

بازیابی عناصر خاکی نادر از محلول فروشویی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی با استفاده از ترکیب دو روش رسوب گیری و استخراج با حلال

سعيد علمدار ميلاني*'، احسان فرحمند'، بهزاد مراغه ميانجي'

۱. پژوهشکدهی چرخهی سوخت هستهای، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸٤۸۲–۱۱۳۵۰، تهران ـ ایران ۲. گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، صندوق پستی: ۱۶۳–۱۱۱۵۰، تهران ـ ایران

كلیدواژه ها: عناصر خاکی نادر، لانتانیدها، کنسانترهی آ پاتیت، استخراج حلالی، ایران مرکزی

Recovery of Rare Earth Elements from Leach Liquor of Apatite Concentrate of Central Iran Using Combined Precipitation and Solvent Extraction Methods

S.A. Milani^{*1}, B.E. Farahmand², B. Maraghe Mianji¹

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran 2. Department of Mining Engineering, Researches and Sciences Campus, Azad University, P.O.Box: 14115-143, Tehran – Iran

Abstract: The extraction and concentration of rare earths from leach liquor of apatite concentrate of central Iran were investigated using combined precipitation and solvent extraction methods. Precipitation was carried out to remove undesirable ions and solvent extraction method using tri-n-butyl-phosphate (TBP) as an extractant was employed to separate and concentrate rare earth elements. The XRD studies demonstrated that fluro-apatite, ancrite and calcite are the comprising minerals in the examined mica (apatite) and fluro-apatite is the predominant mineral. The amount of rare earth element-oxides including Y, Ce, La, Pr and Nd were determined by means of X-ray florescence (XRF) analysis. The other chemical composition of apatite consists of: SiO₂, CaO, Fe₂O₃ and P₂O₅. First, acid leaching operation was carried out by using nitric acid. The analytical investigation of the obtained leach liquor indicated that interfering ions include: Fe(II), Mg(II), Ca(II), S(IV), P(V) and F(I). The precipitation studies confirmed that the process was rapid and highly efficient to remove the interfering ions without removing rare earth elements. The effect of different variables such as extractant concentration, nitric acide concentration, temperature, contact time and V_{org}/V_{aq} were investigated and the optimum conditions for separation of lanthanides by TBP were determined. Selective stripping of lanthanides from the loaded organic phase were studied using nitric acid. The separation of rare earths by TBP was observed to be significant and more than 90 percent of rare earth elements were extracted. The thermodynamic functions of lanthanides extraction process have been calculated.

Keywords: Rare Earth Elements, Lanthanids, Apatite Concentrate, Solvent Extraction, Central Iran

*email: salamdar@aeoi.org.ir

www.SID.ir



۱. مقدمه

در سال های اخیر، جداسازی و پرعیارسازی عناصر خاکی نادر با افزایش تقاضا برای این عناصر و ترکیب های آن ها اهمیت فراوانی یافته است. از مهم ترین کاربردهای این عناصر می توان به کاربرد آن ها در کنترل کننده های رآکتورهای هسته ای (به عنوان جاذب نوترون برای اسکاندیم (Sc) و اوروپیم (Eu)، اندازه گیری شار نوترون برای دیسپروسیم (Dy)، غلاف نوترون برای فلز گادولینیم (Gd)، کنترل هسته ای برای عنصر اربیم (Er) و دیگر برای عناصر ایتربیم و لوتسیم)، ساخت کاتالیزورهای پتروشیمی، برای عناصر ایتربیم و لوتسیم)، ساخت کاتالیزورهای پتروشیمی، جاذب امواج زیر قرمز، تصفیه و پالایش نفت خام، تولید ابررساناها و ابرمغناطیس ها، تراشه و دیسک سخت کامپیوترها، لامپ های رنگی، به عنوان فسفر قرمز در تلویزیون های رنگی، ...

براساس مطالعه های انجام شده، میزان عناصر خاکی نادر در کنسانتره ی آپاتیت ایران مرکزی مجموعاً برابر ۹۰۷، درصد (۹۰۷۰ppm) است [۳] که در مقایسه با ذخایر ماگمایی از جمله کنسانتره ی آپاتیت ذخیره ی کولا^(۱) روسیه با عیار ۹۳، درصد، ذخیره ی پالفوس^(۲) با عیار ۸۸، درصد و ذخیره ی کوودور^(۳) با عیار ۱۴، درصد، همچنین ذخایر رسوبی کشورهای اردن، فلسطین اشغالی و مراکش با عیار به ترتیب ۱۰،۰، ۱۰،۰ و ۸۰، درصد عناصر خاکی نادر [۴] ۵]، کنسانتره ی آپاتیت ایران

استخراج و جداسازی لانتانیدها از یکدیگر به علت شباهت بسیار زیاد بین خواص فیزیکی و شیمیایی آنها، همچنان یک چالش به شمار میآید. بنابراین، ارایهی روشی که جداسازی انتخابی آنها را میسر سازد، همواره مورد توجه است [۶، ۷]. از مهمترین روشهای استخراج و بازیابی لانتانیدها میتوان استخراج با حلال و تبادل یونی را نام برد. عملیات جداسازی به روش رسوب گیری، بیشتر برای محلولهای با غلظتهای نسبتا بالا به کار میرود. از این روش در پرعیارسازی لانتانیدها از محلول فروشویی در بسیاری از موارد استفاده شده است. بازده پایین این روش در غلظتهای پایین از جمله محدودیتهای آن

روشهای مؤثر در حذف ناخالصیها در بازیابی لانتانیدها از محلول فروشویی است.

یکی از محدودیتهای روش کروماتوگرافی تبادل یون عدم کارآیی آن در فرایندهایی است که در آنها ناخالصیهای زیادی در کنار یون(های) هدف موجود است. در چنین شرایطی، به دلیل اشباع سریع ستون، از کارآیی آن به شدت کاسته می شود.

استخراج حلالی یک روش چند کاربردی برای حذف، جداسازی و تغلیظ یون،های فلزی در محیط های آبی مخلوط فلزات است و همچنین در استخراج فردی هر یک از لانتانیدها یا مجموع آن ها به کار می رود [۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶]. نتایج مطالعات پرستون و دوپریز (۱۹۹۰) نشان داد که تری بوتیل فسفات و سایر ترکیبات آلی فسفر در بازیابی عناصر خاکی نادر از محیطهای نیتراتی مفید هستند ولی ضریب جداسازی برای هر دو عنصر خاکی نادر مجاور معمولاً کوچک و در محدودهی ۱٫۲ تا ۲٫۲ قرار دارد [۲۷]. در مطالعههای متعدد دیگری، استخراج انتخابی برخی از لانتانیدها با استفاده از حلالهای تجاری چون سیانکس ۳۰۱ [۱۲]، سیانکس۹۲۵ [۱۷] و سیانکس۹۲۳ [۲۴] گزارش شده است. برخی از این گزارشها نشاندهندهی محدودیتهایی چون تشکیل امولسیون، جداسازی ضعیف سیانکس۹۲۱ و ضرورت عریانسازی (۴) چند مرحلهای برای سیانکس۹۲۳ هستند. بنابراین پژوهش در زمینهی جستجوی حلالها و شرایط بهتر همچنان ادامه دارد. با وجود مطالعات وسيع برای استخراج و جداسازی عناصر خاکی نادر به ویژه در محیطهای ساختگی، بازیابی آنها از ماتریس های پیچیدهی حاوی یون های مزاحم در فرآوری کانسنگهای مختلف حایز اهمیت بررسی و ارزیابی بیش تر است.

این مقاله، با ترکیب دو روش رسوب گیری و استخراج حلالی به جداسازی و خالصسازی مجموع عناصر خاکی نادر اصلی موجود در کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی در مقیاس آزمایشگاهی میپردازد. ابتدا، حذف برخی عناصر مزاحم با استفاده از روش رسوب گیری و سپس بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با استفاده از استخراج کنندهی تری بوتیل فسفات در کروزین، و همچنین عریانسازی فاز آلی باردار با استفاده از عریانساز نیتریک اسید در محدودهی غلظتی ۰/۵ تا ۶/۳ مول بر لیتر مورد بررسی تجربی قرار گرفته است.

۲. مواد و روشها ۱.۲ مواد

از حلال تری بوتیل فسفات (TBP) با فرمول شیمیایی ۲۶۶٬۳۲ g mol⁻¹ مولکولی ^۲-۲۶۶٬۳۲ و چگالی ۲۰٫۹۷۳ g cm^{-۳} و همچنین از رقیق کننده ی کروزین از نوع آلیفاتیک به چگالی ^۳-۸۵ g cm و با نقطه ی اشتعال ۷۰ درجه ی سلسیوس، هر دو تهیه شده از شرکت فلو کا، استفاده شد. نیتریک اسید از شرکت مرک تهیه شد. همه ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲.۲ تجهیزات آزمایش

برای تعیین فاز نمونه ینماینده، الگوی پراش پودری پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس ملل PW1800 با خط طیفی تابش تک رنگ ملام می ا طول موج A۱۵۴۰۴ ثبت شد. تجزیه ی عنصری نمونه ینماینده، با استفاده از طیف سنج فلوئورسانی پرتو ایکس مدل Axford ED2000 انجام پذیرفت. تنظیم و اندازه گیری PH محلول، با استفاده از دستگاه H تنظیم و اندازه گیری یا محلول، با استفاده از دستگاه H استفاده از دستگاه طیف منج عبار یونهای فلزی در محلول، با استفاده از دستگاه طیف منج نشری اتمی پلاسمای جفت شده ی رمید. از سانتریفوژ مدل ICP-AES با سرعت ۲۰۰۰ رمید. از سانتریفوژ مدل J-21C Centrifuge با سرعت مزاحم رسید. از سانتریفوژ مدل J-21C Centrifuge با سرعت ۲۰۰۰ استفاده شد. همزنی مخلوط فازها با استفاده از همزن مغناطیسی مدل Kika Werke wilminaton, Nc 26405 صورت مدل Kika Werke wilminaton, Nc 26405

جداسازی دو فاز آلی و آبی از مخلوط در حال تعادل فازها، با استفاده از قیف جداکننده انجام پذیرفت.

۳.۲ انحلال اسیدی نمونهی نمایندهی کنسانترهی آپاتیت

نیتریک اسید، سولفوریک اسید، و هیدروکلریک اسید عوامل فروشویی متداول برای استحصال عناصر خاکی نادر از کنسانترهی آپاتیت هستند. میزان بازیابی عناصر خاکی نادر به نوع اسید مورد استفاده برای فروشویی و نحوهی حضور عناصر خاکی نادر مربوطه بستگی دارد. عناصر خاکی نادر را میتوان از محلول حاصل از انحلال آپاتیت در نیتریک اسید یا از محلول فروشویی

ریس حاصل از انحلال آپاتیت در سولفوریک اسید و یا از فسفریک اسید استحصال نمود. میتوان عناصر خاکی نادر را از طریق انحلال آپاتیت به وسیلهی هیدروکلریک اسید نیز استحصال نمود؛ اما استفاده از هیدروکلریک اسید به عنوان عامل فروشویی آپاتیت چندان متداول نیست.

با انتخاب نیتریک اسید به عنوان عامل فروشویی، شرایط استفاده شده در این مرحله، همان شرایط بهینهی به دست آمده از فروشویی کنسانترهی آپاتیت است [۳]. فروشویی اسیدی در دمای ۶۰ درجهی سانتی گراد، با نیتریک اسید ۶۰ درصد، در مدت ۳۰ دقیقه، با نسبت جامد به مایع ۳۰ درصد، برای ابعاد م برابر با ۵۰ میکرون، و سرعت همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت.

٤.۲ رسوب گیری و جدایش اولیه

به منظور حذف یا کاهش برخی یونهای مزاحم موجود در محلول فروشویی، از روش رسوب گیری به کمک آمونیاک (رسوب گیری زمان َبَر) و رسوب گیری در سانتریفوژ (رسوب گیری زمان – کوتاه) استفاده شد. برای این کار با تنظیم pH محلول فروشویی به کمک آمونیاک در ۳٫۵، برخی ناحالصیها به صورت رسوب از محلول حذف شدند. عملیات جدایش با سانتریفوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و در مدت ۱۲ دقیقه انجام شد.

0.۲ استخراج لانتانیدها و عریانسازی فاز آلی

فازهای آبی از انحلال مقادیر مناسبی از کنسانترهی آپاتیت در محلولهای حاوی ۲۵، تا ۶/۴ مول بر لیتر HNO۳ تهیه شدند. آزمایشهای استخراج حلالی از محلولهای نیترات حاصل از مرحلهی رسوب گیری به درون فاز آلی محتوی ۲۰۳۳ تا ۲۶۵ مول بر لیتر تری بوتیل فسفات انجام شدند. حجمهای مساوی (۱۰ میلی لیتر از هر کدام) از محلولهای آلی و آبی با هم مخلوط و با استفاده از همزن مکانیکی در دمای محیط به مدت ۵ دقیقه (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه همزده شدند. سپس به محلولها امکان داده شد که تهنشین شوند و در ادامه با استفاده از قیف جداکننده جدا شدند. روال آزمایش به این صورت بود که در هنگام تغییر یکی از متغیرها

سایر عوامل ثابت نگه داشته می شدند. غلظت یون های فلزی در فاز آبی قبل و بعد از استخراج اندازه گیری شد. غلظت یون های فلزی در فاز آلی از طریق موازنه ی جرم محاسبه شد.

آزمایش های عریانسازی فاز آلی از عناصر خاکی نادر با استفاده از غلظت های مختلف نیتریک اسید انجام شدند.

۱.0.۲ تجزیهی شیمیایی

فاز آبی نهایی در آزمایش های استخراج حلالی و عریان سازی فاز آلی باردار در پایان هر آزمایش برای تعیین عیار عناصر خاکی نادر مورد تجزیهی عنصری قرار گرفت. غلظت یون های فلزی در فاز آلی از طریق موازنهی جرم محاسبه شد. میزان انتقال یون های فلزی از فاز آبی به فاز آلی با ضریب (یا نسبت) توزیع، C، تعریف شده به صورت زیر، مشخص می شود

در حالت تعادل، مقدار بزرگتر D نشاندهندهی تمایل بیش تر یون فلزی به انتقال از فاز آبی به فاز آلی است. ضریب یا نسبت عریانسازی، 'D، با رابطهی زیر تعریف می شود

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

واکنش استخراج حلالی لانتانیدها می تواند چنین نوشته شود [۲۸]

$$\operatorname{RE}_{\operatorname{aq}}^{*+} + \operatorname{\mathfrak{r}}(\operatorname{NO}_{\tau}^{-})_{\operatorname{aq}} + \operatorname{\mathfrak{r}} \operatorname{TBP}_{\operatorname{org}} \stackrel{K}{\rightleftharpoons} (\operatorname{RE}(\operatorname{NO}_{\tau})_{\tau}.\operatorname{\mathfrak{r}} \operatorname{TBP})_{\operatorname{org}}(\operatorname{\mathfrak{r}})$$

که در آن شاخصهای aq و org نشاندهندهی گونهها در فازهای، به ترتیب، آبی و آلی هستند. ثابت واکنش میتواند چنین نوشته شود

$$K = \frac{[RE(NO_{r})_{r}, rTBP]_{org}}{[RE^{r_{+}}]_{aq}[NO_{r}^{-}]_{aq}^{r}[TBP]_{org}^{r}}$$
(*)

که در آن ضریب توزیع چنین است

$$D = \frac{[RE(NO_{r})_{r}.rTBP]_{org}}{[RE^{r}]_{aq}} = K[NO_{r}^{-}]_{aq}^{r}[TBP]_{org}^{r} \quad (\Delta)$$

 V_{org} محجم فاز آبی حاوی w_1 گرم از ماده یحل شده و V_{aq} کرم از ماده یحل شده ی حجم فاز آلی باشد و بعد از استخراج، وزن ماده یحل شده ی باقی مانده در فاز آبی w_7 باشد، آن گاه غلظت در حال تعادل در فاز آلی برابر فاز آبی برابر با w_7/V_{aq} و غلظت در حال تعادل در فاز آلی برابر با v_7/V_{org} است. بنابراین

$$D = \frac{(w_{y} - w_{y})/V_{org}}{w_{y}/V_{aq}}$$
(9)

با استفاده از ضریب توزیع درصد استخراج چنین محاسبه می شود

$$E = \frac{1 \cdot \cdot D}{D + V_{aq} / V_{org}}$$
(V)

در مواردی که حجم فازهای آلی و آبی (مانند مورد مقالهی حاضر) برابر باشد، معادلهی (۷) به معادلهی زیر کاهش می یابد

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \mathbf{D}}{\mathbf{v} + \mathbf{D}}$$

میزان جداسازی دو عنصر، با ضریب جداسازی، تعریف شده به صورت نسبت ضریب توزیع دو عنصر، مشخص می شود.

۳. نتايج و بحث

۱.۳ ترکیب کنسانترهی آپاتیت

روش تعیین ترکیب فازهای کانی شناسی نشان داد که نمونهی نمایندهی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی شامل کانیهای فلورو آپاتیت، آنکریت و کلسیت است که در بین آنها فلورو آپاتیت، کانی غالب است.

جدول ۱ نتایج تجزیهی عنصری نمونهی نمایندهی کنسانترهی آپاتیت را نشان میدهد. براساس اطلاعات این جدول اکسید عناصر ایتریم، سریم، لانتانیم، پروزئودیمیم و نئودیمیم در کنسانتره، مجموعاً ۰٬۹۰۷ درصد و میزان کلسیت و سیلیس، به ترتیب، ۴۸٬۲ درصد و گوگرد و فلوئور، به ترتیب، ۳۵٬۰ و ۳٬۰۵ درصد است.



جدول ۱. ترکیب شیمیایی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی

SiOr	Al ₇ O _۳	FerOr	CaO	Na _r O	MgO	K _τ O	ΤiΟ _r	MnO	BaO	Cr ₇ O ₇	تركيب
۲,•۶	• ,۴	۴,۸۵	۴۸,۲	۰٫۵۳	1,177	۰,۰۵	•,••¥	•/111	•/11	•,••1	عيار (٪)
CuO	SrO	$V_{\tau}O_{\delta}$	WO۲	REO	F	Cl	SO۳	$P_{\tau}O_{\flat}$	LOI	دیگر عناصر	تركيب / عنصر
											(1)

۲.۳ حذف ناخالصیها از محلول فروشویی

جدول ۲ نتایج تجزیهی عنصری محلول فروشویی نمونهی نمایندهی کنسانترهی آپاتیت را نشان میدهد. براساس اطلاعات این جدول، علاوه بر لانتانیدهای مورد نظر، یونهای مزاحمی نیز با غلظتهای بالا در محلول فروشویی وجود دارند. برای حذف يونهای مزاحم (Fe(III، (II)، (II) و (Ca(II)، که تقريباً بیش ترین مقدار را دارند، رسوب گیری به کمک آمونیاک انجام شد. محدودیت این روش زمان طولانی فرایند صاف کردن بود. علاوه بر این، پدیده ی همرسوبی باعث رسوب مقدار نسبتاً زیادی از لانتانیدها می شد. برای جلوگیری از رسوب لانتانیدها، رسوب گیری سریع به کمک سانتریفوژ انجام شد. نتایج این آزمایش ها در جدول ۳ نشان داده شده است. براساس اطلاعات این جدول، رسوب گیری با استفاده از سانتریفوژ از کارآیی خوبی در حذف عناصر مزاحم از محلول فروشویی برخوردار است. در این آزمایشها یونهای فلزی (Fe(III و Mg(II) به صورت رسوب از محلول خارج شدند و درصد بالایی از یونهای (II) نیز از محلول حذف شد. با اضافه کردن سدیم نیترات به محلول فروشویی و همزدن آن در دمای ۷۰ درجهی سانتی گراد فلوئور باقىمانده از طريق جدا نمودن رسوب سديم فلوروسیلیکات از محلول حذف شد. این، در حالی است که ميزان حذف لانتانيدها از محلول حدود /١۶ بود.

۳.۳ تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازیابی لانتانیدها از فاز آبی ۱.۳.۳ اثر غلظت استخراج *ک*ننده

برای تعیین اثر غلظت استخراج کننده بر میزان بازیابی عناصر خاکی نادر از محلول فروشویی، آزمایش هایی در گسترهی غلظتی ۰٬۰۷۳ تا ۳٬۶۵ مول بر لیتر طراحی و اجرا شدند. قدرت اسیدی محیط معادل ۶٫۵ مول بر لیتر [H⁺]، زمان اختلاط دو فاز ۵

دقیقه، و دمای آزمایش، همان دمای آزمایشگاه بود. نتایج در شکل ۱ نشان داده شدهاند. همان طور که در شکل ۱ مشاهده مىشود درصد بازيابى Nd(III)>Ce(III)>La(III)>Y(III) است. جیا و همکاران همین ترتیب بازیابی را برای تنها چند عنصر خاکی نادر با استفاده از استخراج کنندهی D_rEHPA گزارش نمودند [۲۹]. کراییکاو و سرینوتاکال نیز بازیابی خاکیهای نادر از محیط نیتراتی در pH=۳ با استخراج کنندهی تری بو تیل فسفات را مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که با افزایش عدد اتمی عناصر خاکی نادر، ضریب توزیع افزایش مییابد [۳۰]. عناصر خاکی نادر تحت مطالعه در این مقاله، نئودیمیم، سریم، لانتانيم و ايتريم داراي اعداد اتمي، به ترتيب، برابر با ۶۰، ۵۸، ۵۷، و ۳۹ هستند. با توجه به شکل ۱ میزان بازیابی از ترتیب عدد اتمی پیروی می کند. براساس اطلاعات جدول ۴، ترتیب افزایش بازیابی یون های فلزی از (Y(III) به Nd(III) ارتباط مستقیم با افزایش نسبت بار به شعاع (Z/r) آنها دارد. رابطهی بین میزان بازیابی و نسبت بار به شعاع یونی با معادلهی بورن (۵) مطابقت دارد [۳۱]. این معادله نشان میدهد که ثابتهای پایداری کاتیونها برای لیگاندهای یکسان (در صورت عدم وجود تأثیرات ساختاری) به «Z/r» مربوط هستند.

همچنین در شکل ۱ دیده می شود که درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی تا غلظت ۲٬۹۲ مول بر لیتر استخراج کننده افزایش می یابد. افزایش غلظت استخراج کننده مطابق معادلهی (۳) موجب جابه جایی واکنش استخراج به سمت راست یعنی افزایش درصد بازیابی از فاز آبی می شود، و این افزایش با یک روند کندتر تا غلظت ۳٬۶۵ مول بر لیتر (استخراج کننده ی خالص) ادامه می یابد. از نتایج روشن است که غلظت ۳٬۶۵ مول بر لیتر استخراج کننده (استخراج کننده بدون رقیق سازی) بهترین بازیابی برای لانتانیدها را فراهم می آورد.



جدول ۲. نتایج تجزیهی عنصری محلول فروشویی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی

غلظت (ppm)	عنصر	غلظت (ppm)	عنصر
1	Ca	٣٢٧,٢	La
180.	Fe	AA•,٩	Ce
۲۳۰۰	Mg	341,V	Nd
094	Р	Y • V/ Y	Y
1.1.	S		
9140	F		

جدول ۳. نتایج خالصسازی لانتانیدها با روش رسوب گیری و با استفاده از سانتریفوژ

ميزان حدّف (٪)	شکل يوني عنصر	عنصر
٨٧	Ca (II)	
٩٩,٩٨	Fe (III)	
۶.	Mg (II)	عناصر مزاحم
٩٧	P (V)	1. 5.5
99,77	F (I)	
AV, FY	S (IV)	
11	La (III)	
19	Ce (III)	لانتانيدها
11	Nd (III)	-
11	Y (III)	



شکل ۱. درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی به صورت تابعی از غلظت استخراج کننده (^۱- ۲۵°C ،t_{contact}=۵min ،[HNO_r]، ۲۵°C، (V_o/V_{aq}:۱/۱).

د مطالعه	رنهای فلزی مور	ع اع يوني براي يو	٤. نسبت بار به ش	جدول
Y(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)	يون
۲٫۱۷	٣,٠۵	٣/١٩	٣٫٣١	Z/r*
•. 11 .). • • • • • •				

۲.۳.۳ اثر غلظت نیتریک اسید

از آن جا که TBP توانایی استخراج نیتریک اسید به صورت (X=1, ۲, ۳, ۴) TBP.xHNO_r را دارد [۲۸، ۲۲]، فرایند استخراج با تری بوتیل فسفات در قدرتهای اسیدی کم محیط بهینه می شود. بررسی اثر غلظت نیتریک اسید در محدودهی غلظتی بین ۲۵ ، ۲ مول بر لیتر در دمای آزمایشگاه انجام شد. مدت زمان ترکیب فازها بر روی همزن مغناطیسی ۵ دقیقه بود. در شکل ۲ تغییرات درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با تغییر غلظت نیتریک اسید آورده شده است. همانطور که مشاهده مى شود، بازيابي لانتانيدها با افزايش غلظت نيتريك اسيد افزايش یافته و در غلظت ۵٫۰ مول بر لیتر به بیشینه مقدار خود میرسد. نيتريك اسيد به عنوان يك منبع يون نيترات استخراج يونهاى فلزى را بهبود مىبخشد (اثرى شبيه به اثر اخراج با نمكزنى^(۶)) اما آن همچنین در قدرتهای اسیدی بالاتر برای استخراج شدن با تری بوتیل فسفات، با یون های فلزی رقابت می کند، به طوری که با افزایش بیشتر غلظت نیتریک اسید، بازیابی لانتانیدها به عنوان نتيجهای از هماستخراجی نيتريک اسيد کاهش می يابد [۳۲]. براساس نتایج به دست آمده، غلظت ۰٫۵ مول بر لیتر نیتریک اسید بهترین شرایط برای بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با استفاده از تری بوتیل فسفات را فراهم می کند. مشاهدات مشابهی در رفتار استخراجي لانتانيدها با سيانكس-٢٧٢ [٣٣] و سيانكس٩٢٣ [۲۴] از محیط نیتریک اسید، و با تری اکتیل آمین در تتراکلرید کربن از محیطهای سولفوریکی [۳۲] گزارش شده است.

۳.۳.۳ اثر دما

دمای بهینهی تعادل برای تکمیل بازیابی لازم است. همچنین استفاده از پایین ترین دمای تعادل حالت مطلوب است که این، تکمیل واکنش و جدایش مؤثر فازها را با هم سازگار میسازد.

بستگی بازده استخراج لانتانیدها به دما در گسترهی دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجهی سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها در قدرت اسیدی معادل ۵٫۰ مول بر لیتر [⁺H] و در زمان اختلاط ۵ دقیقه انجام شدند. از نتایج به دست آمده (شکل ۳) به وضوح دیده می شود که دمای محیط (۲۵°۲) می تواند به عنوان بهترین دما در نظر گرفته شود. از داده های به دست آمده روشن است که بازیابی لانتانیدها با افزایش دما کاهش می یابد. این به معنی آن است که فرایند استخراج لانتانیدها به وسیلهی تری بوتیل فسفات فرایندی گرمازا است. رفتاری شبیه این به وسیلهی دیگر فرایندی گرمازا است. رفتاری شبیه این به وسیلهی دیگر



.(V_o/V_{aq} :۱/۱ ,T=۲۵°C , $t_{contact}$ =۵min ,[TBP]=۳,۶۵mol L⁻¹) اسید (V_o/V_{aq} :۱/۱ ,T=۲۵°C).



شکل ۳. تغییرات بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با دما (^۱-TBP]=۳٫۶۵mol L)، (V_o/V_{aq}:۱/۱، t_{contact}=۵min، [HNO_r]=۰,۵mol L).

۱.۳.۳.۳ پارامترهای ترمودینامیکی

فرایند استخراج با حلالهای آلی اغلب فرایندی گرمازا است. با استفاده از رابطهی وانتهوف و با به دست آوردن آنتالپی واکنش به ماهیت گرمازا بودن واکنش استخراج میتوان دست یافت [۳۶]

$$\log D = \frac{\Delta S}{r_{,}r_{,}r_{R}} - \frac{\Delta H}{r_{,}r_{R}r_{R}T}$$
(9)

کم در آن R ثابت گازها و برابر ^۲ ۸^{-۱} ۸ ۸٬۳۱۴ J mol ۸٬۳۱۴ است. همان طور که از رابطهی (۹) برمی آید یک رابطهی خطی بین (D) و عکس درجه حرارت وجود دارد. لذا، اگر این خط راست ترسیم شود، از روی ضریب زاویه و عرض از مبداء آن می توان به ترتیب، مقادیر AH و SA را محاسبه کرد. در شکل ۴ می توان این خطوط را ملاحظه نمود. مقدار انرژی آزاد گیبس نیز از رابطهی زیر قابل محاسبه است

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{(1.)}$$

مقادیر کمیتهای ترمودینامیکی مربوط به واکنش استخراج حلالی لانتانیدها در جدول ۵ آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول، مقدار AH مربوط به واکنش استخراج لانتانیدها منفی و در نتیجه فرایند استخراج آنها گرمازا است. از اینرو، افزایش دما موجب جابهجایی واکنش استخراج به سمت چپ یعنی در جهت کاهش درصد بازیابی از فاز آبی می شود.

همچنین منفی بودن انرژی آزاد گیبس حاکی از آن است که فرایند استخراج لانتانیدها، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه خودی است.



شکل ٤. نمودار تغییرات log D لانتانیدها به صورت تابعی از عکس دما.

جدول ٥. كميتهاي ترموديناميكي مربوط به استخراج لانتانيدها با TBP

_	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔH (kJ/mol)	استخراج شونده	استخراج كننده
	-0,81	۶,۶۲	$-\Upsilon/\Lambda V$	La(III)	TBP
	-٣/۴١	۴,۷۹	-۲,۱۰	Ce(III)	TBP
	-1·,AY	٩٫٣١	$-A_{/}YA$	Nd(III)	TBP
	-Y,• ۵	٣/١١	-1,1.	Y(III)	TBP
	-0,4V	-۵/۹۶	-٣ _/ ٨۶	REEs	TBP

٤.۳.۳ اثر زمان تماس دو فاز

تشکیل کمپلکس بین استخراج کننده و یون فلز در فاز آبی و انتقال آن به فاز آلی مستلزم زمان است. در واقع این مرحله یک فرایند زمان بَر است. برای تعیین اثر زمان و به دست آوردن مقدار مناسب آن، آزمایش هایی در بازهی زمانی ۱ تا ۹ دقیقه انجام شد. نتایج به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شدهاند. بدیهی است که یک زمان تماس ۵ دقیقه برای جداسازی مؤثر لانتانیدها کاملا کفایت میکند. افزایش بیش تر زمان تماس در ورای ۵ دقیقه تغییرات ناچیزی را در بازیابی لانتانیدها موجب می شود. عثمان ابدل نبی دسو کی نیز استخراج مایع – مایع لانتانیدها از محیطهای سولفوریکی را بررسی و گزارش نمودند که زمان ۵ دقیقه برای استخراج مؤثر لانتانیدها با استخراج کننده ی تری اکتیل آمین در کربن تتر اکلرید کافی است [۳۷].

٥.٣.٣ اثر نسبت حجمي فازها

نسبت حجمي فازها در استخراج با حلال معمولاً با توجه به مسايل اقتصادى طورى تعيين مىشود كه مقدار كمترى استخراج كننده مصرف شود [۳۷]. کاهش نسبت فاز آلی به فاز آبی از یک طرف باعث کاهش ضریب توضیع و از طرف دیگر باعث صرفهجویی در مصرف استخراج کننده میشود. مطالعهی نسبت بین دو فاز، تحت شرایط بهینهی پیش از این تعیین شده و برای نسبت فاز آلی به آبی در محدوده ی ۰٫۲۵ تا ۳ انجام شد. نتایج آزمایش ها (شکل ۶) نشان داد که افزایش نسبت فاز آلی به آبی، همان طور که انتظار میرود، باعث افزایش درصد استخراج میشود؛ ولی باید توجه داشت که مصرف بیش از حد حلال از لحاظ اقتصادی توجیه پذیر نیست. از طرف دیگر، به دلیل افزایش استخراج سایر عناصر، میزان جداسازی کاهش می یابد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود درصد استخراج در نسبت فاز آلی به آبی ۱ به بالاترین مقدار خود، که برای نسبت فاز آلی به آبی ۲ به دست آمد، نزدیک و تغییرات درصد استخراج از این به بعد بسیار به آرامی انجام میشود. بنابراین نسبت فاز آلی به آبی ۱ را میتوان نسبت فاز بهینه در نظر گرفت.



شکل 0. رابطه بین درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی و زمان تماس بین دو فاز آلی و آبی (^۱-T=۲۶٬۵mol L^{-۱})، (TBP]=۳٬۶۵mol L^{-۱})، (V_o/V_{aq}:۱/۱).



شکل ۲. تغییرات درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با نسبت فاز آلی به آبی (¹⁻ T=۲۵°C ،t_{contact}=۵min ،[HNO_r]=۰,۵mol L]). TBP]=۳,۶۵mol L

٤. عريانسازي فاز آلي

برای شستشوی فاز آلی باردار به منظور خارجسازی لانتانیدها از آن، از محلول نیتریک اسید در محدودهی غلظتی ۰،۰۸ تا ۸، مول بر لیتر استفاده شد. عملیات شستشوی فاز آلی طی زمان ۵ دقیقه و با نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱ انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایشها در شکل ۷ نشان داده شده است. به وضوح دیده میشود که درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آلی با کاهش غلظت نیتریک اسید به عنوان عامل شستشوی فاز آلی افزایش می یابد و در غلظت ۱،۰ مول بر لیتر نیتریک اسید به بیشینه مقدار خود می رسد و از آن به بعد تقریباً ثابت می ماند. در نتیجه غلظت ۰،۰ مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینهی عامل عریان ساز انتخاب شد.



شکل ۷. تغییرات بازیابی لانتانیدها از فاز آلی برحسب غلظت عریانساز (نیتریک اسید) (V_{aq}/V_o:1/۱،T=۲۵°C ،t_{contact}=۵min).

0. رسوب گذاری عناصر خاکی نادر

رسوب گذاری عناصر خاکی نادر از فاز آبی نهایی با افزایش اگزالیک اسید ٪۱۰ تحت شرایط همزنی آهسته با دور پایین و به مدت یک ساعت به انجام رسید. این عمل تا زمانی که رسوب تشکیل و به صورت یکنواخت دربیاید، یعنی دیگر به مقدار آن افزوده نشود ادامه داشت (۱–pH). سپس رسوب، صاف شده و به مدت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه داخل آون در دمای ۶۰ درجهی سانتی گراد خشک شد. آنگاه رسوب جدا شده و به کوره منتقل و تا دمای ۸۰۰ درجهی سانتی گراد حرارت داده شد. رسوب حاصل در ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۰ درصد حل و با استفاده از تجزیهی عنصری میزان خلوص مجموع عناصر خاکی نادر در آن

٦. نتیجه گیری

مطالعهی تجربی کارآیی استخراج کنندهی تری بوتیل فسفات در جداسازی مجموع لانتانیدهای اصلی در حضور یونهای مزاحم با غلظتی بیش از هزار برابر آنها از محلول فروشویی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی در مقیاس آزمایشگاهی نشان داد که روش استخراج حلالی در کل روش مؤثری برای بازیابی لانتانیدها از محلول پیچیدهی فروشویی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی است و TBP به طور کلی برای استخراج مجموع عناصر خاکی نادر از محلول نیترات آنها، اما نه برای جداسازی فردی آنها مناسب است.

جدول ٦. تجزیه ی عنصری محلول حاصل از انحلال رسوب عناصر خاکی

			نادر
مقدار (ppm)	مقدار (٪)	عنصر	_
541.	۵٫۴۸	Ca	_
21.	• /• * 1	Fe	
36.	• ,• ٣۶	Mg	
1748	17,49	Р	
*1	• / ۲ ۱	S	
۸۱۷۹۰۰	۸۱/ ۲۹	REEs	

آزمایش های رسوب گیری سریع به کمک سانتریفوژ نتایج رضایتبخشی را در حذف ناخالصیها و یون های فلزی مزاحم از محلول فروشویی ارایه داد.

تلفیق دو روش رسوب گیری به کمک سانتریفوژ و استخراج حلالی امکان جداسازی لانتانیدها از ماتریس های پیچیدهی حاوی یون های مزاحم با غلظتی بیش از هزار برابر آنها را فراهم نمود. بیش از ٪۹۰ لانتانیدها از محلول فروشویی نمونهی نمایندهی کنسانترهی آپاتیت ایران مرکزی بازیابی شد.

بررسی های ترمودینامیکی استخراج حلالی مجموع لانتانیدها با تری بوتیل فسفات نشان داد که مقدار منفی $\overline{\Delta H}$ فرایند (مجمع مقدار منفی $\overline{\Delta G}$ -) حاکی از گرمازا بودن آن و مقدار منفی $\overline{\Delta G}$ (موید خودبهخودی بودن آن است.

یینوشتها:

۱. Kola

۲. Palfos

۳. Kovodor

۴. Stripping

۵. Born

۶. Salting Out



- 1. K. M. Franken, A roast-leach process for extraction of rare earth from complex monazite-xenotime concentrates, Sep. Sci. and Tech, 30 (1995).
- 2. Karl A Gschneidner, Rare earths; the fraternal fifteen, U.S. Atomic Energy Commission Division of Technical Information (1964).
- 3. A. Bagherieh, Determination of Rare Earth Elements in Products of Chadormalu Iron Ore Concentrator Plant, Master Degree Thesis, Islamic Azad University, Science and Research Branch-Tehran, 17-18 (2006) 41-57.
- 4. C. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of rare earths, CRC Press INC (2005).
- C. Koopman, G. J. Witkamp, Ion exchange extraction during continious recrystallization of CaSO₄ in the phosphoric acid production process: Lanthanide extraction efficiency and CaSO₄ particle shap, Hydrometallurgy, 63 (2002) 51-60.
- 6. S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy, Solvent extraction and separation of rare earts from phosphoric acid solutions with TOPS 99, Hydrometallurgy, 110 (2011) 50-55.
- 7. D. Fontana, L. Pietrelli, Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant, J. of Rare Earths, 27 (2009) 830.
- H. Li, F. Guo, Z. Zhang, D. Li, Z. Wang, A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P₃₅₀, J. of Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 995- 998.
- 9. M. Monir, A. Nabawia, A. Mohammed, Recovery of lanthanids from abu tartur phosphate rock, Egypt, Hydrometallurgy, 52 (1999) 199.
- 10.C. A. Morias, V. S. T. Ciminelli, Recovery of Europium from rare earth chloride solution, Hydrometallurgy, 49 (1998) 176.

- 11.R. Chi, X. Zhang, G. Zhu, Z. A. Zhou, W. Wu, C. Wang, Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine desactivation, Minerals Engineering, 17 (2004) 1037.
- 12.A. Bhattacharyya, P. K. Mohapatra, S. A. Ansari, D. R. Raut, V. K. Manchanda, Separation of trivalent actinides from lanthanides using hollow fiber supported liquid membrane containing Cyanex-301 as the carrier, Journal of Membrane Science 312 (2008) 1–5.
- 13.I. L. Dukov, V. M. Jordanov, Synergistic solvent extraction of lanthanides with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-one and aliphatic amines: influence of the ammonium salt ions, Monatshefte für Chemie/ Chemical Monthly, 127 (1996) 1109-1114.
- 14.S. Inoue, Q. Zhang, M. Uto, Solvent extraction of lanthanides(III) with N-p-Phenylbenzoyl-Nphenylhydroxylamine, Solvent Extraction and Ion Exchange, 22 (2004) 121–133.
- 15.Y. Komatsu, H. Freiser, Extraction separation of trivalent lanthanide metals with bis(2,4,4trimethylpentyl) phosphoric acid, Analytica Chimica Acta, 222 (1989) 397-404.
- 16.Li Ke-an, H. Freiser, Extraction of lanthanide metals with bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, Solvent Extraction and Ion Exchange, 4 (1986) 739-755.
- 17.W. Li, X. Wang, H. Zhang, S. Meng, D. Li, Solvent extraction of lanthanides and yttrium from nitrate medium with Cyanex 925 in heptane, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 82 (2007) 376-381.
- 18.J. W. Mitchel, C. V. Banks, Synergic solvent extraction of lanthanides with mixtures of aliphatic fluorinated [beta]-diketones and organophosphorus donors, Talanta, 19 (1972) 1157–1169.
- 19.E. O. Otu, Alan D. Westland, Liquid–liquid extraction of some MII and MIII ions with 2ethylhexylhydrogenphenylphosphonate, Polyhedron, 8 (1989) 1307-1313.



- 20.E. O. Otu, Allan D. Westland, Solvent extraction with organophosphonic monoacidic esters, Solvent Extraction and Ion Exchange, 8 (1990) 759-781.
- 21.D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier, W. J. Driscoll, Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 4 (1957) 334–343.
- 22.D. F. Peppard, Progress in the Science and Technology of Rare Earths, in: L. Eyring (Ed.), Pergamon, Oxford, Oxford, (1964) 89-108.
- 23.J. S. Preston, A. C. Du Preez, Solvent extraction of the trivalent lanthanides and yttrium by mixtures of 3,5-diisopropylsalicylic acid and neutral organophosphorus compounds, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 60 (1994) 317-325.
- 24.B. S. Shaibu, M. L. P. Reddy, A. Bhattacharyya, V. K. Manchanda, Evaluation of Cyanex 923-coated magnetic particles for the extraction and separation of lanthanides and actinides from nuclear waste streams, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 301 (2006) 312-318.
- 25.K. Shimojo, Solvent extraction of lanthanides into an ionic liquid containing N,N,N0,N0-Tetrakis (2-pyridylmethyl) ethylenediamine, Chemistry Letters, 35 (2006) 484–485.
- 26.J. Tang, C. M. Wai, Solvent extraction of lanthanides with a crown ether carboxylic acid, Analytical Chemistry, 58 (1986) 3233–3235.
- 27.J. S. Preston, A. C. Du Preez, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Amsterdam 883-894 (1990).
- 28.J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G. M. Chopping, Solvent extraction principles and practice, second edition, Marcel Dekker Inc, (2004).

- 29.Q. Jia, Z. Li, W. Zhou, W. H. Li, Studies on the solvent extraction of rare earths from nitrate media with a combination of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and secoctylphenoxyacetic acid, Wiley Intersci. Pub., www.interscience.wiley.com, (2008) 565-569.
- 30.J. Kraikaew, W. Srinuttakul, Batch simulation of rare earths extractive separation by di (2ethyl-hexyl) phosphoric acid and Tributylphosphate in kerosene, Min. Met. Mat., S 14 (2004) 79-88.
- 31.G. R. Choppin, C. Musikas, J. Rydberg, T. Sekine, Solvent extraction principle and practice, Marcel Dekker Inc., New York (2004).
- 32.O. A. E. N. Desouky, Liquid-Liquid Extraction of Rare Earth Elements From Sulfuric Acid Solutions, Ph.D. thesis, University of Leeds, United Kingdom, (2006) 30-107.
- 33.S. A. Milani, M. Eskandari Nasab, Extractive Separation of Thorium, Uranium and Rare Earths from Nitrate Medium by Cyanex272, Nuclear Science and Technology, 63 (2013) 20-31.
- 34.S. B. Savvin, Organic Reagents of the Arsenazo III Group, Atomizdat, Moscow (197 1).
- 35. Youshao, S. Chaohong, S. Guoxin, Z. Jiankang, B. Borong; Pro. of the. Int. Conf on uranium extraction, China (1996) 84.
- 36.S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the plam tree, Int. J. Env. Sci. Tech. 4 (2007) 11-17.
- 37.S. Binczyydka, H. Hafner, Crystal chemistry of europium in feldspare, Acta Crystalloger, A43 (1987).