



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

سعید علمدار میلانی^{۱*}، احسان فرحمند^۲، بهزاد مراغه میانجی^۱

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، صندوق پستی: ۱۴۳-۱۴۱۱۵، تهران - ایران

چکیده: استحصال و پرعیارسازی عناصر خاکی نادر (به نمایندگی لانتانیم، سریم، نئودیمیم و ایتیریم) از محلول فروشویی کنسانتره‌ی آپاتیت ایران مرکزی با استفاده از ترکیب دو روش رسوب‌گیری برای حذف یون‌های مزاحم و استخراج حلالی برای جداسازی و تغلیظ عناصر خاکی نادر به وسیله‌ی حلال آلی تری بوتیل فسفات (TBP) مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی نماینده‌ی کنسانتره‌ی آپاتیت نشان داد که کانی‌های تشکیل‌دهنده‌ی آن شامل فلوروآپاتیت، آنکریت و کلسیت بود که در بین آن‌ها فلورو آپاتیت، کانی غالب است. مطالعات فلوروسانی پرتو ایکس (XRF) حاکی از آن است که اکسید عناصر خاکی نادر ایتیریم، سریم، لانتانیم، پرازئودیمیم و نئودیمیم حدود ۰۹ درصد از کل ترکیب شیمیایی را به خود اختصاص داده‌اند. P_2O_5 ، Fe_2O_3 ، CaO ، SiO_2 دیگر ترکیبات با اهمیت کنسانتره‌ی آپاتیت هستند. ابتدا عملیات فروشویی اسیدی، با نیتریک اسید انجام شد. تجزیه‌ی عنصری محلول حاصل از فروشویی اسیدی نشان داد که علاوه بر خاکی‌های نادر، یون‌های مزاحمی چون $Fe(III)$ ، $Mg(II)$ ، $Ca(II)$ ، $S(IV)$ ، $P(V)$ و $F(I)$ نیز در محلول وجود دارند. بررسی فرایند رسوب‌گیری نشان داد که رسوب‌گیری سریع در سانتی‌فیوژ، از کارآیی خوبی در حذف و یا دست‌کم در کاهش این یون‌های مزاحم بدون حذف قابل ملاحظه‌ی عناصر خاکی نادر برخوردار است. تأثیر متغیرهای غلظت استخراج‌کننده، غلظت نیتریک اسید، دما، زمان تماس، نسبت فازها، V_{org}/V_{aq} ، بررسی و شرایط بهینه برای عملکرد استخراج‌کننده‌ی TBP برای جداسازی لانتانیدها تعیین شد. عریان‌سازی انتخابی فاز آلی باردار از لانتانیدها با استفاده از نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. میزان بازیابی لانتانیدها از محلول فروشویی کنسانتره‌ی آپاتیت بیش از ۹۰ درصد تعیین شد. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند استخراج لانتانیدها محاسبه شدند.

کلیدواژه‌ها: عناصر خاکی نادر، لانتانیدها، کنسانتره‌ی آپاتیت، 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, AEOL, 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 fluoro-apatite, ancrite and calcite are the comprising minerals in the examined mica (apatite) and fluoro-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: SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 and P_2O_5 . 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



۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، جداسازی و پرعیارسازی عناصر خاکی نادر با افزایش تقاضا برای این عناصر و ترکیب‌های آن‌ها اهمیت فراوانی یافته است. از مهم‌ترین کاربردهای این عناصر می‌توان به کاربرد آن‌ها در کنترل‌کننده‌های رآکتورهای هسته‌ای (به عنوان جاذب نوترون برای اسکاندیم (Sc) و اوروپیوم (Eu)، اندازه‌گیری شار نوترون برای دیسپروسیم (Dy)، غلاف نوترون برای فلز گادولینیم (Gd)، کنترل هسته‌ای برای عنصر اریتم (Er) و دیگر کاربردهای مشابه در فن‌آوری هسته‌ای و در تولید رادیوداروها برای عناصر ایتریوم و لوتسیم)، ساخت کاتالیزورهای پتروشیمی، شیشه‌های رنگی، صنایع آلومینیم و فولاد، صنایع لیزر، شیشه‌های جاذب امواج زیر قرمز، تصفیه و پالایش نفت خام، تولید ابرساناها و ابرمغناطیس‌ها، تراشه و دیسک سخت کامپیوترها، لامپ‌های رنگی، به عنوان فسفر قرمز در تلویزیون‌های رنگی، ... اشاره کرد [۱، ۲].

براساس مطالعه‌های انجام شده، میزان عناصر خاکی نادر در کنسانتره‌ی آپاتیت ایران مرکزی مجموعاً برابر ۰/۹۰۷ درصد (۹۰۷۰ ppm) است [۳] که در مقایسه با ذخایر ماگمایی از جمله کنسانتره‌ی آپاتیت ذخیره‌ی کولا^(۱) روسیه با عیار ۰/۶۳ درصد، ذخیره‌ی پالفوس^(۲) با عیار ۰/۴۸ درصد و ذخیره‌ی کوودور^(۳) با عیار ۰/۱۴ درصد، هم‌چنین ذخایر رسوبی کشورهای اردن، فلسطین اشغالی و مراکش با عیار به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۸ درصد عناصر خاکی نادر [۴، ۵]، کنسانتره‌ی آپاتیت ایران مرکزی دارای عیار مناسبی از عناصر خاکی نادر است.

استخراج و جداسازی لانتانیدها از یک‌دیگر به علت شباهت بسیار زیاد بین خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها، هم‌چنان یک چالش به شمار می‌آید. بنابراین، ارابه‌ی 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 رسوب‌گیری، بیش‌تر برای محلول‌های با غلظت‌های نسبتاً 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 است [۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱]. با این حال، روش رسوب‌گیری یکی از

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 می‌شود. استخراج حلالی یک روش چند کاربردی برای حذف جداسازی و تغلیظ یون‌های فلزی در محیط‌های آبی مخلوط فلزات است و هم‌چنین در استخراج فردی هر یک از لانتانیدها یا مجموع آن‌ها به کار می‌رود [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]، سیانکس ۹۲۵ [۱۷] و سیانکس ۹۲۳ [۲۴] گزارش شده است. برخی از این گزارش‌ها نشان‌دهنده‌ی محدودیت‌هایی چون تشکیل امولسیون، جداسازی ضعیف سیانکس ۹۲۱ و ضرورت عریان‌سازی^(۴) چند مرحله‌ای برای سیانکس ۹۲۳ هستند. بنابراین پژوهش در زمینه‌ی جستجوی حلال‌ها و شرایط بهتر هم‌چنان ادامه دارد. با وجود مطالعات وسیع برای استخراج و جداسازی عناصر خاکی نادر به ویژه در محیط‌های ساختگی، بازیابی آن‌ها از ماتریس‌های پیچیده‌ی حاوی یون‌های مزاحم در فرآوری کانسنگ‌های مختلف حایز اهمیت بررسی و ارزیابی بیش‌تر است.

این مقاله، با ترکیب دو روش رسوب‌گیری 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 رسوب‌گیری و سپس بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با استفاده از استخراج‌کننده‌ی 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 $C_{12}H_{27}O_4P$ ، جرم مولکولی $266.32 \text{ g mol}^{-1}$ و چگالی 0.973 g cm^{-3} و هم‌چنین از رقیق‌کننده‌ی کروزین از نوع آلیفاتیک به چگالی 0.85 g cm^{-3} و با نقطه‌ی اشتعال 70°C درجه‌ی سلسیوس، هر دو تهیه شده از شرکت فلوکا، استفاده شد. نیتریک اسید از شرکت مرک تهیه شد. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲.۲ تجهیزات آزمایش

برای تعیین فاز نمونه‌ی نماینده، الگوی پراش پودری پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس مدل PW1800 با خط طیفی تابش تک‌رنگ K_{α} مس با طول موج 1.5404 \AA ثبت شد. تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی نماینده، با استفاده از طیف‌سنج فلورسانسی پرتو ایکس مدل Axford ED2000 انجام پذیرفت. تنظیم و اندازه‌گیری pH محلول، با استفاده از دستگاه pH متر مدل CG841 و تعیین عیار یون‌های فلزی در محلول، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری اتمی پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) مدل Liberty 150AX Turbo به انجام رسید. از سانتریفوژ مدل J-21C Centrifuge با سرعت 3000 دور بر دقیقه برای رسوب دادن سریع برخی یون‌های مزاحم استفاده شد. هم‌زنی مخلوط فازها با استفاده از هم‌زن مغناطیسی مدل Kika Werke wilminaton, Nc 26405 صورت گرفت.

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

ژپس 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 60°C درجه‌ی سانتی‌گراد، با نیتریک اسید 60% درصد، در مدت 30 دقیقه، با نسبت جامد به مایع 30% درصد، برای ابعاد d_8 برابر با 50 میکرون، و سرعت هم‌زن 200 دور بر دقیقه انجام گرفت.

۴.۲ رسوب‌گیری و جدایش اولیه

به منظور حذف یا کاهش برخی یون‌های مزاحم موجود در محلول فروشویی، از روش رسوب‌گیری به کمک آمونیاک (رسوب‌گیری زمان‌بر) و رسوب‌گیری در سانتریفوژ (رسوب‌گیری زمان-کوتاه) استفاده شد. برای این کار با تنظیم pH محلول فروشویی به کمک آمونیاک در 3.5 ، برخی ناهالسی‌ها به صورت رسوب از محلول حذف شدند. عملیات جدایش با سانتریفوژ با سرعت 3000 دور بر دقیقه و در مدت 12 دقیقه انجام شد.

۵.۲ استخراج لانتانیدها و عریان‌سازی فاز آلی

فازهای آبی از انحلال مقادیر مناسبی از کنسانتره‌ی آپاتیت در محلول‌های حاوی 0.25 تا 6.4 مول بر لیتر HNO_3 تهیه شدند. آزمایش‌های استخراج حلالی از محلول‌های نیترات حاصل از مرحله‌ی رسوب‌گیری به درون فاز آلی محتوی 0.073 تا 3.65 مول بر لیتر تری بوتیل فسفات انجام شدند. حجم‌های مساوی (10 میلی‌لیتر از هر کدام) از محلول‌های آلی و آبی با هم مخلوط و با استفاده از هم‌زن مکانیکی در دمای محیط به مدت 5 دقیقه (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) با سرعت 250 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



که در آن ضریب توزیع چنین است

$$D = \frac{[RE(NO_3)_r \cdot 2TBP]_{org}}{[RE^{r+}]_{aq}} = K[NO_3^-]_{aq}^r [TBP]_{org}^r \quad (5)$$

اگر V_{aq} حجم فاز آبی حاوی w_1 گرم از ماده‌ی حل شده و V_{org} حجم فاز آلی باشد و بعد از استخراج، وزن ماده‌ی حل شده‌ی باقی‌مانده در فاز آبی w_2 باشد، آن‌گاه غلظت در حال تعادل در فاز آبی برابر با w_2/V_{aq} و غلظت در حال تعادل در فاز آلی برابر با $(w_1 - w_2)/V_{org}$ است. بنابراین

$$D = \frac{(w_1 - w_2)/V_{org}}{w_2/V_{aq}} \quad (6)$$

با استفاده از ضریب توزیع درصد استخراج چنین محاسبه می‌شود

$$E = \frac{100D}{D + V_{aq}/V_{org}} \quad (7)$$

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

$$E = \frac{100D}{1 + D} \quad (8)$$

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

۳. نتایج و بحث

۱.۳ ترکیب کنسانتره‌ی آپاتیت

روش تعیین ترکیب فازهای کانی‌شناسی 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 ایتريم، سریم، لانتانیم، پروژئودیمیم و نئودیمیم در کنسانتره، مجموعاً ۰٫۹۰۷ درصد و میزان کلسیت و سیلیس، به ترتیب، ۴۸٫۲ و ۲٫۰۶ درصد و گوگرد و فلئوئور، به ترتیب، ۰٫۳۵ و ۳٫۰۵ درصد است.

سایر عوامل ثابت نگه داشته می‌شدند. غلظت یون‌های فلزی در فاز آبی قبل و بعد از استخراج اندازه‌گیری شد. غلظت یون‌های فلزی در فاز آلی از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد. آزمایش‌های عریان‌سازی فاز آلی از عناصر خاکی نادر با استفاده از غلظت‌های مختلف نیتریک اسید انجام شدند.

۱.۵.۲ تجزیه‌ی شیمیایی

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

$$D = \frac{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آلی}}{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آبی}} \quad (1)$$

در حالت تعادل، مقدار بزرگ‌تر D نشان‌دهنده‌ی تمایل بیشتر یون فلزی به انتقال از فاز آبی به فاز آلی است.

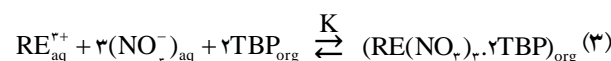
ضریب یا نسبت عریان‌سازی، D' ، با رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود

$$D' = \frac{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آبی}}{\text{غلظت کل یون فلزی در فاز آلی}} \quad (2)$$

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 می‌تواند چنین نوشته شود

[۲۸]



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

$$K = \frac{[RE(NO_3)_r \cdot rTBP]_{org}}{[RE^{r+}]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^r [TBP]_{org}^r} \quad (4)$$



جدول ۱. ترکیب شیمیایی کنسانتره‌ی آپاتیت ایران مرکزی

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	BaO	Cr ₂ O ₃	ترکیب
۲,۰۶	۰,۴	۴,۸۵	۴۸,۲	۰,۵۳	۱,۳۷	۰,۰۵	۰,۰۰۲	۰,۱۱۱	۰,۱۱	۰,۰۰۱	عیار (%)
CuO	SrO	V ₂ O ₅	WO ₃	REO	F	Cl	SO ₃	P ₂ O ₅	LOI	دیگر عناصر	ترکیب / عنصر
۰,۰۰۱	۰,۱۵	۰,۰۲۶	۰,۰۱۲	۰,۹۰۷	۳,۰۵	۰,۱۱۵	۰,۳۵	۳۲,۹	۴,۴۴	۰,۳۶۵	عیار (%)

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 لاتنانیدهای مورد نظر، یون‌های مزاحمی نیز با غلظت‌های بالا در محلول فروشویی وجود دارند. برای حذف یون‌های مزاحم (Ca(II)، Fe(III)، Mg(II)، F(I) و Ca(II))، که تقریباً بیش‌ترین مقدار را دارند، رسوب‌گیری به کمک آمونیاک انجام شد. محدودیت این روش زمان طولانی فرایند صاف کردن بود. علاوه بر این، پدیده‌ی هم‌رسوبی باعث رسوب مقدار نسبتاً زیادی از لاتنانیدها می‌شد. برای جلوگیری از رسوب لاتنانیدها، رسوب‌گیری سریع به کمک سانتریفوژ انجام شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. براساس اطلاعات این جدول، رسوب‌گیری 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 Ca(II) نیز از محلول حذف شد. با اضافه کردن سدیم نترات به محلول فروشویی و هم‌زدن آن در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد فلئوئر باقی‌مانده از طریق جدا نمودن رسوب سدیم فلوروسیلیکات از محلول حذف شد. این، در حالی است که میزان حذف لاتنانیدها از محلول حدود ۱۶٪ بود.

۳.۳ تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازیابی لاتنانیدها از فاز آبی

۱.۳.۳ اثر غلظت استخراج‌کننده

برای تعیین اثر غلظت استخراج‌کننده بر میزان بازیابی عناصر خاکی نادر از محلول فروشویی، آزمایش‌هایی 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. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود درصد بازیابی (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 استخراج‌کننده‌ی D₂EHPA گزارش نمودند [۲۹]. کراییکاو و سرینوتا کال نیز بازیابی خاکی‌های نادر از محیط نیتراتی در pH=۳ با استخراج‌کننده‌ی تری بوتیل 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، لاتنانیم و ایتیریم دارای اعداد اتمی، به ترتیب، برابر با ۶۰، ۵۸، ۵۷ و ۳۹ هستند. با توجه به شکل ۱ میزان بازیابی از ترتیب عدد اتمی پیروی می‌کند. براساس اطلاعات جدول ۴، ترتیب افزایش بازیابی یون‌های 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 می‌شود که درصد بازیابی لاتنانیدها از فاز آبی تا غلظت ۲,۹۲ مول بر لیتر استخراج‌کننده افزایش می‌یابد. افزایش غلظت استخراج‌کننده مطابق معادله‌ی (۳) موجب جابه‌جایی واکنش استخراج به سمت راست یعنی افزایش درصد بازیابی از فاز آبی می‌شود، و این افزایش با یک روند کندتر تا غلظت ۳,۶۵ مول بر لیتر (استخراج‌کننده‌ی خالص) ادامه می‌یابد. از نتایج روشن است که غلظت ۳,۶۵ مول بر لیتر استخراج‌کننده (استخراج‌کننده بدون رقیق‌سازی) بهترین بازیابی برای لاتنانیدها را فراهم می‌آورد.

۲.۳.۳ اثر غلظت نیتریک اسید

از آن جا که TBP توانایی استخراج نیتریک اسید به صورت $TBP \cdot xHNO_3$ (۴، ۳، ۲، ۱) را دارد [۲۸، ۳۲]، فرایند استخراج با تری بوتیل فسفات در قدرت‌های اسیدی کم محیط بهینه می‌شود. بررسی اثر غلظت نیتریک اسید در محدوده‌ی غلظتی بین ۰/۲۵ تا ۶/۴ 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 می‌شود، بازیابی لانتانیدها با افزایش غلظت نیتریک اسید افزایش یافته و در غلظت ۰/۵ مول بر لیتر به بیشینه مقدار خود می‌رسد. نیتریک اسید به عنوان یک منبع یون نترات استخراج یون‌های فلزی را بهبود می‌بخشد (اثری شبیه به اثر اخراج با نمک‌زنی^(۶)) اما آن هم‌چنین در قدرت‌های اسیدی بالاتر برای استخراج شدن با تری بوتیل فسفات، با یون‌های فلزی رقابت می‌کند، به طوری که با افزایش بیش‌تر غلظت نیتریک اسید، بازیابی لانتانیدها به عنوان نتیجه‌ای از هم‌استخراجی نیتریک اسید کاهش می‌یابد [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 می‌کند. مشاهدات مشابهی در رفتار استخراجی لانتانیدها با سیانکس-۲۷۲ [۳۳] و سیانکس-۹۲۳ [۲۴] از محیط نیتریک اسید، و با تری اکتیل آمین در تتراکلرید کربن از محیط‌های سولفوریک [۳۲] گزارش شده است.

۲.۳.۳ اثر دما

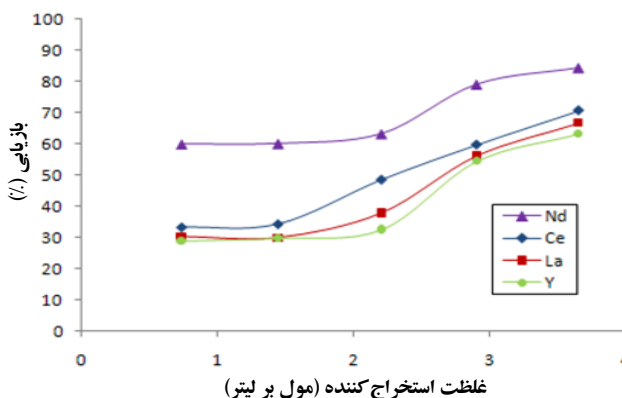
دمای بهینه‌ی تعادل برای تکمیل بازیابی لازم است. هم‌چنین استفاده از پایین‌ترین دمای تعادل حالت مطلوب است که این، تکمیل واکنش و جدایش مؤثر فازها را با هم سازگار می‌سازد. بستگی بازده استخراج لانتانیدها به دما در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۵۵ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در قدرت اسیدی معادل ۰/۵ مول بر لیتر $[H^+]$ و در زمان اختلاط ۵ دقیقه انجام شدند. از نتایج به دست آمده (شکل ۳) به وضوح دیده می‌شود که دمای محیط (۲۵°C) می‌تواند به عنوان بهترین دما در نظر گرفته شود. از داده‌های به دست آمده روشن است که بازیابی لانتانیدها با افزایش دما کاهش می‌یابد. این به معنی آن است که فرایند استخراج لانتانیدها به وسیله‌ی تری بوتیل فسفات فرایندی گرمازا است. رفتاری شبیه این به وسیله‌ی دیگر پژوهش‌گران نیز گزارش شده است [۳۲، ۳۴، ۳۵].

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

عنصر	غلظت (ppm)	عنصر	غلظت (ppm)
La	۳۲۷/۲	Ca	۱۰۰۰۰۰
Ce	۸۸۰/۹	Fe	۱۲۵۰
Nd	۳۹۱/۷	Mg	۲۳۰۰
Y	۲۰۷/۲	P	۵۶۴۰۰
		S	۱۰۱۰
		F	۶۸۴۵

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

عنصر	شکل یونی عنصر	میزان حذف (%)
عناصر مزاحم	Ca (II)	۸۷
	Fe (III)	۹۹/۹۸
	Mg (II)	۶۰
	P (V)	۹۷
	F (I)	۹۹/۲۲
لانتانیدها	S (IV)	۸۷/۶۲
	La (III)	۱۷
	Ce (III)	۱۹
	Nd (III)	۱۷
	Y (III)	۱۱



شکل ۱. درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی به صورت تابعی از غلظت استخراج‌کننده ($[HNO_3]=6.5 \text{ mol L}^{-1}$, $t_{\text{contact}}=5 \text{ min}$, $T=25^\circ\text{C}$, $(V_o/V_{\text{aq}}):1/1$).

جدول ۴. نسبت بار به شعاع یونی برای یون‌های فلزی مورد مطالعه

یون	Y(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)
Z/r^*	۲/۱۷	۳/۰۵	۳/۱۹	۳/۳۱

* واحد r^* برابر نانومتر

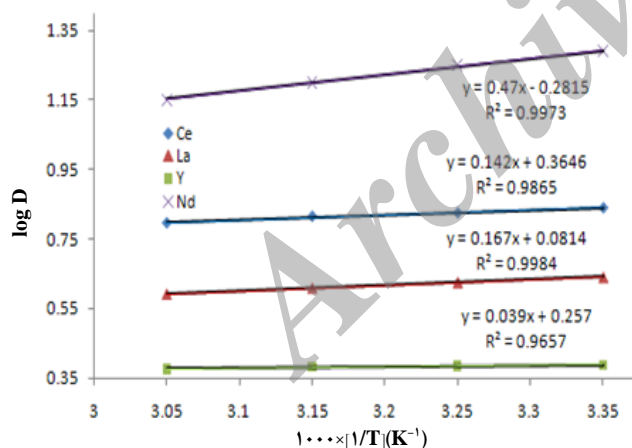


که در آن R ثابت گازها و برابر $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ است. همان‌طور که از رابطه‌ی (۹) برمی‌آید یک رابطه‌ی خطی بین $\log(D)$ و عکس درجه حرارت وجود دارد. لذا، اگر این خط راست ترسیم شود، از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا آن می‌توان به ترتیب، مقادیر ΔH و ΔS را محاسبه کرد. در شکل ۴ می‌توان این خطوط را ملاحظه نمود. مقدار انرژی آزاد گیبس نیز از رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

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

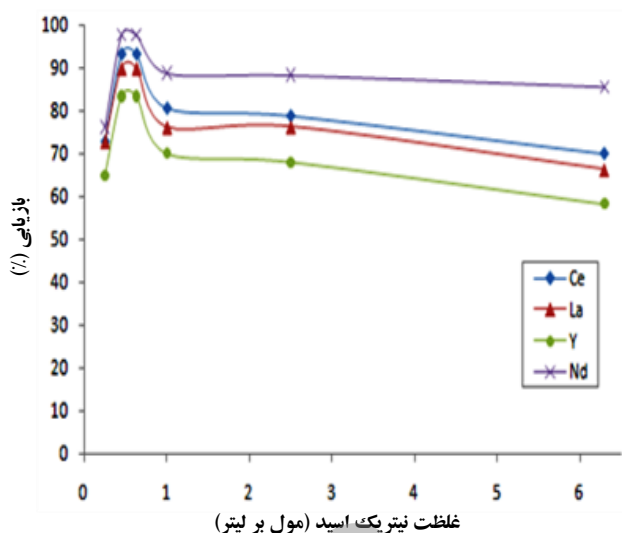
هم‌چنین منفی بودن انرژی آزاد گیبس حاکی از آن است که فرایند استخراج لانتانیدها، در شرایط کاری به کار گرفته شده یک فرایند خودبه‌خودی است.



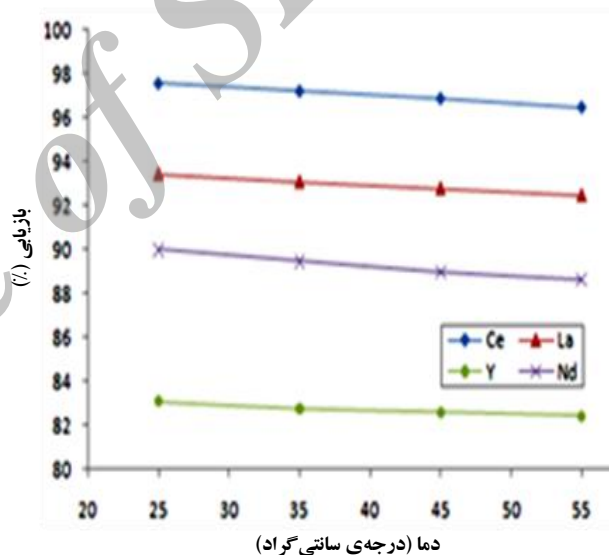
شکل ۴. نمودار تغییرات $\log D$ لانتانیدها به صورت تابعی از عکس دما.

جدول ۵. کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به استخراج لانتانیدها با TBP

ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔH (kJ/mol)	استخراج‌شونده	استخراج‌کننده
-۵.۶۱	۶.۶۲	-۳.۸۷	La(III)	TBP
-۳.۴۱	۴.۷۹	-۲.۱۰	Ce(III)	TBP
-۱۰.۸۲	۹.۳۱	-۸.۲۸	Nd(III)	TBP
-۲.۰۵	۳.۱۱	-۱.۲۰	Y(III)	TBP
-۵.۴۷	-۵.۹۶	-۳.۸۶	REEs	TBP



شکل ۲. تغییرات درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی برحسب غلظت نیتریک اسید ($(V_o/V_{aq})=1/1$, $T=25^\circ\text{C}$, $t_{\text{contact}}=5\text{min}$, $[\text{TBP}]=3.65\text{mol L}^{-1}$).



شکل ۳. تغییرات بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با دما ($[\text{TBP}]=3.65\text{mol L}^{-1}$, $(V_o/V_{aq})=1/1$, $t_{\text{contact}}=5\text{min}$, $[\text{HNO}_3]=0.5\text{mol L}^{-1}$).

۱.۳.۳.۳ پارامترهای ترمودینامیکی

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

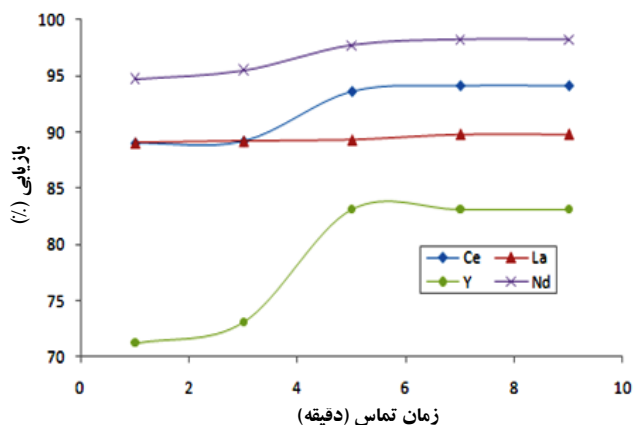
$$\log D = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (9)$$

۴.۳.۳ اثر زمان تماس دو فاز

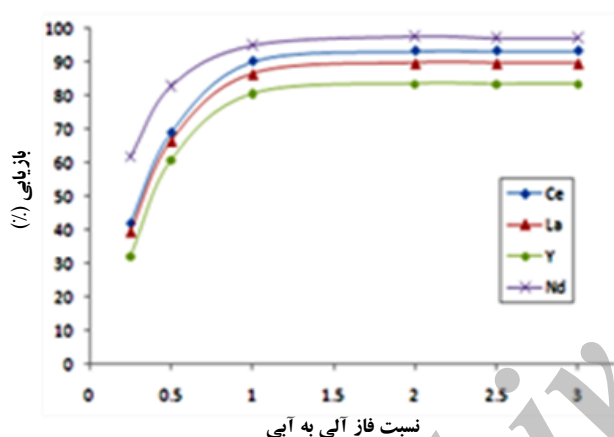
تشکیل کمپلکس بین استخراج‌کننده و یون فلز در فاز آبی و انتقال آن به فاز آلی مستلزم زمان است. در واقع این مرحله یک فرایند زمان‌بر است. برای تعیین اثر زمان و به دست آوردن مقدار مناسب آن، آزمایش‌هایی در بازه‌ی زمانی ۱ تا ۹ دقیقه انجام شد. نتایج به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. بدیهی است که یک زمان تماس ۵ دقیقه برای جداسازی مؤثر لانتانیدها کاملاً کفایت می‌کند. افزایش بیش‌تر زمان تماس در ورای ۵ دقیقه تغییرات ناچیزی را در بازیابی لانتانیدها موجب می‌شود. عثمان ابدل نبی دسوکی نیز استخراج مایع-مایع لانتانیدها از محیط‌های سولفوریکی را بررسی و گزارش نمودند که زمان ۵ دقیقه برای استخراج مؤثر لانتانیدها با استخراج‌کننده‌ی تری اکتیل آمین در کربن تتراکلرید کافی است [۳۲].

۴.۳.۴ اثر نسبت حجمی فازها

نسبت حجمی فازها در استخراج با حلال معمولاً با توجه به مسایل اقتصادی طوری تعیین می‌شود که مقدار کم‌تری استخراج‌کننده مصرف شود [۳۷]. کاهش نسبت فاز آلی به فاز آبی از یک طرف باعث کاهش ضریب توزیع و از طرف دیگر باعث صرفه‌جویی در مصرف استخراج‌کننده می‌شود. مطالعه‌ی نسبت بین دو فاز، تحت شرایط بهینه‌ی پیش از این تعیین شده و برای نسبت فاز آلی به آبی در محدوده‌ی ۰٫۲۵ تا ۳ انجام شد. نتایج آزمایش‌ها (شکل ۶) نشان داد که افزایش نسبت فاز آلی به آبی، همان‌طور که انتظار می‌رود، باعث افزایش درصد استخراج می‌شود؛ ولی باید توجه داشت که مصرف بیش از حد حلال از لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نیست. از طرف دیگر، به دلیل افزایش استخراج سایر عناصر، میزان جداسازی کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود 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 ۵. رابطه بین درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی و زمان تماس بین دو فاز آلی و آبی ($[TBP]=۳٫۶۵\text{mol L}^{-۱}$ ، $[HNO_3]=۰٫۵\text{mol L}^{-۱}$ ، $T=۲۵^\circ\text{C}$ ، $(V_o/V_{aq})=۱/۱$).



شکل ۶. تغییرات درصد بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با نسبت فاز آلی به آبی ($[TBP]=۳٫۶۵\text{mol L}^{-۱}$ ، $[HNO_3]=۰٫۵\text{mol L}^{-۱}$ ، $t_{\text{contact}}=۵\text{min}$ ، $T=۲۵^\circ\text{C}$).

۴. عریان‌سازی فاز آلی

برای شستشوی فاز آلی باردار به منظور خارج‌سازی لانتانیدها از آن، از محلول نیتریک اسید در محدوده‌ی غلظتی ۰٫۰۵ تا ۰٫۸ 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 می‌یابد و در غلظت ۰٫۱ مول بر لیتر نیتریک اسید به بیشینه مقدار خود می‌رسد و از آن به بعد تقریباً ثابت می‌ماند. در نتیجه غلظت ۰٫۰۵ مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه‌ی عامل عریان‌ساز انتخاب شد.



جدول ۶. تجزیه‌ی عنصری محلول حاصل از انحلال رسوب عناصر خاکی نادر

عنصر	مقدار (%)	مقدار (ppm)
Ca	۵,۴۸	۵۴۸۰
Fe	۰,۰۲۱	۲۱۰
Mg	۰,۰۳۶	۳۶۰
P	۱۲,۴۶	۱۲۴۶۰۰
S	۰,۲۱	۲۱۰۰
REEs	۸۱,۷۹	۸۱۷۹۰۰

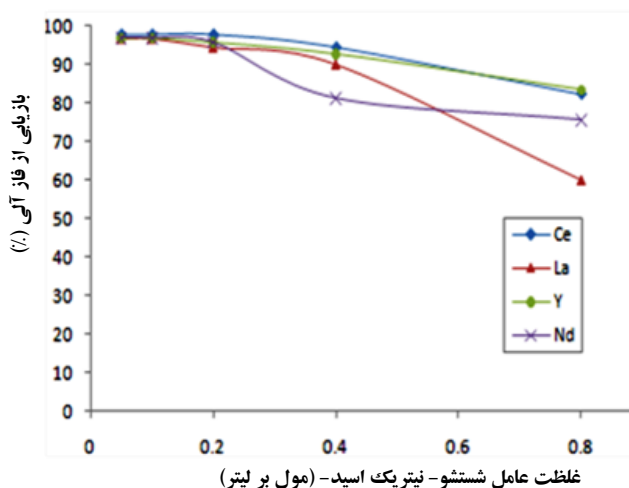
آزمایش‌های رسوب‌گیری سریع به کمک سانتریفوژ نتایج رضایت‌بخشی را در حذف ناخالصی‌ها و یون‌های فلزی مزاحم از محلول فروشویی ارائه داد.

تلفیق دو روش رسوب‌گیری به کمک سانتریفوژ و استخراج حلالی امکان جداسازی لانتانیدها از ماتریس‌های پیچیده‌ی حاوی یون‌های 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.

بررسی‌های ترمودینامیکی استخراج حلالی مجموع لانتانیدها با تری بوتیل فسفات نشان داد که مقدار منفی ΔH فرایند ΔG (۳,۸۶ kJ mol⁻¹) حاکی از گرمازا بودن آن و مقدار منفی ΔG (۵,۴۷ kJ mol⁻¹) مؤید خودبه‌خودی بودن آن است.

پی‌نوشت‌ها:

۱. Kola
۲. Palfos
۳. Kovodor
۴. Stripping
۵. Born
۶. Salting Out



شکل ۷. تغییرات بازیابی لانتانیدها از فاز آلی برحسب غلظت جریان‌ساز (نیتریک اسید) ($V_{aq}/V_o: 1/1$, $T=25^\circ C$, $t_{contact}=5min$).

۵. رسوب‌گذاری عناصر خاکی نادر

رسوب‌گذاری 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 (pH=۱). سپس رسوب، صاف شده و به مدت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه داخل آون در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شد. آن‌گاه رسوب جدا شده و به کوره منتقل و تا دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده شد. رسوب حاصل در ۱۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۰ درصد حل و با استفاده از تجزیه‌ی عنصری میزان خلوص مجموع عناصر خاکی نادر در آن تعیین شد (جدول ۶).

۶. نتیجه‌گیری

مطالعه‌ی تجربی کارآیی استخراج‌کننده‌ی 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.



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).
5. C. Koopman, G. J. Witkamp, Ion exchange extraction during continuous recrystallization of CaSO_4 in the phosphoric acid production process: Lanthanide extraction efficiency and CaSO_4 particle shape, *Hydrometallurgy*, 63 (2002) 51-60.
6. S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy, Solvent extraction and separation of rare earths 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 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant, *J. of Rare Earths*, 27 (2009) 830.
8. H. Li, F. Guo, Z. Zhang, D. Li, Z. Wang, A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P_{350} , *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-N-phenylhydroxylamine, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22 (2004) 121-133.
15. Y. Komatsu, H. Freiser, Extraction separation of trivalent lanthanide metals with bis(2,4,4-trimethylpentyl) 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 2-ethylhexylhydrogenphenylphosphonate, *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,N',N'-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 secocetylphenoxyacetic 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 (2-ethyl-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. Binczydka, H. Hafner, Crystal chemistry of europium in feldspare, *Acta Crystalloger*, A43 (1987).