



بازیابی لانتانیدها و ایتریم از کود شیمیایی سوپر فسفات ساده (SSP) با استفاده از استخراج کننده‌ی D_2EHPA و مخلوط هم‌افزای آن با TBP

سعید علمدار میلانی^{۱*}، سیدحسین ناظمی^۲، بهرام رضایی^۲

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

چکیده: بازیابی لانتانیدهای اصلی (لانتانیم، سریم، اروپیم و ایتریم) با استفاده از استخراج کننده‌ی آلی دی اتیل هگزایل فسفریک اسید (D_2EHPA) از محیط‌های نیتراتی حاصل از انحلال کود سوپر فسفات ساده مورد بررسی قرار گرفت. بعد از خردایش نمونه (ی کود)، ابتدا عملیات فروشویی در محیط نیتریک اسید ۶۰٪ و در دمای ۶۵ درجه‌ی سلسیوس انجام شد. تجزیه‌ی عنصری محلول فروشویی، بازده کلی عملیات فروشویی را بالغ بر ۹۱٪ به دست داد. با رسوب‌گیری از محلول فروشویی، حدود ۷۵٪ درصد عناصر مزاحم موجود در محلول حذف شدند. فاز آبی نهایی و محیط‌های نیتراتی ساختگی وارد مرحله‌ی استخراج حلالی شدند. پارامترهای اصلی مرحله‌ی استخراج، غلظت استخراج کننده، غلظت نیتریک اسید، دما، زمان تماس و نسبت فازها بود. پس از مشخص شدن شرایط بهینه‌ی استخراج، طی یک مرحله استخراج La، Ce، Y، Er، و Eu، به ترتیب، به میزان ۹۷٫۶۵، ۹۷٫۸۲، ۹۸٫۱۲، ۹۵٫۸۲ و ۹۶٫۳۴ درصد در فاز آلی بازیابی شدند. فاز آلی باردار وارد مرحله‌ی عریان‌سازی شد. متغیرهای اصلی فرایند عریان‌سازی، غلظت عریان‌ساز و زمان تماس بود. پس از مشخص شدن شرایط بهینه‌ی عریان‌سازی فاز آلی، با یک مرحله عریان‌سازی La، Ce، Y، Er و Eu، به ترتیب، به میزان ۹۷٫۱۲، ۹۶٫۴۸، ۹۷٫۲۵، ۹۸٫۳۱ و ۹۷٫۱۲ درصد از فاز آلی باردار بازیابی شدند. هم‌افزایی حلال‌های D_2EHPA و TBP بازیابی لانتانیدها و ایتریم را حدود ۳ درصد افزایش داد.

کلیدواژه‌ها: لانتانیدها، ایتریم، کود سوپر فسفات ساده، استخراج با حلال، هم‌افزایی

Recovery of lanthanides and yttrium from single super phosphate fertilizer using D_2EHPA and a synergistic D_2EHPA -TBP mixture

S.A. Milani^{1*}, S.H. Nazemi², B. Rezaei²

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

Abstract: The recovery of lanthanides (lanthanum, cerium, erbium, and europium) and yttrium from nitrate leach liquor of single super phosphate fertilizer was investigated using di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D_2EHPA). After the preliminary crushing in specified dimensions, first, nitric acid leaching was accomplished using 60% (13.28 mol L^{-1}) nitric acid at 65°C, which resulted in the recovery of 91% for lanthanides and yttrium. The precipitation process from the leach liquor removed about 75% of interfering ions. Then, the raffinate and synthetic nitrate solutions were submitted to the extraction process. The main parameters of the extraction process were the extractant concentration, HNO_3 concentration, temperature, contact time, and $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$. After determination of the optimum condition of the extraction of lanthanides and yttrium, the extraction was performed using leach liquor solution, which resulted in the recovery of 97.65%, 97.82%, 98.12%, 95.82%, and 96.34% for La, Ce, Y, Er, and Er, respectively. Selective strippings of lanthanides and yttrium from the loaded organic phase were studied using nitric acid. The main variable for stripping process were the stripping agent concentration and the contact time between the loaded organic and aqueous phases. Under the determined optimum conditions, a one step stripping of the loaded organic phase, stripped 97.12%, 96.48%, 97.25%, 98.31%, and 97.12% of La, Ce, Y, Er, and Eu, respectively. The synergistic D_2EHPA -TBP mixture increased the extraction efficiency by 3%.

Keywords: Lanthanids, Yttrium, Single super phosphate fertilizer, Solvent extraction, Synergism

*email: salamdar @aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۳/۱/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۳/۱۱/۲۶



۱. مقدمه

کارآیی آن در فرایندهایی است که در آن‌ها ناخالصی‌های زیادی در کنار یون‌های هدف موجود است. در چنین شرایطی، به دلیل اشباع سریع ستون، از کارآیی آن به شدت کاسته می‌شود. استخراج با حلال یک روش چند کاربردی برای حذف، جداسازی و تغلیظ گونه‌های فلزی در محیط‌های آبی مخلوط فلزها است که در استخراج لانتانیدهای فردی و یا مجموع آن‌ها نیز کاربرد دارد [۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲]. این روش تنها برای محلول‌های صاف و نسبتاً غلیظ به کار می‌رود.

با وجود مطالعه‌های وسیع برای استخراج و جداسازی لانتانیدها به ویژه در محیط‌های ساختگی، بازیابی آن‌ها از ماتریس‌های پیچیده‌ی حاوی یون‌های مزاحم حایز اهمیت بررسی و ارزیابی بیش‌تر است. در همین رابطه، اسکوروارو و همکاران (۱۹۹۲) بازیابی لانتانیدها از فسفریک اسید صنعتی در اتحاد جماهیر شوروی سابق را مورد بررسی قرار داده، مجموع عناصر La، Nd و Ce را به طور متوسط به میزان ۸۰ درصد استحصال نمودند [۱۳]. کریا و خلف (۲۰۰۰)، با استفاده از استخراج مایع-مایع و با بهره‌گیری از اثر هم‌افزایی حلال‌های DOPPA و TOPO اورانیم و لانتانیدها را از فسفریک اسید استحصال نموده و مشاهده کردند که استفاده از اثر هم‌افزایی حلال‌ها، سبب افزایش درصد استخراج لانتانیدها می‌شود [۱۴]. لونا و همکاران (۲۰۰۶) با بررسی تجربی بازیابی لانتانیدها از سنگ‌های فسفات با استفاده از روش استخراج با حلال، در مجموع ۷۲٪ آن‌ها را بازیابی نمودند [۱۵]. لیانگ شی و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از حلال‌های TBP و D₂EHPA بازیابی لانتانیدها از فرایند فسفریک اسید تر را مورد مطالعه و بررسی قرار داده، ۸۵ درصد لانتانیدها و ایتیریم را در غلظت‌های کم فسفریک اسید و در دمای پایین استخراج نمودند [۱۶].

این مقاله، با استفاده از حلال آلی D₂EHPA و مخلوط هم‌افزای آن با حلال TBP بازیابی لانتانیدها و ایتیریم از کود سوپر فسفات ساده را در دو محیط ساختگی و حقیقی مورد بررسی قرار می‌دهد. برای بررسی توانایی D₂EHPA در استخراج لانتانیدها و ایتیریم از محلول فروشویی کود شیمیایی سوپر فسفات ساده، استخراج با حلال و جداسازی لانتانیدها و ایتیریم از محلول‌های ساختگی و حقیقی با این استخراج‌کننده و مخلوط هم‌افزای آن با حلال TBP مورد بررسی قرار گرفت.

در سال‌های اخیر، جداسازی و پرعیارسازی لانتانیدها 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 اروپیم (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 لانتانیم، ایتیریم و لوتسیم، ساخت کاتالیست‌های پتروشیمی، شیشه‌های رنگی، صنایع آلومینیم و فولاد، صنایع لیزر، شیشه‌های جاذب امواج زیرقرمز، تصفیه و پالایش نفت خام، تولید ابررساناها و ابرمغناطیس‌ها، تراشه و دیسک سخت کامپیوترها، لامپ‌های رنگی، به عنوان فسفر قرمز در تلویزیون‌های رنگی، ... اشاره کرد [۱، ۲].

سنگ فسفات با منشأ رسوبی حاوی ۰/۵ درصد و با منشأ آذرین، به عنوان مثال در کولا پننسلولا^(۱)، حاوی ۱ درصد اکسید لانتانیدها است. در حین ساخت فسفریک اسید، حدود ۷۰٪ لانتانیدهای همراه ژپس از بین می‌رود. اگر عمل اسیدی کردن به وسیله‌ی نیتریک اسید انجام شود، تمام آن‌ها حل شده و به وسیله‌ی حلال‌های آلی قابل بازیابی می‌شوند [۳].

از مهم‌ترین روش‌های استخراج و بازیابی لانتانیدها می‌توان استخراج با حلال و تبادل یون 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 محلول‌های فروشویی در بسیاری از موارد استفاده شده است [۴، ۵، ۶، ۷]. بازده پایین این روش در غلظت‌های پایین از جمله محدودیت‌های آن است. با این حال، روش رسوب‌گیری یکی از روش‌های مؤثر در حذف ناخالصی‌ها در بازیابی لانتانیدها از محلول‌های فروشویی است.

روش کروماتوگرافی تبادل یون نسبتاً گران بوده و برای محلول‌های رقیق مناسب‌تر است که معمولاً به صورت ناپیوسته یا نیمه‌پیوسته اجرا می‌شود. اما دارای امتیاز و امکان استفاده در محلول‌های ناصاف است. در نتیجه مرحله‌ی پرهزینه‌ی صاف کردن حذف می‌شود. یکی از محدودیت‌های این روش عدم



۳.۲ روش آزمایش

نمونه‌ی کود سوپرفسفات ساده، ابتدا در هاون آزمایشگاهی تا حد ۴۰ میکرون ($d_{80} \approx 40$) خرد شد. با استفاده از شیوه‌ی مخروطی برای برداشتن نمونه‌های همگن، از پودر حاصل نمونه‌های ۱۵ گرمی برای انجام آزمایش‌های فروشویی تهیه شد. رطوبت نمونه‌ها در آن در دمای حدود ۴۰ تا ۵۰ درجه‌ی سلسیوس گرفته شد. در ادامه، نمونه‌ها مورد عملیات فروشویی اسیدی قرار گرفتند. با انتخاب نیتریک اسید به عنوان عامل فروشویی [۳]، عامل‌های تأثیرگذار این مرحله، غلظت نیتریک اسید، درصد جامد، دما، و زمان، بهینه شدند. پارامترهای ثابت این مرحله، شامل اندازه‌ی ذرات و سرعت هم‌زن در مقادارهای، به ترتیب، $d_{80} \approx 40 \mu\text{m}$ و 350 rpm تنظیم شده بودند [۱۷]. روش کار تغییر یک متغیر در هر زمان^(۳) بود.

با توجه به تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی کود سوپر فسفات ساده (جدول ۱) علاوه بر لاتانیدها و ایتريم، عناصری چون Ca، Cl، Zn، Sr، Fe، Al و Si نیز در محلول فروشویی وجود داشتند. مطالعه‌ها نشان داد که از میان این عناصر مزاحم [۱۷، ۱۸]، عناصر Ca، Al و Fe عناصر مزاحم اصلی بوده و رسوب‌گیری می‌تواند نتیجه‌ی خوبی در حذف این عناصر مزاحم، بدون حذف قابل‌ملاحظه‌ی لاتانیدها، آزمایش‌های رسوب‌گیری به کمک قلیا (آمونیاک) در $\text{pH}=3.5$ و به کمک ساترینفوژ، در سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان ۱۲ دقیقه، انجام شد.

با توجه به پیچیدگی‌های محلول فروشویی به لحاظ عناصر مختلف موجود در آن و به‌ویژه عناصر با خواص شیمیایی بسیار نزدیک به هم، با هدف تعیین شرایط بهینه‌ی فرایند استخراج با حلال لاتانیدهای مورد نظر و عریان‌سازی فاز آلی حاصل، از محلول‌های ساختگی استفاده شد. محلول‌های آبی ساختگی از انحلال مقادارهای مناسبی از نمک‌های لاتانیدها و ایتريم در محلول‌های ۰/۵ تا ۰/۸۹ مول بر لیتر نیتریک اسید تهیه شدند. غلظت هر کدام از فلزهای حل شده از همان مرتبه‌ی بزرگی غلظت آن‌ها در فاز آبی نهایی حاصل از مرحله‌ی رسوب‌گیری (لاتانیم: ۷۰۰ ppm، سریم: ۱۸۰۰ ppm، ایتريم: ۸۵۰ ppm، اربیم: ۴۰ ppm، و اروپیم: ۳۰ ppm) بود.

هم‌چنین، عامل‌های مؤثر بر فرایند استخراج لاتانیدها و میزان تأثیر این عامل‌ها (غلظت نیتریک اسید، غلظت فاز آلی، نسبت فازها، زمان تماس، دما)، متغیرهای مؤثر بر فرایند عریان‌سازی^(۲) فاز آلی باردار (غلظت عریان‌ساز و زمان تماس) مورد بررسی قرار گرفتند. سپس، جداسازی لاتانیدها از محلول حقیقی به انجام رسید و نتیجه‌ی به دست آمده به عنوان شرایط بهینه‌ی فرایند جداسازی پیشنهاد شد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد

کود سوپر فسفات ساده توسط شرکت خدمات حمایتی کشاورزی وابسته به وزارت جهاد کشاورزی مشهد عرضه شد. نیتریک اسید و اگزالیک اسید هر دو محصول شرکت مرک، حلال TBP و کروازین محصول شرکت فلوکا، و حلال DvEHPA محصول شرکت سیگما آلدریج بودند. نمک‌های لاتانیدها [شامل لاتانیم کلرید ۷ آب (LaCl₃.۷H₂O)، سریم کلرید ۷ آب (CeCl₃.۷H₂O)، اروپیم نترات ۸ آب (Eu(NO₃)₃.۸H₂O) و اربیم نترات ۸ آب (Er(NO₃)₃.۸H₂O)]، ایتريم کلرید ۶ آب (YCl₃.۶H₂O) و آمونیاک (NH₃) همه ساخت شرکت مرک بودند. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲.۲ اندازه‌گیری‌های تجربی

تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی سوپر فسفات ساده، با استفاده از طیف‌سنج فلورسانسی پرتو ایکس مدل Oxford ED۲۰۰۰ انجام شد. تنظیم و اندازه‌گیری pH محلول، با استفاده از دستگاه pH متر مدل CG۸۴۱ و تعیین عیار یون‌های فلزی در محلول، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری اتمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) مدل Liberty ۱۵۰ AX Turbo به انجام رسید. از ساترینفوژ مدل J-۲۱C Centrifuge در سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه برای رسوب دادن سریع برخی یون‌های مزاحم استفاده شد. هم‌زدن مخلوط فازها با استفاده از هم‌زن مغناطیسی مدل Kika Werke wilminaton, Nc۲۶۴۰۵ انجام شد. جداسازی دو فاز آلی و آبی از مخلوط در حال تعادل فازها، با استفاده از قیف جداکننده به انجام رسید.



۴.۲ سنجش

نتیجه‌ی آزمایش‌های استخراج، برحسب نسبت (یا ضریب) توزیع (D) و درصد استخراج (E) تعریف شده به شکل زیر، بحث شده‌اند

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

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

ضریب یا نسبت عریان‌سازی نیز 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 به انتقال از فاز آلی به فاز آبی است. ضریب عریان‌سازی D' عکس ضریب توزیع D است.

اگر حجم فاز آبی حاوی w_1 گرم از ماده‌ی حل شده و V_{aq} 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 است با $(w_1 - w_2)/V_{org}$. بنابراین

$$D = \frac{(w_1 - w_2)/V_{org}}{w_2/V_{aq}} \quad (3)$$

با استفاده از ضریب توزیع، درصد استخراج چنین محاسبه شد

$$E = \frac{100 D}{D + V_{aq}/V_{org}} \quad (4)$$

در مواردی (مانند مورد مقاله‌ی حاضر) که حجم فازهای آلی و آبی برابر است، معادله‌ی ۴ به معادله‌ی زیر کاهش می‌یابد

$$E = \frac{100 D}{1 + D} \quad (5)$$

آزمایش‌های استخراج با حلال به درون فاز آلی محتوی ۰/۷ تا ۲/۹۰ مول بر لیتر D_2EHPA به انجام رسید. حجم‌های مساوی از محلول‌های آلی و آبی (۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام) با هم مخلوط و با استفاده از هم‌زن مکانیکی در دمای معین و برای مدت معین هم‌زده شدند. سپس به محلول‌ها اجازه داده شد تا ته‌نشین شوند. در ادامه، فازها با استفاده از قیف جداکننده جدا شدند. 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. با توجه به بالا بودن درصد استخراج لاتنانیدها، تنها یک مرحله استخراج انجام شد.

نتیجه‌ی آزمایش‌های حذف ناخالصی‌ها نشان داد که درصد قابل توجهی از یون‌های کلسیم و آهن در محیط باقی‌مانده بودند. لذا، آزمایش‌های شستشوی^(۴) فاز آلی باردار با هدف حذف این عناصر از فاز آلی و با انتخاب آب مقطر به عنوان عامل شستشو، در دمای ۷۵ درجه‌ی سلسیوس با $V_{org}/V_{H_2O} = 5$ و در ۴ مرحله اجرا شدند [۱۷].

عریان‌سازی فاز آلی با هدف خارج‌سازی یون‌های فلزی از فاز آلی باردار و بازتولید استخراج‌کننده، و از طریق شستشوی آن با نیتریک اسید با غلظت‌های مولی ۰/۰۳ تا ۰/۲ انجام شد [۱۷]. با توجه به بالا بودن درصد عریان‌سازی فاز آلی، تنها یک مرحله عریان‌سازی انجام شد. متغیرهای غلظت عریان‌ساز و زمان تماس، دو عامل مهم این مرحله بودند. در این آزمایش‌ها، نسبت حجمی عامل عریان‌ساز به فاز آلی باردار برابر ۱ و دمای عملیات، دمای محیط انتخاب شد.

رسوب‌گیری لاتنانیدها و ایتیریم، از طریق تعدیل pH فاز آبی نهایی به حدود ۱ (بین ۰/۸ و ۱) و افزایش قطره به قطره‌ی اگزالیک اسید ۱۰٪ به آن تا حصول رسوب شیری رنگ به انجام رسید. محلول، پس از هم‌زده شدن به مدت ۱ ساعت و با سرعت پایین، صاف شد. رطوبت جامد حاصل ظرف ۴۵ دقیقه در آن با دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس گرفته شد. رسوب جدا شده، پس از حرارت داده شدن به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای ۸۰۰ درجه‌ی سلسیوس، در ۱۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۰٪ حل و با استفاده از تجزیه‌ی عنصری، مقدار لاتنانیدها و خلوص آن‌ها در محلول تعیین شد.



۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ ترکیب شیمیایی کود سوپرفسفات ساده

جدول ۱ نتیجه‌ی تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی کود سوپرفسفات ساده‌ی استفاده شده را نشان می‌دهد. براساس اطلاعات این جدول، اکسید عناصر لاتانیم، سربیم، ایتريم، اربیم و اروپیم در کود سوپرفسفات ساده، مجموعاً ۴۱۴۸ ppm و کلسیت، اکسید آهن و آلومینیم، به ترتیب، ۴۰/۵۴ و ۲/۳۶ و ۰/۳۳ درصد است.

۲.۳ فروشوی نمونه‌ی کود سوپرفسفات ساده

جدول ۲، نتیجه‌ی آزمایش‌های فروشوی کود سوپرفسفات ساده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، غلظت لاتانیدها و ایتريم در محلول فروشوی در آزمایش شماره‌ی ۱۵، بیشینه مقدار خود را دارد. لذا، شرایط این آزمایش، به عنوان شرایط بهینه تعیین شد. این شرایط عبارت‌اند از: درصد جامد ۳۵، غلظت نیتريك اسید ۱۳/۲۸ مول بر لیتر (۶۰٪)، دما ۶۵ درجه‌ی سلسیوس، زمان ۸ دقیقه.

۳.۳ حذف ناخالصی‌ها از محلول فروشوی

نتیجه‌ی آزمایش‌های رسوب‌گیری برای حذف یون‌های مزاحم در جدول ۳ نشان داده شده است. براساس اطلاعات این جدول، رسوب‌گیری از کارآیی خوبی در حذف عناصر مزاحم از محلول فروشوی برخوردار بوده است. میزان حذف عناصر مزاحم حدود ۷۵ درصد و میانگین حذف لاتانیدها، کم‌تر از ۵ درصد بود.

جدول ۱. تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی کود سوپرفسفات ساده

عناصر/ترکیب	مقدار (%)	عناصر/ترکیب	غلظت (ppm)
Al ₂ O ₃	۰/۳۳	Zn	۳۰۰
SiO ₂	۱/۱۳	Sr	۱۱۰۰
P ₂ O ₅	۴۳/۴۲	TiO ₂	۵۲۵
SO ₃	۷/۷۰	La ₂ O ₃	۹۱۰
Cl	۰/۱۱	Ce ₂ O ₃	۲۲۰۰
K ₂ O	۰/۱۵	Y ₂ O ₃	۹۰۰
CaO	۴۰/۵۴	Er ₂ O ₃	۶۵
Fe ₂ O ₃	۲/۳۶	Eu ₂ O ₃	۷۳

+ مقدارهایی که برحسب ppm گزارش شده‌اند به صورت نیمه کمی بوده و میزان خطا در اندازه‌گیری آن‌ها بیش‌تر از سایر موارد است.

جدول ۲. تجزیه‌ی عنصری محلول فروشوی کود سوپرفسفات ساده در آزمایش‌های فروشوی

شماره‌ی آزمایش	درصد جامد	غلظت اسید دما (°C) (دقیقه)	غلظت لاتانیدها و ایتريم در محلول (mg/lit)				
			Eu	Er	Y	Ce	La
۱	۱۵	۴۵	۱۴/۴۴	۲۵/۲	۸۳۴/۷	۱۸۵۸/۳	۷۳۵/۴
۲	۲۰	۴۵	۱۴/۴۴	۳۵/۱	۸۳۶/۴	۱۸۵۷/۱	۷۳۳/۲
۳	۳۵	۴۵	۱۴/۴۴	۳۴/۹	۸۳۵/۸	۱۸۹۹/۱	۷۳۶/۵
۴	۴۵	۴۵	۱۴/۴۴	۳۴/۷	۸۳۷/۱	۱۸۶۵/۱	۷۳۸/۲
۵	۳۵	۴۵	۱۴/۴۴	۳۴/۸	۸۲۹/۹	۱۸۷۱/۲	۷۴۱/۵
۶	۳۵	۴۵	۱۳/۲۸	۳۳/۶	۸۳۵/۸	۱۸۴۳/۱	۷۲۲/۳۵
۷	۳۵	۴۵	۷/۰۰	۲۹/۱	۸۲۷/۹	۱۸۱۰/۲	۷۲۰/۱۸
۸	۳۵	۴۵	۱/۰۰	۳۵/۷	۸۳۰/۹	۱۸۸۶/۱	۷۳۵/۸۵
۹	۳۵	۴۵	۱۳/۲۸	۳۵/۷	۸۳۲/۱	۱۸۸۹/۱	۷۳۸/۹۲
۱۰	۳۵	۴۵	۱۳/۲۸	۳۵/۵	۸۳۹/۱	۱۸۸۵/۲	۷۳۸/۸۵
۱۱	۳۵	۴۵	۱۳/۲۸	۳۵/۷	۸۴۱/۲	۱۸۹۰/۱	۷۴۷/۹۰
۱۲	۳۵	۴۵	۱۳/۲۸	۳۵/۸	۸۴۱/۱	۱۸۹۵/۱	۷۴۷/۳۰
۱۳	۳۵	۴۵	۱۳/۲۸	۳۵/۶	۸۳۲/۱	۱۸۹۵/۱	۷۴۸/۲۰
۱۴	۳۵	۵۵	۱۳/۲۸	۳۵/۵	۸۴۳/۶	۱۸۹۴/۱	۷۴۶/۵۰
۱۵	۳۵	۶۵	۱۳/۲۸	۳۸/۷	۸۵۷/۸	۱۹۱۰/۵	۷۵۰/۰۰
۱۶	۳۵	۷۵	۱۳/۲۸	۳۷/۵	۸۴۷/۷	۱۸۹۱/۰	۷۴۸/۱۰

جدول ۳. شرایط عملیاتی رسوب‌گیری

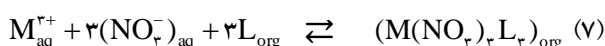
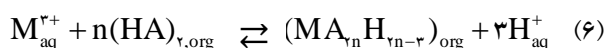
عناصر رسوب داده شده	pH رسوب‌عصر در محلول	درصد حذف از محلول
La	۰/۱۵ مول بر لیتر	۵۵۰
Ce		۵۱۲
Y		۷۰۰
Eu		۵۶۵
Er		۵۱۲
Al		۳۱۰
Fe		۳۸۰
Ca		۸۹۰

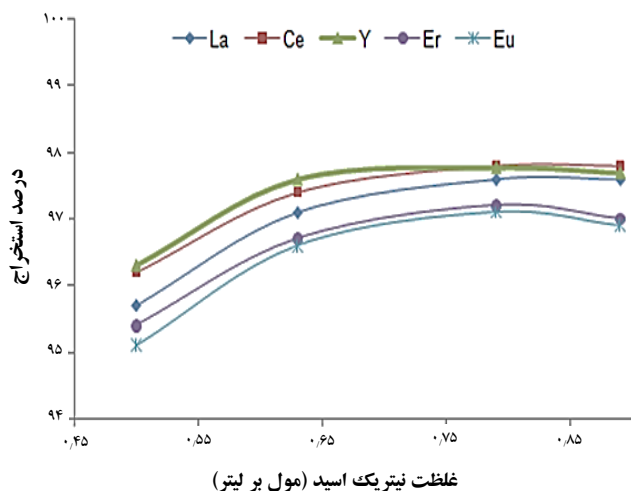
۴.۳ استخراج لاتانیدها از فاز آبی

۱.۴.۳ تأثیر متغیرهای فرایندی بر استخراج لاتانیدها

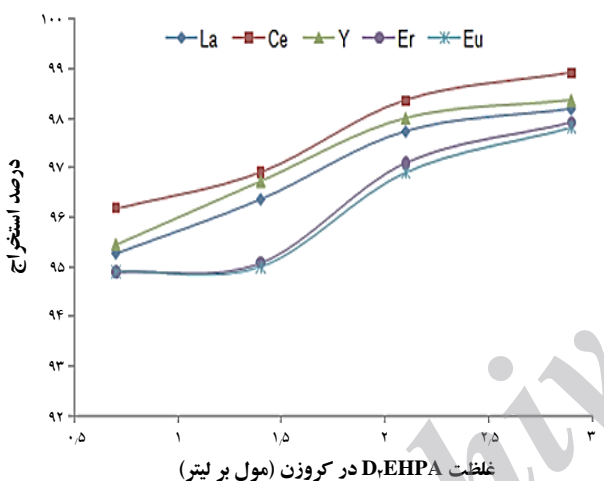
غلظت نیتريك اسید

در استخراج‌کننده‌های کاتیونی، قدرت اسیدی فاز آبی تأثیر زیادی بر فرایند استخراج دارد زیرا یون‌های H⁺ محیط در فرایند استخراج شرکت می‌کنند. استخراج لاتانیدها به وسیله‌ی D₂EHPA و TBP می‌تواند با معادله‌های زیر توصیف شود [۱۹]





شکل ۱. رابطه‌ی بین درصد استخراج لانتانیدها و ایتیریم در فاز آلی، و غلظت نیتریک اسید در فاز آبی.

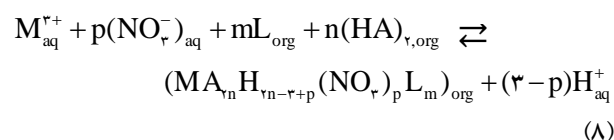


شکل ۲. درصد استخراج لانتانیدها و ایتیریم از فاز آبی به صورت تابعی از غلظت استخراج کننده در فاز آلی.

نسبت $V_{org}:V_{aq}$

به‌طور نظری، حجم بیش‌تر فاز آلی، می‌تواند مقدار بیش‌تری از یون‌های هدف را منتقل کند. اما مصرف حلال بیش‌تر باید توجه اقتصادی داشته باشد. معمولاً اگر غلظت فاز آلی در حد مناسب باشد، استفاده از حجم‌های کم‌تر حلال نیز همان نتیجه را به همراه خواهد داشت. شکل ۳ نتیجه‌ی بررسی اثر نسبت $V_{org}:V_{aq}$ در محدوده‌ی ۰٫۵ تا ۳ را ترسیم می‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود تغییر نسبت $V_{org}:V_{aq}$ از ۰٫۵ تا ۳ به افزایشی در حدود ۲٪ در میزان استخراج لانتانیدها منجر شده است. ولی بیشینه‌ی استخراج برای نسبت ۱:۱ است که در اغلب پژوهش‌ها به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

که در آن، A آنیون D_2EHPA است. برای مخلوط D_2EHPA و TBP واکنش استخراج حلالی می‌تواند چنین نوشته شود

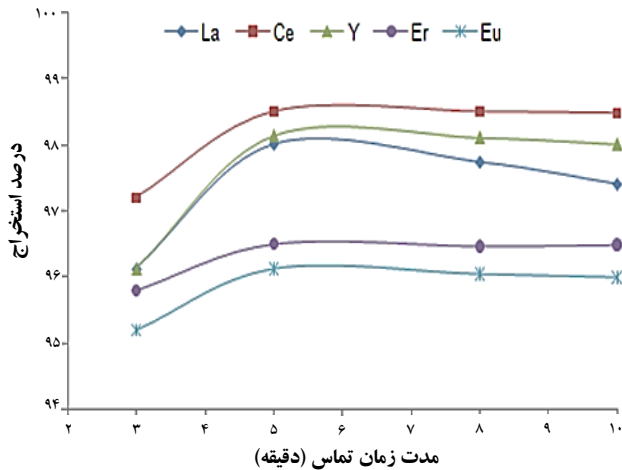


در شکل ۱ درصد استخراج لانتانیدها و ایتیریم از فاز آبی به صورت تابعی از غلظت نیتریک اسید در محدوده‌ی غلظتی بین ۰٫۵ تا ۰٫۸۹ مول بر لیتر نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بازیابی لانتانیدها با افزایش غلظت نیتریک اسید افزایش یافته و در غلظت ۰٫۶۳ مول بر لیتر به بیشینه مقدار خود نزدیک می‌شود. افزایش غلظت نیتریک اسید، هیدرولیز لانتانیدها را تسهیل نموده، کمپلکس‌های پایدار تشکیل می‌دهد [۲۰]؛ علاوه بر این نیتریک اسید به عنوان یک منبع یون نترات استخراج یون‌های فلزی را بهبود می‌بخشد [۲۱] (اثری شبیه به اثر اخراج با نمک‌زنی^(۵)). براساس نتیجه‌ی به دست آمده، غلظت ۰٫۶۳ مول بر لیتر نیتریک اسید بهترین شرایط برای بازیابی لانتانیدها از فاز آبی با استفاده از D_2EHPA را فراهم می‌کند.

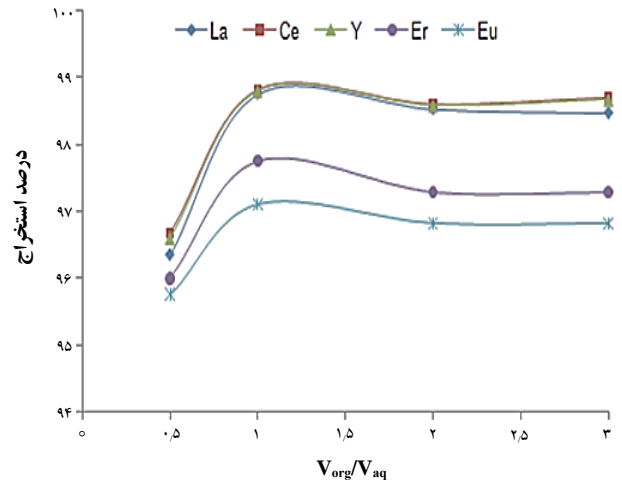
غلظت استخراج کننده

افزایش غلظت استخراج کننده، توان حلال برای بارگیری و انتقال یون‌های هدف و البته غیرهدف از فاز آبی را افزایش می‌دهد. البته مسایل اقتصادی و هزینه‌های مربوط به فرایند استخراج معمولاً محدودیت‌هایی را بر انتخاب تحمیل می‌کند. معمولاً استخراج حدود ۹۰٪ به عنوان بهترین گزینه در نظر گرفته می‌شود.

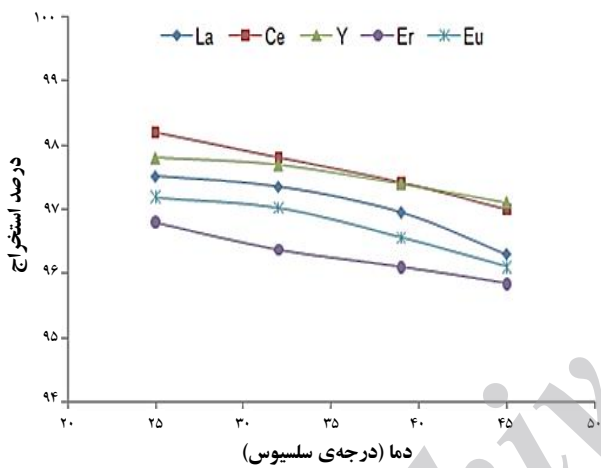
در شکل ۲ نتیجه‌ی بررسی اثر غلظت استخراج کننده در گستره‌ی غلظتی ۰٫۷ تا ۲٫۹ مول بر لیتر آورده شده است. به وضوح دیده می‌شود که غلظت بیش‌تر استخراج کننده، مقدارهای بیش‌تری از یون‌های فلزی را منتقل می‌کند. افزایش غلظت استخراج کننده، مطابق معادله‌ی ۸ موجب جابه‌جایی واکنش استخراج به سمت راست یعنی افزایش درصد بازیابی از فاز آبی می‌شود، و این افزایش با یک روند کندتر تا غلظت ۲٫۹ مول بر لیتر (استخراج کننده‌ی خالص) ادامه می‌یابد. از نتیجه روشن است که غلظت ۲٫۹ مول بر لیتر استخراج کننده (بدون رقیق‌سازی) بهترین بازیابی برای لانتانیدها و ایتیریم را فراهم می‌آورد.



شکل ۴. درصد استخراج لانتانیدها و ایتریم به عنوان تابعی از مدت زمان تماس بین فازهای آبی و آلی.



شکل ۳. رابطه‌ی بین درصد استخراج لانتانیدها و ایتریم، و نسبت حجم فاز آلی به حجم فاز آبی.



شکل ۵. درصد استخراج لانتانیدها و ایتریم به صورت تابعی از دما.

انتالپی واکنش استخراج لانتانیدها و ایتریم به وسیله‌ی D_2EHPA ، با استفاده از روش مبتنی بر نمودار وانتروف تعیین شد. مقادیرهای ΔH° و ΔS° از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\log D$ بر حسب معکوس دما، $1/T$ ، محاسبه شدند

$$\text{Log}D = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (9)$$

که در آن، R ثابت گازها و برابر $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، ΔH° و ΔS° ، به ترتیب، تغییرات انتالپی و آنترופی استاندارد واکنش استخراج لانتانیدها و ایتریم به وسیله‌ی D_2EHPA هستند. تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش استخراج، ΔG° ، چنین محاسبه شد

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

مدت زمان تماس دو فاز

مدت زمان تماس بین فازهای آبی و آلی باید به اندازه‌ای باشد که به حلال اجازه بدهد تا حداکثر مقدار از یون‌های فلزی را از فاز آبی بارگیری کند. نتیجه‌ی بررسی اثر زمان تماس در بازه‌ی زمانی ۳ تا ۱۰ دقیقه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد استخراج لانتانیدها و ایتریم با افزایش مدت زمان تماس بین دو فاز آبی و آلی افزایش می‌یابد. بدیهی است که مدت زمان تماس ۵ دقیقه برای جداسازی مؤثر لانتانیدها کاملاً کفایت می‌کند. افزایش بیش‌تر مدت زمان تماس در ورای ۵ دقیقه تغییرهای ناچیزی را در بازیابی لانتانیدها موجب می‌شود.

دما و تحلیل ترمودینامیکی

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 ۴۵ درجه‌ی سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. از نتیجه‌ی به دست آمده (شکل ۵) به وضوح دیده می‌شود که دمای محیط (25°C) می‌تواند به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شود. از داده‌های به دست آمده روشن است که بازیابی لانتانیدها با افزایش دما کاهش می‌یابد. این کاهش، هر چند بسیار اندک، حاکی از گرمازا بودن فرایند استخراج لانتانیدها به وسیله‌ی D_2EHPA است. رفتاری شبیه این به وسیله‌ی دیگر پژوهش‌گران نیز گزارش شده است [۱۸، ۲۱].



جدول ۴. کمیت‌های ترمودینامیکی مربوط به استخراج لانتانیدها و ایتیریم به

ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)	استخراج کننده	استخراج شونده
-۹,۱۸	-۲۲,۶۳	-۱۵,۹۳	D _۲ EHPA	La(III)
-۹,۷۱	-۳۵,۳۶	-۲۰,۲۶	D _۲ EHPA	Ce(III)
-۹,۵	-۷,۳۹	-۱۱,۷۰	D _۲ EHPA	Y(III)
-۸,۶۵	-۷,۲۹۵	-۱۰,۶	D _۲ EHPA	Er(III)
-۸,۸۵	-۱۶,۰۳	-۱۳,۶۳	D _۲ EHPA	Eu(III)
-۹,۱۸	-۱۶,۰۸	-۱۴,۴۲	D _۲ EHPA	REEs

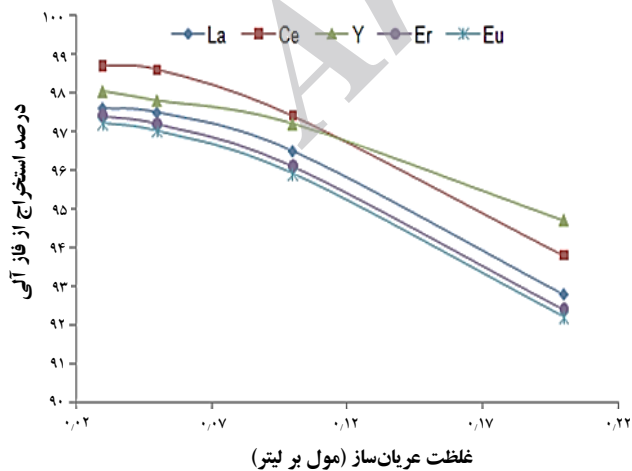
جدول ۵. شرایط بهینه‌ی تجربی و نتیجه‌ی حاصل از به کارگیری آن‌ها

متغیر	مقدار بهینه‌ی تجربی
غلظت HNO _۳	۰,۶۳ مول بر لیتر
غلظت فاز آلی	۲,۹ مول بر لیتر
Vo:Va	۱:۱
مدت زمان تماس	۵ دقیقه
دما	۲۵ درجه‌ی سلسیوس

نتایج آزمایش در شرایط بهینه‌ی تجربی					
درصد استخراج لانتانیدها	La	Ce	Y	Er	Eu
در محلول ساختگی	۹۷,۰۵	۹۷,۷۸	۹۷,۲۱	۹۶,۸۷	۹۶,۵۱
در محلول حقیقی	۹۶,۴۵	۹۷,۱۵	۹۶,۷۱	۹۵,۴۱	۹۴,۹۸

جدول ۶. نتیجه‌ی عملیات شستشوی فاز آلی باردار با آب مقطر

درصد حذف یون‌های	مرحله‌ی ۱	مرحله‌ی ۲	مرحله‌ی ۳	مرحله‌ی ۴	کل
Ca	۲۱,۲۵	۲۳,۷۵	۲۴,۴۳	۱۵,۲۳	۸۴,۶۶
Fe	۱,۳۵	۱,۱۷	۱,۲۵	۰,۱۲	۸۴,۶۶



شکل ۶. درصد خروج لانتانیدها و ایتیریم از فاز آلی باردار به صورت تابعی از

غلظت عریان‌ساز.

مقدارهای کمیت‌های ترمودینامیکی در جدول ۴ داده شده

است. مقدار منفی ΔH° با نتیجه‌ی به دست آمده از شکل ۵ در توافق بوده و نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن فرایند استخراج لانتانیدها و ایتیریم به وسیله‌ی D_۲EHPA است. مقدار منفی ΔG° به معنی خودبه‌خودی بودن فرایند استخراج در شرایط کاری به کار گرفته شده است. مقدار منفی ΔS° نشان‌دهنده‌ی کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک فاز مایع- فاز آلی در طول فرایند استخراج لانتانیدها و ایتیریم به وسیله‌ی D_۲EHPA است.

نتیجه‌ی طراحی و اجرای آزمایش‌های بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر استخراج حلالی لانتانیدها و ایتیریم به وسیله‌ی D_۲EHPA در محیط ساختگی در جدول ۵ داده شده است. این شرایط، برای فرایند استخراج در محیط حقیقی استفاده شد که نتیجه‌ی حاصل از آن نیز در جدول ۵ داده شده است. اختلاف جزئی موجود بین درصد استخراج لانتانیدها و ایتیریم در محیط‌های ساختگی و حقیقی، مربوط به حضور یون‌های مزاحم باقی‌مانده به مقدار بسیار کم در محلول حقیقی است. مطابق جدول ۵، ترتیب استخراج لانتانیدها و ایتیریم، $Eu < Er < La < Y < Ce$ است.

۲.۴.۳ شستشوی فاز آلی باردار

نتیجه‌ی آزمایش‌های شستشوی فاز آلی باردار با آب مقطر در جدول ۶ داده شده است. این نتیجه، درصد بالای حذف یون‌های Ca و Fe از محیط را نشان می‌دهد. علت انتخاب تعداد زیاد مراحل برای شستشو، حذف هر چه بیش‌تر عناصر مزاحم از فاز آلی بوده است.

۵.۳ عریان‌سازی فاز آلی

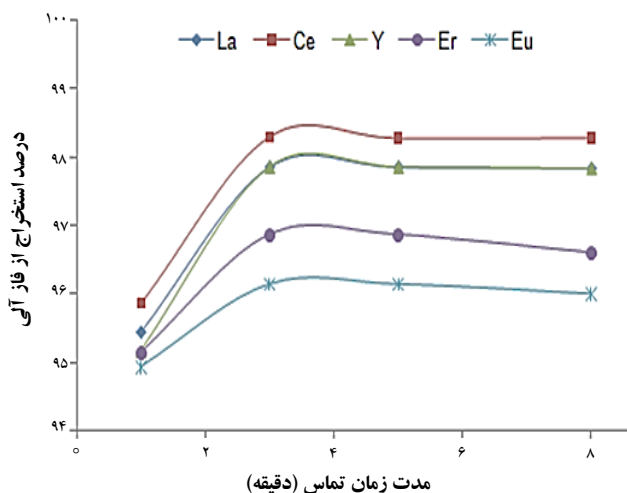
۱.۵.۳ تأثیر متغیرهای عملیاتی بر فرایند عریان‌سازی

غلظت عریان‌ساز

شکل ۶ درصد خروج لانتانیدها و ایتیریم از فاز آلی باردار را به صورت تابعی از غلظت عریان‌ساز نشان می‌دهد. شکل ۶ غلظت بهینه‌ی عریان‌ساز را ۰,۰۳ مول بر لیتر به دست می‌دهد. به نظر می‌رسد که دلیل کاهش کارآیی عریان‌سازی فاز آلی از لانتانیدها و ایتیریم در غلظت‌های بالای عامل عریان‌ساز به دلیل اشباع کمپلکس‌های لانتانیدها و ایتیریم با نیتریک اسید و در نتیجه افزایش میزان عریان‌سازی فاز آلی از سایر عناصر است.



مدت زمان تماس



شکل ۷. درصد خروج لاتانیدها و ایتیریم از فاز آلی به صورت تابعی از مدت زمان تماس بین فازها.

جدول ۷. نتیجه‌ی عملیات عریان‌سازی فاز آلی باردار حاصل از استخراج لاتانیدها

عامل		مقدار بهینه				
غلظت عریان‌ساز (mol L^{-1})		۰٫۰۵				
مدت زمان تماس (دقیقه)		۳				
درصد عریان‌سازی فاز آلی باردار نظیر		Eu	Er	Y	Ce	La
محلول ساختگی		۹۷٫۱۲	۹۷٫۱۸	۹۷٫۶۳	۹۸٫۶۸	۹۷٫۵۱
محلول حقیقی		۹۷٫۱۲	۹۸٫۳۱	۹۷٫۲۵	۹۶٫۴۸	۹۷٫۱۲

آزمایش‌های بررسی اثر هم‌افزایی حلال‌ها، با ثابت نگه داشتن غلظت D_2EHPA در $1,4$ مول بر لیتر و تغییر غلظت عامل هم‌افزا تا مقدار $2,8$ مول بر لیتر که در ورای آن درصد استخراج کاهش یافت، انجام شدند. لذا، نسبت مولی بهینه‌ی عامل هم‌افزا (TBP) با حلال (TBP/ D_2EHPA) $2:1$ بود. نتیجه‌ی به دست آمده برای استخراج لاتانیدها و ایتیریم در محیط‌های ساختگی و حقیقی به ازای این نسبت مولی در جدول ۸ داده شده است که (در مقایسه با جدول ۵) نشان‌دهنده‌ی افزایش ۳ درصدی استخراج بر اثر هم‌افزایی حلال‌ها است.

تشکیل پیوندهای جدید بین D_2EHPA و TBP در فاز آلی می‌تواند دلیل تغییر استخراج باشد، و بنابراین تعدادی از مولکول‌های استخراج‌کننده به واسطه‌ی پیوندهای هیدروژنی پلیمریزه می‌شوند [۲۳]. نتیجه‌ی تجزیه‌ی طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FT-IR) مخلوطی از D_2EHPA و TBP [۲۴] در مقایسه با D_2EHPA تنها نشان می‌دهد که ارتعاش پیوند $P=O$

شکل ۷ درصد عریان‌سازی فاز آلی باردار (درصد خروج لاتانیدها و ایتیریم از فاز آلی باردار) را به صورت تابعی از مدت زمان تماس بین عریان‌ساز و فاز آلی باردار نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد لاتانیدهای خارج شده با مدت زمان تماس افزایش می‌یابد. تعادل بعد از مدت ۳ دقیقه حاصل شده است ($97,5\%$ عریان‌سازی به طور متوسط).

نتیجه‌ی طراحی و اجرای آزمایش‌های بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر عریان‌سازی فاز آلی در جدول ۷ آورده شده است. عامل‌های اصلی این مرحله، غلظت عریان‌ساز و زمان تماس بودند. این شرایط، برای فرایند عریان‌سازی فاز آلی باردار نظیر محیط حقیقی استفاده شد که نتیجه‌ی حاصل از آن نیز در جدول ۷ داده شده است. ترتیب افزایش درصد خروج لاتانیدها از فاز آلی باردار همان ترتیب افزایش استخراج آن‌ها، $Eu < Er < La < Y < Ce$ است.

۶.۳ اثر هم‌افزایی حلال‌ها

تحت شرایط کاملاً تعریف شده، مخلوط استخراج‌کننده‌ها می‌تواند، نسبت به حالتی که هر کدام به تنهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، به استخراج مؤثرتر برخی فلزها منجر شود که به آن اثر هم‌افزایی دو حلال نسبت به هم گویند. برخی از فلزها، که یون‌هایی با کوئوردیناسیون بزرگ‌تر از دو برابر بارشان تشکیل می‌دهند، بسیار به سختی به داخل فاز آلی استخراج می‌شوند، زیرا در این صورت، مولکول‌های آب، موقعیت‌های کوئوردیناسیون را اشغال می‌کنند. این، انحلال‌پذیری کمپلکس‌های یون‌ها در حلال‌های آلی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. در این حالت با افزودن یک حلال مستعد جانشینی مولکول‌های آب باقی‌مانده در موقعیت‌های کوئوردیناسیون، می‌توان میزان استخراج یون فلزی به داخل فاز آلی را افزایش داد. سیستم‌های دارای اهمیت عملی، اثر یک استخراج‌کننده‌ی کاتیونی (دی‌آلکیل فسفریک اسید) و یک استخراج‌کننده‌ی حلال پوشی‌کننده (فسفات خنثی) را ترکیب می‌کنند [۲۲].

**جدول ۹.** نتیجه‌ی آزمایش‌های رسوب‌گیری لانتانیدها

وزن جامد خشک شده‌ی نهایی (گرم)				
۰,۰۹۳۱۷				
Eu	Er	Y	Ce	La
۸۰,۹۲	۸۱,۱۲	۸۲,۷۸	۸۳,۹۵	۸۲,۲۵
درصد بازیابی لانتانیدها				
۸۲,۱۹				
درصد متوسط بازیابی لانتانیدها				
Fe	Al	Ca	P	
۰,۰۱۲	۰,۰۲۲	۳,۲۵	۱۴,۵۱	
درصد بازیابی سایر عناصر				

پی‌نوشت‌ها

1. Kola Peninsula
2. Stripping
3. OVAT/OPAT
4. Scrubbing
5. Salting out

جدول ۸. اثر هم‌افزایی حلال‌ها بر میزان استخراج لانتانیدها

درصد استخراج لانتانیدها					
Eu	Er	Y	Ce	La	
۹۸,۱۲	۹۸,۳۵	۹۹,۴۵	۹۹,۷۲	۹۹,۱۵	در محلول ساختگی
۹۷,۹۲	۹۸,۱۲	۹۸,۷۵	۹۹,۱۲	۹۸,۹۵	در محلول حقیقی

برای TBP از بین می‌رود و شدت آن برای D₂EHPA کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که برهم‌کنشی همراه با تشکیل اتصال‌های بین مولکولی از نوع RHP=O بین D₂EHPA و TBP رخ داده است [۱۴].

۷.۲ رسوب‌گیری لانتانیدها

جدول ۹، نتیجه‌ی حاصل از رسوب‌گیری لانتانیدها را نشان می‌دهد. براساس اطلاعات این جدول درصد بازیابی لانتانیدها ۸۲,۱۹ درصد، و روند افزایشی درصد بازیابی لانتانیدها و ایتیریم، مشابه روند استخراج و خروج آن‌ها از فاز آلی است.

۴. نتیجه‌گیری

برای بازیابی لانتانیدها و ایتیریم از محلول فروشویی کود سوپر فسفات ساده، از استخراج‌کننده‌ی D₂EHPA و مخلوط هم‌افزای آن با حلال TBP استفاده شد. در محیط نیتراتی ۰,۶۳ مولار، فاز آلی ۲,۹ مولار، در دمای ۲۵°C، در مدت ۵ دقیقه و با $V_{org}:V_{aq}=1$ بهترین شرایط برای بازیابی مجموع لانتانیدها و ایتیریم با استفاده از استخراج‌کننده‌ی D₂EHPA را فراهم نمود. تحت این شرایط La، Ce، Y، Er و Eu به میزان، به ترتیب، ۹۷,۶۵، ۹۷,۸۲، ۹۸,۱۲، ۹۶,۸۲ و ۹۶,۳۴ درصد در فاز آلی استخراج شدند.

با ۴ مرحله شستشوی فاز آلی باردار، با آب ۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد (با نسبت فاز آلی به آب ۱:۵) به طور متوسط ۸۵ درصد یون‌های کلسیم و آهن که در مرحله‌ی رسوب‌گیری به طور کامل حذف نشده بودند، از فاز آلی خارج شدند. با جریان‌سازی فاز آلی باردار، با نیتریک اسید ۰,۰۵ مولار، در مدت ۳ دقیقه، La، Ce، Y، Er و Eu به میزان، به ترتیب، برابر با ۹۷,۱۲، ۹۶,۴۸، ۹۷,۲۵، ۹۷,۳۱ و ۹۷,۱۲ درصد از فاز آلی بازیابی شدند.

هم‌افزایی ۲,۸ مول بر لیتر TBP و ۱,۴ مول بر لیتر D₂EHPA بازده استخراج لانتانیدها را حدود ۳ درصد افزایش داد. در نهایت، با رسوب‌گیری لانتانیدها از فاز آبی نهایی به طور متوسط ۸۲,۱۹ درصد لانتانیدها بازیابی شد.



مرجع ها

- [1] K.M. Franken, A roast-leach process for extraction of rare earth from complex monazite-xenotime concentrates, *Sep. Sci. and Tech.*, 30 (1995) 1941-1949.
- [2] Karl A Gschneidner, Rare earths; the fraternal fifteen, U.S. Atomic Energy commission Division of Technical Information, (1964) 1-42.
- [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, (2006) 17-57.
- [4] 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.
- [5] Danilo Fontana, Loris Pietrelli, Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant, *Journal of Rare Earths*, 27 (2009) 830-833.
- [6] 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.
- [7] R. Chi, X. Zhang, G. Zhu, Z.A. Zhou, W. Wu, C. Wang, F. Yu, Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine desactivation, *Minerals Engineering*, 17 (2004) 1037-1043.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] J.I. Skorovarov, V.D. Kosynkin, S.D. Moiseev, N.N. Rura, Recovery of rare earth elements from phosphorites in the USSR, *Journal of Alloys and Compounds*, 180 (1992) 71-76.
- [14] M. Krea, H. Khalaf, Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture, *Hydrometallurgy*, 58 (2000) 215-225.
- [15] N. Lounamaa, T. Mattila, V.P. Judin, H.E. Sund, Recovery of Rare Earths from Phosphorus Rock by Solvent Extraction. In: *Proc. Second Int. Congress Phosphorus Compounds*, Institute Mondial du Phosphate, Paris, (1980) 759-768.
- [16] Liangshi Wang, Zhiqi Long, Xiaowei Huang, Ying Yu, Dali Cui, Guocheng Zhang, Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid, *Hydrometallurgy*, 101 (2010) 41-47.
- [17] S.A. Milani, E. Farahmand, B. Maraghe-Mianji, Recovery of Rare Earth Elements from Leach Liquor of Apatite Concentrate of Central Iran Using Combined Precipitation and Solvent Extraction Methods, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 64 (2013) 56-66.
- [18] A.R. Khanchi, H. Rafati, M.R. Rezvanyanzadeh, Recovery of some rare earth elements from leach liquor of the saghand uranium ore using combined precipitation and cation exchange methods, *J. of Nuclear Sci. and Tech.*, 44 (2008) 1-8.



- [19] V. Jedináková, P. Vaňura, J. Žilková, V. Bílek, F. Touati, Extraction of micro- and macro-concentrations of rare earth ions with the mixture of D₂EHPA and TBP in n-hexane and cyclohexane, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 162 (1992) 267-276.
- [20] N.E. El-Hefny, Y.A. El-Nadi, I.M. Ahmed, 18-Crown-6 for the selective extraction and separation of cerium(IV) from nitrate medium containing some lanthanides, *International Journal of Mineral Processing*, 101 (2011) 58-62.
- [21] 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.
- [22] Harvinderpal Singh, R. Vijayalakshmi, S.L. Mishra, C.K. Gupta, Studies on uranium extraction from phosphoric acid using di-nonyl, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 69-76.
- [23] E.K. Alamdari, D. Darvishi, S.K. Sadrezaad, Z.M. Shabestari, A. O'hadizadeh, M. Akbari, Effect of TBP as a modifier for extraction of zinc and cadmium with a mixture of DEHPA and MEHPA, *Proc. Int. Conf. Solvent Extraction Conference*, S. Afr. Inst. Min & Metall., Johannesburg, (2002) 1052-1057.
- [24] D. Haghshenas Fatmehsari, D. Darvishi, S. Etemadi, A.R. Eivazi Hollagh, E. Keshavarz Alamdari, A.A. Salardini, Interaction between TBP and D₂EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach. *J. Hydrometallurgy*, 98 (2009) 143-147.

Archive of SID