شکل (۹) نمایش داده شده است. با توجه به نتایج آزمایشگاهی بدست آمده که در شکل های (۸) و (۹) نیز به صورت نقطه ای نمایش داده شده اند، ظرفیت رزین در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد بالاترین مقدار را داراست و به این نتیجه می رسیم که جذب در دماهای پایین تقریباً بهتر انجام می پذیرد. پارامترهای مربوط به ایزوترم های جذبی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیش-پیترسون در جدول (۱) ارائه گردیده اند. در مدل جذب لانگمویر واکنش جذب ایده آل و فرض بر آن است که حدا کثر جذب، مربوط به تک لایه اشباع شده مولکول جذب شونده روی سطح جاذب با انرژی جذب ثابت می باشد و جذب یک مولکول در یک مکان جذبی بر روی جذب مولکول های دیگر اثر نمی گذارد. مدل فروندلیچ یک مدل تجربی جذب غیرایده آل و برگشت پذیر و چندلایه های با توزیع غیر یکنواخت جذب گرما و کشش در سرتاسر سطح ناهمگن اعمال می شود. ایزوترم تمکین به دلیل اثرات متقابل جاذب و جذب شونده بر روی هم گرمای جذب در لایه های مختلف به صورت لگاریتمی کاهش می یابد. ایزوترم جذب ردلیش پیترسون، ترکیبی از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ است و اغلب برای بررسی تعادل در محدوده وسیع تری از غلظت به کار می رود.

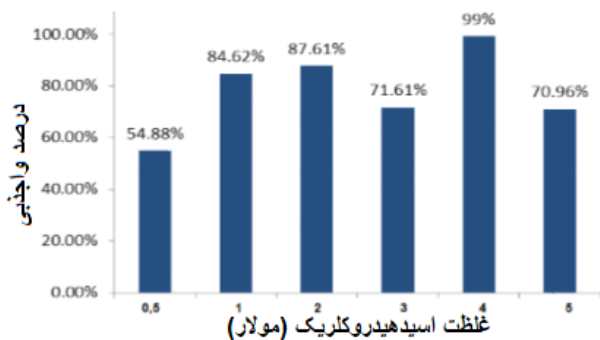


شکل(۹): نمودارهای ایزوترم های جذبی غیرخطی در دماهای مختلف

جدول (۱): پارامترهای محاسبه شده برای ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیش-پترسون

ایزوترم	پارامترها	دما (درجه سانتی‌گراد)			فرمول
		۳۵	۴۵	۵۵	
لانگمویر Langmuir	$q_m$	۲۴/۶۱۸۳	$۶/۸۷ \times ۱۰^۵$	۱/۲۹۲۶	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)$ $R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$
	$K_L$	۰/۰۷۰۱	$۹/۳۸ \times ۱۰^{-۱}$	۴/۳۱۶۳	
	$R^2$	۰/۹۹۹۴۰۸	۰/۵۷۹۶۵۳	۰/۷۳۳۵۴۹	
فروندلیچ Freundlich	$K_F$	۱/۶۱۵۶	۰/۳۹۴۳	۱/۰۳۹۴	$Log q_e = Log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) Log C_e$
	$n$	۱/۰۵۱۴	۰/۵۲۱۶	۸/۰۴۸	
	$R^2$	۰/۹۹۹۵۴۳	۰/۷۵۹۱۶۱	۰/۶۰۹۰۰۷	
تمکین Temkin	$A$	۴/۱۴۶۲	۰/۹۷۴۹	$۱/۵۸ \times ۱۰^۳$	$q_e = \frac{RT}{b} Ln A + \frac{RT}{b} Ln C_e$
	$b$	۱/۰۹۵۱	۲/۱۸۴۹	۰/۱۴۱۱	
	$R^2$	۰/۹۹۳۷۷۳	۰/۷۶۵۴۶۱	۰/۶۲۷۱۸	
ردلیش-پترسون Redlich-Peterson	$K_R$	$۲/۲ \times ۱۰^{۱۱}$	۰/۷۰۱۲	۱/۵۹	$q = \frac{K_R C}{1 + b_R C^\beta}$
	$b_R$	$۱/۳۸ \times ۱۰^{۱۱}$	$۱/۲۷ \times ۱۰^{۴۷}$	۰/۴۳۳	
	$\beta$	۰/۰۴۸۹	-۲۳۷/۶۴۱	۱/۷۵	
	$R^2$	۰/۹۹۹۵۴۴	۰/۹۹۹۷۳۳	۰/۹۹۹۵۴۳	

شستشو را بدست آورد. برای این کار، ابتدا پنج نمونه را به همان ترتیب روش فوق آماده کرده و پس از قراردادن درون شیکر (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۴ ساعت) و صاف کردن، رزین‌های باقیمانده بر روی کاغذ صافی با ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک با غلظت‌های ۰٫۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ مولار شستشو داده شدند. غلظت توریم در محلول‌های زیر صافی به کمک آنالیز ICP تعیین شدند. با توجه به شکل (۱۰)، بهترین غلظت برای شوینده (اسید هیدروکلریک)، جهت شستشوی رزین‌های آغشته شده پس از فرایند جذب، غلظت ۴ مولار است.



شکل (۱۰): درصد واچظنی توریم در غلظت‌های مختلف شوینده (اسید هیدروکلریک)

#### تعیین پارامترهای ترمودینامیکی

#### • بررسی واچظنی یون‌های توریم از جاذب توسط شوینده (احیاکننده) مناسب

بعد از این که مرحله‌ی جذب در نمونه اتفاق افتاد و نمونه از دستگاه شیکر خارج شد، از صافی گذرانده می‌شود و بر روی صافی، رزین‌های آغشته شده باقی می‌مانند که یون‌های توریم را درون خودشان جذب کرده‌اند. در این زمان، با شستشوی رزین‌ها، مرحله‌ی واچظنی انجام می‌شود، یعنی یون‌های توریم که توسط رزین‌ها جذب شده بودند، دوباره بوسیله‌ی شوینده از رزین‌ها خارج می‌شوند. برای شستشوی جاذب پس از جذب باید یک شوینده‌ی مناسب انتخاب شود. بدین منظور سه نمونه که هر یک حاوی ۲۰ میلی‌لیتر از محلول توریم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۰٫۲ گرم جاذب بودند، به مدت ۴ ساعت درون شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و دمای محیط قرار داده شدند. سپس تمامی نمونه‌ها از صافی گذرانده شدند تا جاذب‌هایی که توریم را جذب کرده بودند بر روی کاغذ صافی باقی بمانند. سپس یک نمونه با ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱ مولار، نمونه دیگر با ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱ مولار و نمونه سوم با ۱۰ میلی‌لیتر آمونیوم نیترات ۱ مولار شستشو داده شدند. محلول‌های زیر صافی که حاوی شوینده‌هایی هستند که رزین‌ها را شسته‌اند، به آزمایشگاه برای انجام آنالیز ICP انتقال داده شدند. درصد شستشو برای آمونیوم نیترات ۱ مولار برابر با ۱٫۳۱، برای اسید نیتریک ۱ مولار برابر با ۶۶٫۵۴ و برای اسید کلریدریک ۱ مولار برابر با ۸۴٫۵۴ درصد بدست آمد. اسید کلریدریک به عنوان بهترین شوینده در نظر گرفته شد و اکنون باید بهترین غلظت شوینده برای

$$\text{شیب} \rightarrow \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$$\text{عرض از مبدا} \rightarrow \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

پس از محاسبه  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  ، از معادله زیر تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) محاسبه می‌شود.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۳)$$

منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتالپی در هر سه دما نشان‌دهنده خودبخودی و گرمازا بودن واکنش جذب و مثبت بودن تغییرات آنتروپی در هر سه دما، بیانگر افزایش بی‌نظمی است.

با رسم منحنی  $\ln K_D$  نسبت به  $1/T$  و یافتن شیب و عرض از مبدا نمودار، می‌توان مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  را محاسبه کرد. به کمک مقادیر محاسبه شده  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  می‌توان مقدار  $\Delta G^\circ$  را در دماهای مختلف بدست آورد. پارامترهای محاسبه شده (تغییرات آنتالپی، تغییرات آنتروپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس) در دماهای ۳۵ ، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد در جدول (۲) نشان داده شده‌اند.

مقادیر  $\ln K_D$  از رابطه  $K_D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$  به دست می‌آید که در آن  $K_D$  ضریب توزیع،  $C_0$  و  $C_e$  غلظت‌های تعادلی و اولیه (میلی‌گرم بر لیتر)،  $m$  جرم جاذب (گرم) و  $V$  حجم محلول (میلی‌لیتر) می‌باشد. شیب و عرض از مبدا نمودار طبق روابط زیر محاسبه می‌شوند.

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۲)$$

جدول(۲): پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در سه دمای مختلف

غلظت اولیه محلول توریم (میلی‌گرم بر لیتر)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	۳۵ °C	۴۵ °C	۵۵ °C		
۱۰	-۷۲۰۴/۵۲	-۴۲۷۳	-۶۵۰۴/۳	-۳۶۵۶	۸/۲۵۵۸۰۲
۱۲/۵	-۷۱۵۳/۱۸	-۴۹۱۱/۶	-۶۰۵۴/۸	-۳۶۲۹/۱	۸/۲۱۴۲۳۲
۱۵	-۷۱۴۷/۵۳	-۴۹۸۱/۴	-۳۳۳۹/۶	-۲۸۳۵/۱	۷/۹۳۹۸۷

### بررسی اثر یون‌های مزاحم

به علت حضور یون‌فلزهای مزاحم در نمونه سنگ معدن، بررسی تاثیر آنها بر میزان جذب توریم بر روی رزین‌های آغشته‌شده، بسیار حائز اهمیت است. از آنجا که غلظت توریم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شده بود به محلول‌هایی از فلزات مزاحم نیاز بود که غلظت آنها برای هر یک از فلزات ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد. به منظور بررسی اثر فلزات مزاحم بر فرایند جذب در محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر فلز توریم، فلزات مزاحم را به قدری اضافه می‌کنیم تا غلظت آنها در محلول برابر با ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر گردد. بنابراین نمونه‌هایی را با حضور فقط یک گونه مزاحم و فلز توریم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و نمونه‌ای را با حضور فقط فلز توریم بدون حضور هیچ مزاحمی و با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه می‌کنیم. با توجه به اینکه پنج نوع فلز مزاحم را مورد بررسی قرار دادیم و با داشتن یک نمونه از هر فلز مزاحم و یک نمونه هم بدون فلز مزاحم، ما دارای شش نمونه ۲۰ میلی‌لیتری خواهیم بود که درون هر یک، ۰٫۲ گرم از جاذب را می‌ریزیم و پس از تنظیم pH آنها به مقدار ۵٫۵، نمونه‌ها را به مدت ۴ ساعت درون دستگاه شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و در دمای محیط قرار می‌دهیم تا فرایند جذب اتفاق بیافتد. سپس آنها را صاف کرده و نتایج به وسیله دستگاه ICP تعیین می‌شوند. همانطور که مشاهده می‌شود جاذب در حضور گونه‌های مزاحم نیز قادر است توریم را با درصد بالایی جذب کند که موثر بودن ترکیبات فسفاتی را نشان می‌دهد.

جدول(۳): میزان جذب توریم در حضور یون‌های مزاحم

یون‌های مزاحم	غلظت جذب شده (mg/L)	درصد استخراج (E)
توریم بدون حضور فلز مزاحم	۸٫۹۴	٪۹۹٫۰۰
توریم با حضور اورانیوم (U)	۸٫۸۴۹	٪۹۸٫۳۲
توریم با حضور مولیبدن (Mo)	۷٫۵۷۵	٪۸۴٫۱۷
توریم با حضور منیزیم (Mg)	۸٫۵۰۵	٪۹۴٫۵۰
توریم با حضور آهن (Fe <sup>+3</sup> )	۸٫۷۱۵	٪۹۶٫۸۳
توریم با حضور تیتانیوم (Ti <sup>+3</sup> )	۸٫۴۶۳	٪۹۴٫۰۳

### ۴- نتیجه‌گیری

از نتایج بدست آمده از این پژوهش مشخص می‌شود، جذب سطحی توریم توسط رزین‌های آمبرلیت XAD-7 آغشته به ترکیبات فسفاتی (TOPO – T2EHP) در سیستم ناپیوسته یک روش کارآمد جهت حذف یون‌های توریم از نمونه‌های آبی می‌باشد. جاذب آغشته شده به ترکیبات فسفاتی در pH بهینه برابر با ۵٫۵ بالاترین میزان جذب را از خود نشان می‌داد. با بررسی طیف‌های FTIR و TGA، مشخص شد که مکانیسم غالب در جذب یون‌های توریم توسط رزین‌ها، مکانیسم جذب سطحی می‌باشد. در بررسی واجذبی (احیاءپذیری) جاذب، در سیستم ناپیوسته مشخص شد که محلول ۴



جاذب (جذب به میزان ۹۹٪) و انتخاب صحیح ترکیبات فسفاتی به عنوان مواد استخراج کننده کمکی برای رزین مورد استفاده جهت حذف و بازیابی یون‌های توریم (واجبی به میزان ۹۹٪) از نمونه های آبی می‌باشد. ایزوترم‌های جذب برای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و ردلیش-پترسون مورد بررسی قرار گرفت که داده های بدست آمده از تحقیق انجام گرفته، تطابق خوبی با معادله ایزوترمی ردلیش-پترسون در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد (ضریب رگرسیون برابر با ۰/۹۹۹۵) داشتند.

#### سیاسگزاری

از پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران به دلیل کمک و همکاری در این پروژه تحقیقاتی تشکر می‌شود.

مولار HCl بهترین شوینده برای احیای جاذب اشباع شده از یون های توریم است. مقدار غلظت اولیه‌ی بهینه در این بررسی، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار بهینه جاذب برابر با ۰.۲ گرم بود. اثر زمان و دماهای مختلف بر روی ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. طبق داده‌های بدست آمده از پارامترهای ترمودینامیکی از جمله آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس واکنش جذب سطحی یون‌های توریم بر روی این جاذب، گرما زا و خودبخودی بود که شرایط مطلوبی برای انجام آزمایش است. جذب توریم در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد بهترین نتیجه را به همراه داشت که مطابق با پیش بینی بود. در بررسی سینتک جذب توریم مشخص گردید که فرایند جذب بر روی رزین‌های XAD-7 آغشته به ترکیبات فسفاتی در ۳ دقیقه به صورت کامل انجام شد. این موضوع نشان‌دهنده قدرت جذب بالای

#### منابع

- Abdi, S., Ansari, M., Khani, M.H.2020. Application of polyaniline nanocomposites in the trapping of thorium ions from aqueous solutions: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Progress in Nuclear Energy* 130: 103537-103547.
- Alguacil F.S., Alonso M., Lozano L.J.2004. Chromium (III) Recovery from Waste Acid Solution by Ion Exchange Processing Using Amberlite IR-120 Resin: Batch and Continuous Ion Exchange Modeling, *Chemosphere*. 57(8),789-793
- Anirudhan, T. S., Rejeena. S. R. 2011.Thorium (IV) Removal and Recovery from Aqueous Solutions using Tannin-Modified Poly (glycidylmethacrylate)-Grafted Zirconium oxide Densified Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 13288–13298.
- Awasthi, A., Dipaloy D. 2019. Application of Amberlite XAD-7HP resin impregnated with Aliquat 336 for the removal of Reactive Blue - 13 dye: Batch and fixed-bed column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7,103502.
- Benamor,M., Bouariche, Z., Belaid,T., Draa M.T. 2008.Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di (2- ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. *Separation and Purification Technology*. 59(1),74-84
- Bhalara, P. D., Punetha, D., Balasubramanian, K. 2015. Kinetic and isotherm analysis for selective thorium (IV) retrieval from aqueous environment using eco-friendly cellulose composite". *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12:3095–3106.
- Chandramouleeswaran, S., Ramkumar, J., Sudarsan, V., Reddy, A.V.R. 2011. Boroaluminosilicate glasses: novel sorbents for separation of Th and U, *J. Hazard. Mater.* 198 , 159-164.
- Chandramouleeswaran, S., Ramkumar, J. 2014. n-Benzoyl-n-phenylhydroxylamine impregnated Amberlite XAD-4 beads for selective removal of thorium, *J. Hazard. Mater.* 280, 514-523.
- Draa, M.T., Belaid, T., Benamor. M. 2004. Extraction of Pb(II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272) *Separation and Purification Technology*, 40,77–86.
- Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T., Arslan, G.2005. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) from Aqueous Solution on Amberlite IR-120 Synthetic Resin, *J. Colloid Interface Sci.*, 282, 20-25 .
- Dolatyari, L., Yaftian, M.R., Rostannia, S., 2018. Adsorption of Th(IV) and U(VI) on functionalized SBA-15 mesoporous silica materials using fixed bed column method; breakthrough curves prediction and modeling, *Sep. Sci. Technol.* 53, 1282-1294.
- Dolatyarim, L., Yaftian, M.R., Rostannia, S., 2017.Th (IV)/U(VI) Sorption on Modified SBA–15 Mesoporous Materials in Fixed–Bed Column, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 36, 115-125.
- Fruchter, J.S., Robertson, D.E., Evans, J.C., Olsen, K.B., Lepel, E.A., Laul, J.C., et al., 1980. Reports—Mount St. Helens ash from the 18 May 1980 eruption: chemical, physical, mineralogical and biological properties. *Science* 209 (4461), 1116–1125.

- Gabor, A., Davidescu, C. M., Negrea, A., Ciopec, M., Mnuteean, C., Duteanu, N., Negrea, P. 2016. Sorption properties of Amberlite XAD 7 functionalized with sodium  $\beta$ -glycerophosphate. *Pure Appl. Chem.* 2016, 88(12), 1143–1154.
- Hongxia, Z., Zheng, D., Zuyi, T., 2006. Sorption of thorium (IV) ions on gibbsite: effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid, *Colloid. Surface. A*, 278, 46-52.
- Korkisch, J., Steffan, I. 1977. Determination of uranium and Thorium after anion exchange separation, *Analy. Chimica. Acta*, 90, 151-158.
- Kumar Jha M., Van Nguyen N., Lee J., Jeong J., Yoo J. 2009. Adsorption of Copper from Sulphate Solution of Low Copper Contents Using the Cationic Resin Amberlite IR120, *J. Hazard. Mater.* 164, 948-953.
- Kuroda, P.K., Barbod, T., Bakhtiar, S.N. 1987. Effect of the eruptions of Mount St. Helens and El Chichon on the ratios of thorium and uranium isotopes in rain. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 111, 137–146.
- Lorenz J. K., Ellis, A. B. 1998. Surfactant-semiconductor interfaces: perturbation of the photoluminescence of bulk cadmium selenide by adsorption of Tri-n-octylphosphine oxide as a probe of solution aggregation with relevance to nanocrystal stabilization,” *Journal of the American Chemical Society*, 120: 10970–10975.
- Mahmoud, M. A., Abutaleb, A., Maafa, I.M.H., Qudsieh, I.Y., Elshehy, E.A. 2019. Synthesis of polyvinylpyrrolidone magnetic activated carbon for removal of Th (IV) from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 11: 100191-100200
- McNabb, G.J., Kirk, J.A., Thompson, J.L. 1979. Radionuclides from phosphate-ore processing plants: the environmental impact after 30 years of operation. *Health Phys.* 37 (4), 585–587.
- Merdivan, M., Düz, M.Z., Hamamci, C., 2001. Sorption behaviour of uranium (VI) with N, N-dibutyl-N'-benzylthiourea impregnated in Amberlite XAD-16. *Talanta* 55 (3), 639–645.
- Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., Galiatsatou, P., Konstantopoulou, C., Oikonomou, D. 2003. Thorium removal by different adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 97, 71-82.
- Mihăilescu, M., Negrea, A., Ciopec, M. 2019. Gold (III) adsorption from dilute waste solutions onto Amberlite XAD7 resin modified with L-glutamic acid. *Sci Rep*, 9, 8757, 1-13.
- Moore, J.W., Sutherland, D.J., 1981. Distribution of heavy metals and radionuclides in sediments, water, and fish in an area of Great Bear Lake contaminated with mine wastes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 10 (3), 329–338.
- Navarro, R., Guzman, J., Saucedo, I., Revilla, J., Guibal, E., 2007a. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. *Waste Manage.* 27 (3), 425–438.
- Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Gonzalez, M.P., Garcia, S., Guibal, E., 2007b. Zinc(II) extraction from hydrochloric acid solution using Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 921 (Tri-octyl phosphine oxide). *Solvent Extr. Ion Exch.* 25 (2), 273–297.
- Navarro, R., Gallardo, V., Saucedo, I., Guibal, E. 2009. Extraction of Fe (III) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 resin impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921) *Hydrometallurgy*, 98, 257–266.
- Orabi, S. A., Elenein · S., Abdulmoteleb, S., 2019. Amberlite XAD 2010 Impregnated with Chrome Azurol S for Separation and Spectrophotometric Determination of Uranium and Thorium. *Chemistry Africa*. 2, 673–688.
- Prochaska, K., Walczak, M., Staszak, K. 2002. Estimation of Trioctylphosphine Oxide (TOPO) Diffusion Coefficients by Dynamic Adsorption Measurements in Model Extraction Systems; *Journal of Colloid and Interface Science* 248, 143–148.
- Remya, P.N., Reddy, M.L., 2004. Solvent extraction separation of titanium (IV) vanadium (V) and iron(III) from simulated waste chloride liquors of titanium minerals processing industry by the trialkylphosphine oxide Cyanex 923. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (7), 734–741.
- Ribeiro, C.P., Costa, A.O.S., Lopes, I.P.B., Campos, F.F., Ferreira, A.A., Salum, A., 2004. Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier. *J. Membr. Sci.* 241 (1), 45–54.
- Saberyan, K., E. Zolfonoun, M. Shamsipur, and M. Salavati-Niasari. 2010. Amberlite XAD-4 impregnated with a new pentadentate Schiff base: A chelating collector for separation and preconcentration of trace amounts of gallium (III) and indium (III). *Acta Chimica Slovenica* 57, 222–229.

- Sill, C.W., 1977. Determination of thorium and uranium isotopes in ores and mill tailings by alpha spectrometry. *Anal. Chem.* 49 (4), 618–621.
- Singh, M., Sengupta, A., Jayabun, S.k., Ippili. T.2017. Understanding the extraction mechanism, radiolytic stability and stripping behavior of thorium by ionic liquid based solvent systems: evidence of ionexchange and solvation mechanism, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 311,195-208.
- Yılmaz C.E., Aslani, M.A.A., Aslani, C.K.2020. Removal of thorium by modified multi-walled carbon nanotubes: Optimization, thermodynamic, kinetic, and molecular dynamic viewpoint *Progress in Nuclear Energy.* 127: 103445-103456