Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.1
page 87-103 ,spring 2021

Solvent extraction of Ce(IV) from sulfuric acid solutions using Cyanex 921 and its mixtures with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D_2EHPA)

S.A. Milani[1], M.Ashtianifar [2], F. Zahakifar [3*]

1. Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran-Iran
2. Student in Faculty of mining engineering, School of engineering, Yazd university, PO Box: 98195 – 741, Yazd-Iran
3. Assistant Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 1339-14155, Tehran-Iran

Abstract

Research subject: With the rapid development of science and technology, cerium and cerium oxide are widely used in various fields, including in the manufacture of aluminum, aluminum alloys, some steels and in permanent magnets, catalysts, Polishing powder, Glass, Cinema, and Ceramic Technology. Solvent extraction is one of the effective techniques for extraction, separation, and purification of cerium.

Research approach: The extraction of cerium(IV) from sulfuric acid solutions using Cyanex 921 in kerosene was investigated. The different parameters affecting the extraction process of cerium(IV) such as pH of aqueous solutions, reagent, metal ion concentration, contact time as well as temperature, are separately investigated. Experiments in the pH range of 0.5 to 5.5, at 25±1 ^{o}C, using Cyanx 921 in the concentration range of 0.06 to 0.4 mol L^{-1}, and a mixture of Cyanx 921 and D_2EHPA was performed in different ratios.

Main results: From the temperature study, the extraction reaction for Ce (IV) was found to be exothermic in nature. The results indicated that the effective extraction of cerium(IV) from sulfuric acid solutions cannot be achieved in a single equilibration because the solubility of Cyanex 921 in aliphatic diluents is limited at ambient temperature. To rectify this issue, the possibility of using a synergistic mixture of Cyanex 921 and D_2EHPA as extractant system to recover cerium(IV) from sulfuric acid solutions was investigated. Mixtures of Cyanex 921 and D_2EHPA resulted in synergistic extraction of cerium(IV) from sulfuric acid solutions. The results indicated that, under experimental conditions, the maximum synergistic coefficient was obtained at the molar ratio of (0.6M D_2EHPA/0.2M Cyanex 921) 3.0, and cerium(IV) was extracted into organic phase in the form of $Ce(SO_4)(HSO_4)_2$.Cyanex 921.

key words

Solvent extraction

Cerium (IV)

Cyanex 921

D_2EHPA

Synergetic effect

*To whom correspondence should be addressed:

Fzahakifar@aeoi.org.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۰ ، صفحه ۱۰۳-۸۷

استخراج حلالی سریم (IV) از محلول‌های سولفوریک اسید با استفاده از سیانکس ۹۲۱ و مخلوط آن با دی-(۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D_2EHPA)

سعید علمدار میلانی[۱]، مهدی آشتیانی‌فر[۲]، فاضل ضحاکی‌فر[۳*]

۱. دانشیار پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران- ایران
۲. دانشجوی دانشکده‌ی مهندسی معدن، دانشگاه یزد، صندوق پستی: ۹۸۱۹۵-۷۴۱، یزد- ایران
۳. استادیار پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران- ایران

چکیـــده

موضـوع تحقیـق: بـا توسـعه سـریع علـم و فنـاوری، سـریم و سـریم اکسـید به‌طور گسـترده در زمینه‌هـای مختلـف اسـتفاده می‌شـوند؛ از جملـه در سـاخت آلومینیـم، آلیاژهـای آلومینیـم، برخـی از فولادهـا و در آهن‌رباهـای دایمـی، کاتالیـزور، پـودر سـابش، شیشـه، سـینما و فنـاوری سـرامیک. اسـتخراج حلالـی یکـی از فنـون موثـر بـرای اسـتخراج، جداسـازی و خالص‌سـازی سـریم اسـت.

روش تحقیـق: اسـتخراج سـریم (IV) از محلول‌هـای سـولفوریک اسـید بـا اسـتفاده از سـیانکس ۹۲۱ رقیق‌شـده در کـروزن مـورد بررسـی قـرار گرفـت. پارامترهـای مختلـف مؤثـر بـر فراینـد اسـتخراج سـریم (IV) ماننـد pH فـاز آبـی، غلظـت اسـتخراج‌کننده، غلظـت یـون فلـزی در فـاز آبـی، زمـان تمـاس و هم‌چنیـن دمـای واکنـش به‌طـور جداگانـه بررسـی شـد. آزمایش‌هـا در محـدوده pH ، ۰/۵ تـا ۵/۵، در دمـای ۲۵ ±۱ °C، بـا اسـتفاده از سـیانکس ۹۲۱ بـه تنهایـی در گسـتره‌ی غلظتـی ۰/۰۶ تـا ۰/۴ mol L^{-1}، و مخلـوط سـیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA بـا نسـبت‌های مختلـف انجـام شـد.

نتایـج اصلـی: بـا توجـه بـه مطالعـه دمـا، واکنـش اسـتخراج سـریم (IV) بـا سـیانکس ۹۲۱ در کـروزن فراینـدی بـا طبیعـت گرمـازا اسـت. نتایـج نشـان داد کـه اسـتخراج مؤثـر سـریم (IV) از محلول‌هـای اسـیدی نمی‌توانـد در تعـادل تنهـا بـه دسـت آیـد؛ زیـرا انحلال‌پذیـری سـیانکس ۹۲۱ در رقیق-کننده‌هـای آلیفاتیـک در دمـای محیـط محـدود اسـت. بـرای جبـران ایـن، امـکان اسـتفاده از مخلـوط هم‌افـزای سـیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA بـه عنـوان سـامانه اسـتخراجی بـرای بازیابـی سـریم (IV) از محلول‌هـای سـولفوریک اسـید بررسـی شـد. مشـاهده شـد کـه اسـتخراج سـریم (IV) بـا مخلـوط سـیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA، اثـر هم‌افزیـی قابـل توجهـی ارایـه می‌دهـد. نتایـج نشـان داد کـه تحـت شـرایط آزمایشـی، حداکثـر ضریـب هم‌افزایـی در نسـبت مولـی ۳/۰ (۰/۶ M D_2EHPA : ۰/۲ M Cyanex ۹۲۱) بـه دسـت می‌آیـد و سـریم (IV) بـه شـکل $Ce(SO_4)(HSO_4)_2$ Cyanex۹۲۱ در فـاز آلـی اسـتخراج می‌شـود.

کلمـات کلیـدی

استخراج حلالی

سریم (IV)

سیانکس ۹۲۱، دی-(۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید

اثر هم‌افزایی

*مسئول مکاتبات:
Fzahakifar@aeoi.org.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۱ مقدمه

با توسعه سریع علم و فناوری، سریم و سریم اکسید به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف از جمله در ساخت آلومینیم، آلیاژهای آلومینیم، برخی از فولادها و در آهن‌رباهای دایمی، کاتالیزور، پودر سابش، شیشه، سینما، رنگین‌سازها (رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها) و فناوری سرامیک کاربرد دارد [۱]. جداسازی سریم از محلول‌های آبی با روش‌های تبادل یون [۲, ۳]، جذب سطحی [۴]، غشا [۵-۷] و استخراج حلالی [۸] بررسی شده است. استخراج حلالی یکی از مؤثرترین فنون برای استخراج، جداسازی و خالص‌سازی سریم است [۹, ۱۰].

از بررسی جامع منابع استخراج حلالی سریم نتیجه می‌شود که استخراج‌کننده‌ی کاتیونی یا استخراج کننده‌ی خنثای حلال‌پوشی‌کننده بیش‌ترین نوید را برای بازیابی انتخابی سریم از محیط‌های آبی اسیدی می‌دهد. پژوهش‌های زیادی برای استخراج سریم با استفاده از استخراج‌کننده‌های مختلف از جمله آمین‌های با وزن مولکولی بالا [۱۱, ۱۲]، استخراج‌کننده‌های فسفردار اسیدی (Acidic organophosphorus extractants) [۱۱-۱۷]، و استخراج‌کننده‌های فسفردار خنثی (Neutral organophosphorus extractants) [۹, ۱۸-۲۵] در محیط‌های نیتریک و سولفوریک اسید انجام شده است.

چاترجی و باسو [۲۶] استخراج حلالی سریم (III) با آمین‌های با وزن مولکولی بالا را با استفاده از این آمین‌ها به عنوان کمپلکس EDTA از محیط تقریباً خنثی مورد مطالعه قرار دادند. شرایط استخراج از مطالعه اثرات متغیرهای مختلفی چون غلظت آمین وEDTA ، pH و ماهیت رقیق‌کننده‌ها و غیره بهینه شد. این روش برای تعیین مقدار سریم در چند نمونه معدنی، استفاده شد. از میان استخراج‌کننده‌های فسفردار اسیدی، دی-(۲- اتیل هگزیل) فسفات (P۲۰۴) یا ۲- اتیل هگزیل فسفوریک اسید مونو ۲- اتیل هگزیل استر (p۵۰۷) استخراج‌کننده عالی با ظرفیت، بازده استخراج و قدرت انتخاب‌پذیری (Selectivity) بالا برای سریم (IV) است. پیارد و همکاران [۲۷-۲۹]، استخراج سریم (IV) از محلول نیتریک اسید با P۲۰۴ را مطالعه کردند. تدسکو و همکاران [۱۱]، استخراج سریم از محلول سولفوریک اسید توسط P۲۰۴ رقیق‌شده در کروزن را مورد بررسی قرار دادند. اثر غلظت DEHPA و pH بر استخراج سریم مشخص شد. لی و همکاران [۱۳] جداسازی سریم (IV) با p۵۰۷ در سامانه نیتریک اسید و سامانه سولفوریک اسید را مورد بررسی قرار دادند. ضریب توزیع سریم استخراج شده توسط p۵۰۷ از P۲۰۴ کم‌تر است. رفتار p۵۰۷ با اسیدهای معدنی مختلف، متفاوت است. در یک محیط کم‌تر اسیدی، p۵۰۷ به عنوان استخراج‌کننده کی‌لیت‌ساز (Chelating extractant) عمل می‌کند. در محیط‌های به شدت اسیدی (با اسیدیته‌ی بالا)، p۵۰۷ برای تشکیل کمپلکس خنثای استخراج‌کننده- فلز به‌عنوان استخراج‌کننده حلال‌پوش رفتار می‌کند. با افزایش اسیدیته، p۵۰۷ اسیدهای معدنی را استخراج می‌کند.

استخراج‌کننده‌های فسفردار خنثی در سال‌های اخیر به‌طور گسترده برای استخراج سریم (IV) استفاده شده‌اند. استخراج سریم (IV) از محیط‌های نیتریک اسید توسط تری بوتیل فسفات (TBP) در اولین مطالعات توسط وارف [۳۰] گزارش شد. متعاقباً، کورپوشوف و همکاران [۳۱]، و هالی و مک‌کی [۳۲] استخراج سریم (IV) با TBP از محلول‌های نیتریک اسید را بررسی و گزارش کردند که سریم (IV) با تشکیل کمپلکس‌های $Ce(NO_3)_4.(TBP)_2$ و $(NO_3)_4.(TBP)_2$ در فاز آلی استخراج می‌شود. با افزودن مقدار مناسبی از H_3BO_3، از TBP برای بازیابی سریم (IV) از محلول‌های به شدت اسیدی HNO_3 استفاده و CeO_2 با خلوص بالا بازیابی شد [۳۳]. با این حال، استفاده از TBP به عنوان استخراج‌کننده برای سریم (IV) مستلزم اسیدیته‌های بالاتر است. اما اسیدیته بالا و هم‌استخراجی شدید اسیدهای معدنی باعث می‌شود که قابلیت استخراج سریم (IV) با TBP در مقایسه با سایر استخراج‌کننده‌ها پایین بیاید. ضمناً، بازده استخراج سریم (IV) نیز مشکلی جدی است. بنابراین، استخراج‌کننده جدیدی با نام دی- (۲- اتیل هگزیل) ۲- اتیل هگزیل فسفنات (DEHEHP) برای استخراج و بازیابی سریم (IV) از محلول نیتریک اسید توسط لی و همکاران [۹و۱۸] استفاده شد. با این حال، قابلیت استخراج کم و ظرفیت بارگیری پایین، کاربرد این استخراج‌کننده را محدود می‌کند. علاوه بر این، مشکل کاهش سریم (IV) در استخراج با DEHEHP نیز یک چالش است. سیانکس ۹۲۳ (ترکیبی از فسفین اکسیدهای آلکیله شده راست زنجیر) به واسطه‌ی انحلال‌پذیری کم در فاز آبی، هیدروکسیلاسیون محتمل، امتزاج‌پذیری زیاد با رقیق‌کننده‌های آلی معمولی و استخراج اسیدیته- پایین (Low extraction acidity)، به عنوان یکی از پرکاربردترین استخراج‌کننده‌ها در استخراج سریم (IV) در نظر گرفته می‌شود [۱،۲۰،۲۲،۳۴،۳۵]. لو و همکاران [۱۹, ۲۰] استخراج سریم (IV) از محیط سولفوریک اسید توسط سیانکس ۹۲۳ را مورد مطالعه قرار داده، تشکیل گونه‌های Cyanex ۹۲۳ ۲. $Ce(SO_4)(HSO_4)_2$ در استخراج سریم (IV) از محلول‌های سولفات را گزارش کردند. لیائو و همکاران [۲۲] ترمودینامیک و سینتیک استخراج سریم (IV) با سیانکس ۹۲۳ از محلول فروشویی باستنازیت را به تفصیل مطالعه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که سیانکس ۹۲۳ می‌تواند سریم (IV) را از محیط سولفوریک اسید استخراج کند. با وجود این، برای سیانکس -۹۲۳،

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

چشم‌انداز تجاری به دلیل هزینه‌ی زیاد در مقایسه با دی- (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D_2EHPA) جذاب نیست. از میان استخراج‌کننده‌های فسفردار خنثی رایج، P۳۵۰ به دلیل مشکل حذف ناخالصی‌های کاهش احتمالی، نمی‌تواند برای استخراج سریم (IV) استفاده شود. برای سیانکس ۹۲۵، نیز مشکل کاهش سریم (IV) در سیستم سولفات وجود دارد [۳۶].

تری‌اکتیل‌فسفین اکسید یا همان سیانکس ۹۲۱ (TOPO) به دلیل پایداری شیمیایی عالی، نقطه‌ی جوش بالا، و انحلال‌پذیری پایین در آب، به عنوان استخراج‌کننده مؤثر برای جداسازی و خالص‌سازی تعدادی از فلزات [۳۷-۴۲] و اسیدهای آلی [۴۳, ۴۴] شناخته شده است. به طور کلی، بالاترین حالت اکسایش هر عنصر، گونه‌های قابل استخراج در سامانه‌های اسید-سیانکس ۹۲۱ را تشکیل می‌دهد. سیانکس ۹۲۱ برای استخراج سریم (IV) بسیار انتخابی است [۴۵, ۴۶] اما انحلال‌پذیری آن در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک محدود است. بنابراین، استخراج کامل سریم از محلول‌های اسیدی نمی‌تواند در تعادل تنها به دست آید؛ زیرا علاوه بر انحلال‌پذیری محدود استخراج-کننده، سریم (IV) نیز در طی تعادل تا حدی به حالت سه ظرفیتی کاهیده می‌شود. زمان استخراج طولانی، به جای افزایش استخراج، آن را مختل می‌کند. با وجود این، توسعه‌ی سامانه استخراجی سریم (IV)- سیانکس ۹۲۱، به ویژه در محیط‌های سولفوریک اسید (H_2SO_4) موضوعی است که از اهمیت بالایی برخوردار است. انواع مختلفی از سامانه‌های استخراج حلالی هم‌افزا (Synergistic solvent extraction (SSX) systems) برای استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی (شامل سریم)، از جمله ترکیب استخراج-کننده‌های اسیدی (به عنوان مثال، EHEHPA با D_2EHPA)، ترکیب استخراج‌کننده‌های خنثی (به عنوان مثال TBP و TOPO)، و ترکیب‌هایی از این‌ها گزارش شده است [۴۷-۵۱]. این سامانه‌ها برای غلبه بر محدودیت‌های هر یک از این استخراج‌کننده‌ها از طریق ترکیب سامانه‌های استخراجی معرفی شده‌اند. این سامانه‌های استخراج دوتایی می‌توانند توانایی استخراج و انتخاب‌پذیری را بهبود بخشند و هم‌چنین انحلال‌پذیری کمپلکس‌های فلز- استخراج‌کننده در محلول آلی را تقویت کنند و از تشکیل امولسیون و فاز سوم جلوگیری کنند [۵۱].

در مطالعه حاضر، پارامترهای مؤثر بر استخراج سریم (IV) از محیط آبی سولفوریک اسیدی با استفاده از استخراج‌کننده سیانکس ۹۲۱ و مخلوط آن با استخراج‌کننده D_2EHPA مورد بررسی قرار گرفته است. سازوکار استخراج سریم (IV)، پارامترهای ترمودینامیکی، و هم‌چنین تأثیر پارامترهای آزمایشی مختلف مانند pH محلول آبی، غلظت استخراج‌کننده، غلظت یون فلزی، زمان تماس و نیز دما بر روی رفتار استخراجی سریم (IV) در سامانه غیرهم‌افزا به طور عمده مورد بررسی قرار گرفت. جنبه هم‌افزایی استخراج با اشاره به ماهیت رقیق‌کننده‌ها توضیح داده شده است.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

دی(۲- اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D_2EHPA)، کروزن، هگزان نرمال و بنزن از شرکت فلوکا و استخراج‌کننده سیانکس ۹۲۱ از شرکت سایتک کانادا تهیه شد. از کروزن، هگزان نرمال و بنزن به‌عنوان رقیق‌کننده استفاده شد. سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان بود. محلول ذخیره سریم (IV) از انحلال مقدار مناسب از سریم اکسید (مرک) در آبِ بدون یون تهیه شد. از آبِ بدون یونِ دوبار تقطیرشده برای تمام آماده‌سازی‌ها استفاده شد. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

۲-۲ روش‌های تجزیه

طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES) مدل واریان لیبرتی ۲۲۰ برای تجزیه عیارسنجی سریم استفاده شد. اندازه‌گیری pH با استفاده از pH سنج دیجیتالی متروهم ۷۲۸ انجام گرفت.

۲-۳ روش پژوهش

تمام آزمایش‌ها، به جز آزمایش‌های بررسی اثر دما، در دمای ثابت ۱°C ± ۲۵ انجام شد. حجم‌های مساوی (۵ mL) از محلول‌های آلی و آبی در لوله‌های درپوش‌دار قرار گرفته و به مدت ۳ دقیقه به صورت مکانیکی هم‌زده شدند، اگرچه نشان‌داده شد که تعادل استخراج در مدت ۲ دقیقه به‌دست می‌آید. سپس دو فاز از هم جدا شدند و حجم مناسبی از فاز آبی برای انجام تجزیه عیارسنجی برداشته شد. اندازه‌گیری غلظت یون فلزی در فاز آبی قبل و بعد از استخراج، همان‌طور که در بالا ذکر شد، توسط ICP-OES به انجام رسید. غلظت یون فلزی در فاز آلی از طریق موازنه جرم محاسبه شد. تمامی آزمایش‌ها سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد. ضریب توزیع (D) به صورت نسبت غلظت یون فلزی در فاز آلی به فاز آبی در تعادل محاسبه شد. درصد استخراج (E%) نیز به شکل زیر تعیین شد [۵۲]:

$$\%E = \frac{D}{D+(V_{aq}/V_{org})} \times ۱۰۰ \qquad (۱)$$

ضریب هم‌افزایی (Synergistic coefficient) (R)، به عنوان تابعی از ضرایب توزیع محاسبه شد [۵۳, ۵۴]:

$$R = \frac{D_m}{D_C + D_D} \qquad (۲)$$

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

که در آن، D_C، D_m و D_D ضریب توزیع یون فلزی با استفاده از، به ترتیب، مخلوط هم‌افزا، سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA به تنهایی به‌عنوان استخراج‌کننده است [۵۳]. هم‌افزایی در صورتی حاصل می‌شود که ضریب هم‌افزایی بزرگ‌تر از ۱ باشد [۱۳]. اگر کم‌تر از ۱ باشد، اثر «هم افزایی منفی» خوانده می‌شود.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ رفتار استخراجی سریم (IV) با استخراج‌کننده منفرد

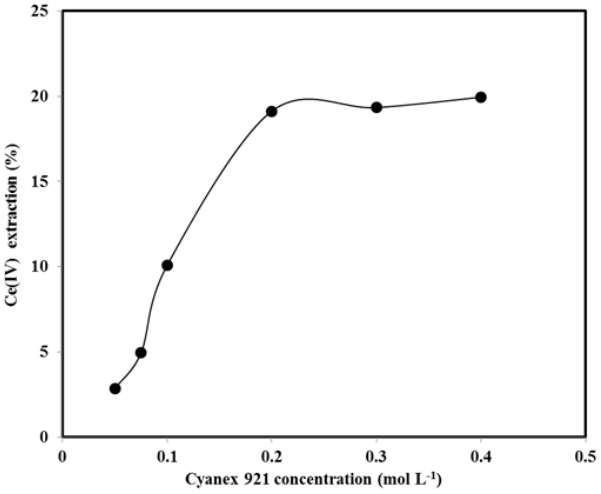
۳-۱-۱ اثر غلظت استخراج‌کننده

تأثیر غلظت‌های مختلف (۰/۰۶ تا ۰/۴ $mol\ L^{-1}$) سیانکس ۹۲۱ بر استخراج سریم (IV) در غلظت ثابت ۸۰۰ $mg\ L^{-1}$ سریم (IV) در فاز آبی، pH ۱/۵ ، در دمای ثابت ۲۵ ±۱°C و در مدت زمان تماس ۳ دقیقه برای دو فاز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت استخراج‌کننده، درصد استخراج افزایش می‌یابد و این روند تا غلظت ۰/۲ $mol\ L^{-1}$ ادامه دارد که در آن به بیشینه مقدار خود یعنی ٪۲۰ می‌رسد و در ادامه تقریباً ثابت می‌ماند.

با توجه به استخراج ضعیف سریم (IV) توسط سیانکس ۹۲۱، استخراج کامل آن مستلزم تعداد مراحل زیادی است (بخش ۳-۱-۸). علت این امر همان‌طور که در مقدمه به آن اشاره شد، انحلال‌پذیری محدود سیانکس ۹۲۱ در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک است. از طرف دیگر، پاره‌ای از فلزات که یون‌هایی با کوئوردیناسیون بزرگ‌تر از دو برابر بار تشکیل می‌دهند، به دلیل اشغال موقعیت‌های کوئوردیناسیون توسط مولکول‌های آب و به دنبال آن، کاهش شدید انحلال‌پذیری کمپلکس‌ها در حلال‌های آلی، به خوبی استخراج نمی‌شوند. در این حالت، استخراج در فاز آلی می‌تواند با حضور حلال مستعد گرفتن جای مولکول‌های آب، افزایش یابد (اثر هم‌افزایی). برای سامانه‌های استخراجی اسیدی معمولی، رایج‌ترین سازوکارها اضافه کردن لیگاند دهنده خنثی را پیشنهاد می‌کند [۵۴-۵۷]. به این ترتیب، افزایش D_2EHPA به محلول سیانکس ۹۲۱ در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک، استخراج سریم (IV) را افزایش می‌دهد.

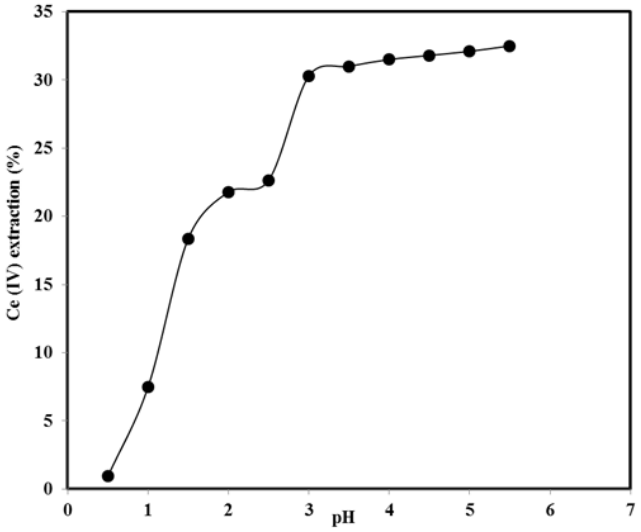
۳-۱-۲ تأثیر pH محلول آبی

تأثیر pH فاز آبی بر استخراج سریم (IV) با تغییر مقدار pH محلول آبی سولفات از ۰/۵ تا ۶/۰ با استفاده از سولفوریک اسید یا سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. عوامل دیگر در نسبت حجمی فاز آلی‌به‌آبی ۱: ۱، ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱ در کروزن، زمان تماس ۳ دقیقه ثابت بودند. آزمایش‌ها در دمای ثابت ۲۵ ± ۱°C انجام شد. نمودار درصد استخراج برحسب pH در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استخراج سریم (IV) در محدوده‌ی pH از ۰/۵ تا ۳/۰ افزایش می‌یابد و در pH های بالاتر ثابت می‌ماند. رفتار مشابهی، پیش از این توسط دیبروف و همکاران [۵۸] گزارش شده است. دلیل این وابستگی‌ها آن است که گونه‌های سریم و نسبت یون‌های سولفات (SO_4^{2-}) به هیدروسولفات (HSO_4^-) در فاز آبی با افزایش pH تغییر می‌کند. قبل از نقطه انحنای منحنی (شکل ۲)، یون‌های HSO_4^- و بعد از آن یون‌های SO_4^{2-}



شکل ۱ اثر غلظت سیانکس ۹۲۱ بر استخراج سریم (IV).
[غلظت یون فلزی در فاز آبی، ۸۰۰ $mg\ L^{-1}$؛ pH/۵ ۱ ؛ دمای واکنش، °C ۱ ± ۲۵ ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه].
Fig. 1 Effect of Cyanex 921 concentration on cerium (IV) extraction
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 $mg\ L^{-1}$; pH=1.5; Reaction temperature= 25 ± 1 °C; Contact time between two phases=3 min]

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۲ اثر pH محلول بر استخراج سریم (IV) با ۰/۲ mol L^{-1} سیانکس ۹۲۱
[غلظت یون فلزی در فاز آبی ۸۰۰ mg L^{-1}، دمای واکنش، ۱ ± ۲۵ °C ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه].
Fig. 2 Effect of solution pH on cerium (IV) extraction with 0.2 mol L^{-1} Cyanex 921
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}; Reaction temperature= 25 ± 1 °C; Contact time between two phases=3 min]

در محلول غالبند [۵۸]. مشاهده می‌شود که pH ۳/۰ محلول سولفوریک اسید برای تشکیل کمپلکس یون فلزی- استخراج‌کننده در محیط سولفات مناسب بوده و می‌تواند به عنوان pH بهینه انتخاب شود.

۳-۱-۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

شکل ۳ نمودار ضریب توزیع سریم (IV) در دماهای مختلف (۲۲ تا ۵۰°C) را در pH ثابت فاز آبی و غلظت ثابت سیانکس ۹۲۱ نشان می‌دهد که خطی راست با شیب تقریباً ۰/۱۱ است. تغییر آنتالپی واکنش، ΔH ، و تغییر آنتروپی فرایند، ΔS، با توجه به معادله زیر قابل محاسبه است [۵۹]:

$$\log D = \frac{\Delta S}{۲٫۳۰۳R} - \frac{\Delta H}{۲٫۳۰۳RT} \qquad (۳)$$

که در آن R ثابت گازها و برابر ۸/۳۱۴ J mol^{-1} K^{-1}، و T دمای مطلق است.

مقدار منفی ΔH (-۳/۲ kJ mol^{-1}) نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن واکنش استخراج سریم به وسیله سیانکس ۹۲۱ در کروزن است. این رفتار با رفتار گزارش شده در دیگر پژوهش‌ها [۶۰, ۶۱] هم‌سو است. افزایش دما موجب جابه‌جایی واکنش استخراج به سمت چپ یعنی کاهش بازیابی سریم از فاز آبی می‌شود. مقدار منفی تغییرات آنتروپی (-۱۴/۰۴ J mol^{-1} K^{-1})، از بی‌نظمی سامانه می‌کاهد. مقدار انرژی آزاد گیبس سامانه در دمای ۲۵ °C نیز می‌تواند چنین محاسبه شود [۵۹]؛

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (۴)$$

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه‌شده، در جدول ۱ داده شده‌اند. مقدار منفی ΔG حاکی از خودبه‌خودی بودن فرایند استخراج سریم در شرایط کاری به‌کار گرفته شده است.

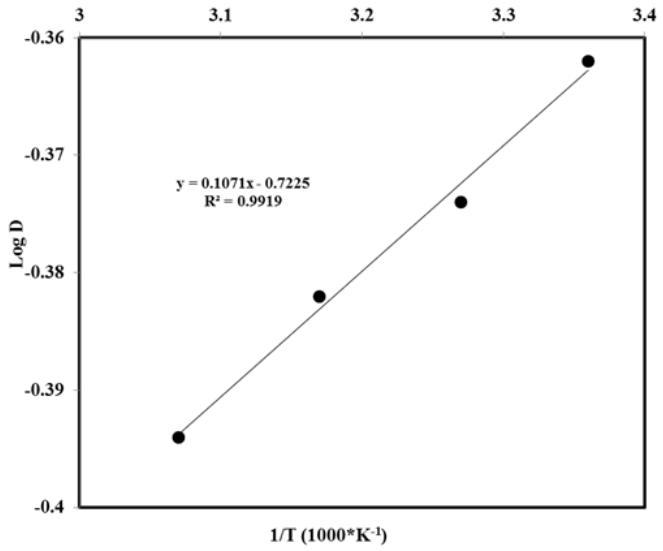
۳-۱-۴ اثر زمان تماس دو فاز

برای تشکیل کمپلکس استخراج‌کننده - یون فلزی در فاز آبی و انتقال آن به فاز آلی احتیاج به زمان است. در واقع این مرحله از فرایند استخراج یون فلزی به وسیله حلال آلی، مرحله‌ای زمان‌بَر است. تأثیر زمان تماس در دست‌یابی به حالت تعادل در فواصل بین ۱- ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت، در حالی که سایر عوامل در مقادیر پیش از این ذکر شده نگه‌داشته شدند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که فرایند استخراج سریم (IV) تقریباً در ۲ دقیقه به تعادل رسیده و درصد استخراج با افزایش زمان اختلاط تقریباً بدون تغییر نگه داشته می‌شود (شکل ۴). بنابراین، در تمام آزمایش‌های بعدی، مدت زمان اختلاط ۳ دقیقه برای اطمینان از تعادل کامل حفظ شد.

۳-۱-۵ اثر غلظت یون فلزی

تحت شرایط: pH فاز آبی (۳/۰)، زمان استخراج (۳ دقیقه)، دما (۱ ± ۲۵ °C)، تأثیر غلظت اولیه یون فلزی در گستره غلظتی (۵۰ تا ۱۵۵۰ mg L^{-1}) بر استخراج بررسی شد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که افزایش غلظت یون فلزی در فاز آبی، کاهش استخراج را به دنبال دارد. کاهش در

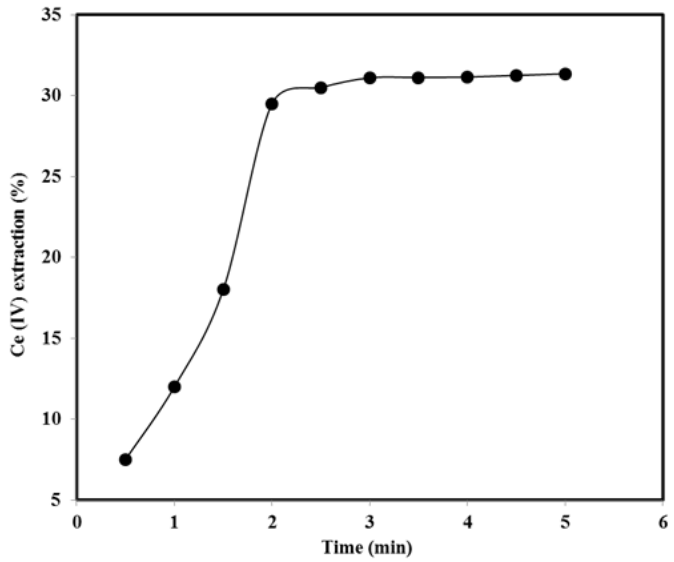
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۳ رابطه بین ضریب توزیع D و دما.
[غلظت یون فلزی در فاز آبی، $mg\ L^{-1}$ ۸۰۰؛ غلظت استخراج‌کننده، $mol\ L^{-1}$ ۰/۲ سیانکس ۹۲۱؛ pH ۳/۰ ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه].
Fig. 3 Relationship between distribution coefficient (D) and temperature.
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 $mg\ L^{-1}$; Extractant concentration= 0.2 $mol\ L^{-1}$ Cyanex 921; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 °C; Contact time between two phases=3 min]

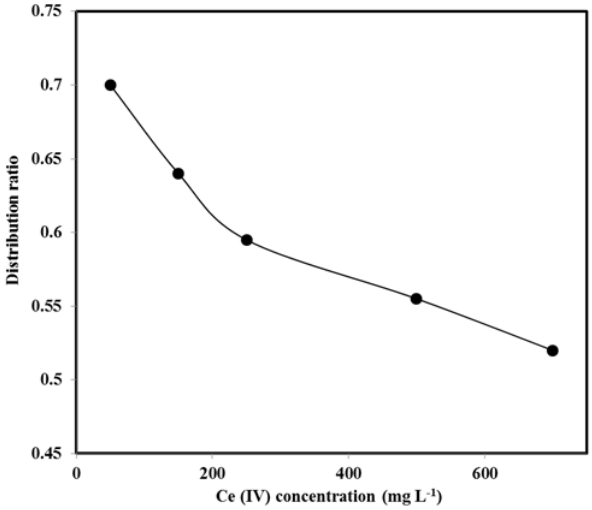
جدول ۱ پارامترهای ترمودینامیکی واکنش استخراج سریم (IV) با سیانکس ۹۲۱
Table 1 Thermodynamic parameters of cerium (IV) extraction reaction with Cyanex 921

ΔG ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS ($J\ mol^{-1}K^{-1}$)	ΔH ($kJ\ mol^{-1}$)
-2.09	-13.98	-6.28



شکل ۴ تأثیر زمان تماس بین فاز آبی و آلی بر استخراج سریم (IV).
[غلظت یون فلزی در فاز آبی، $mg\ L^{-1}$ ۸۰۰؛ pH۳ ؛ استخراج‌کننده: M۰/۲ سیانکس ۹۲۱؛ دمای واکنش، °C ۱ ± ۲۵].
Fig. 4 Effect of contact time on cerium (IV) extraction
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 $mg\ L^{-1}$; Extractant concentration= 0.2 $mol\ L^{-1}$ Cyanex 921; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 °C]

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۵ تأثیر غلظت اولیه یون فلزی در فاز آبی بر ضریب توزیع سریم (IV).
[غلظت استخراج‌کننده، ۰/۲ mol L^{-1} سیانکس ۹۲۱، pH ۳/۰ ؛ دمای واکنش، ^{o}C ۱ ± ۲۵؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه].
Fig. 5 Effect of initial concentration of metal ions in the aqueous phase on distribution coefficient of cerium (IV)
[Extractant concentration= 0.2 mol L^{-1} Cyanex 921; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 ^{o}C; Contact time between two phases=3 min]

استخراج یون فلزی در غلظت‌های بالاتر آن ممکن است به دلیل اشباع شدن استخراج‌کننده با فلز باشد که به این ترتیب به حداکثر ظرفیت بارگیری می‌رسد [۶۲].

۳-۱-۶ اثر رقیق کننده

استخراج سریم (IV) از محلول‌های سولفوریک اسید با استفاده از سیانکس ۹۲۱ در سه رقیق‌کننده مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. این مطالعه به وضوح نشان می‌دهد که استخراج سریم (IV) با ماهیت رقیق‌کننده تغییر می‌کند. نتایج هم‌چنین نشان می‌دهد که در شرایط آزمایشگاهی فعلی، رقیق‌کننده‌هایی مانند کروزن که دارای ثابت دی الکتریک پایین هستند، استخراج بالایی برای سریم (IV) نشان می‌دهند، در حالی که رقیق‌کننده‌های با ثابت دی الکتریک بالاتر مانند بنزن استخراج کم‌تری ارائه می‌دهند. از جدول ۲ مشخص است که از بین سه رقیق‌کننده بررسی شده، هگزان نرمال بهترین است. اما پایین بودن نقطه جوش هگزان نرمال نسبت به کروزن و هم‌چنین بالاتر بودن قیمت آن در مقایسه با کروزن موجب می‌شود تا کروزن در مجموع مناسب‌تر از هگزان نرمال در نظر گرفته شود. گفتنی است که انحلال سیانکس ۹۲۱ در بنزن بسیار سریع‌تر از انحلال آن در هگزان نرمال و کروزن است.

۳-۱-۷ سازوکار استخراج

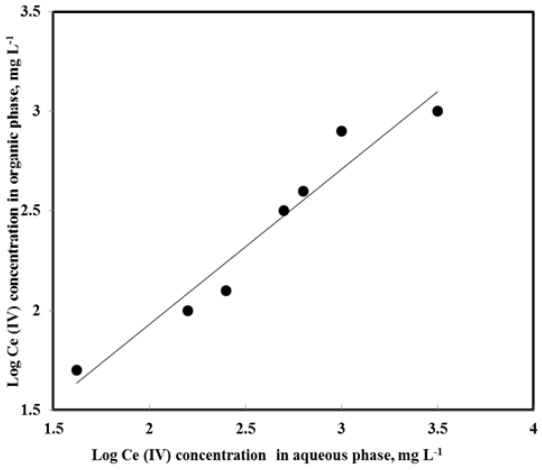
برای تعیین و تبیین سازوکار استخراج سریم (IV) در سامانه H_2SO_4- سیانکس ۹۲۱ از تجزیه‌وتحلیل داده‌های تجربی و روش متعارف تحلیل شیب استفاده شد. ماهیت تک‌هسته‌ای یا چندهسته‌ای گونه‌های استخراج شده سریم (IV) توسط سیانکس ۹۲۱ در کروزن، با تغییر غلظت اولیه سریم (IV) در فاز آبی، و بررسی رفتار توزیع آن مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶ نمودار $[Ce(IV)]_{org}$ در مقابل $[Ce(IV)]_{aq}$ را نشان می‌دهد. نمودار به صورت خط راست با شیب تقریباً ۱ است که نشان‌دهنده آن است که گونه‌های استخراج شده در کل محدوده مورد مطالعه، تک‌هسته‌ای هستند.

نمودار logD در مقابل log[R] و $log[SO_4^{2-}]$ در شکل‌های

جدول ۲ وابستگی استخراج سریم (IV) به ماهیت رقیق‌کننده
[غلظت سریم (IV) در فاز آبی، ۸۰۰ mg L^{-1}؛ pH ۳؛ غلظت استخراج‌کننده: ۰/۳ M سیانکس ۹۲۱؛ دمای واکنش، ^{o}C ۱ ± ۲۵ ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه]
Table 2 Dependence of cerium (IV) extraction on the nature of the diluent
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}; Extractant concentration= 0.2 mol L^{-1} Cyanex 921; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 ^{o}C; Contact time between two phases=3 min]

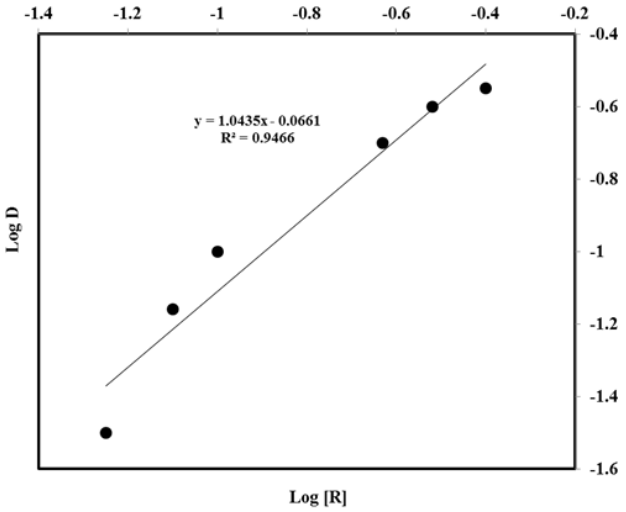
Diluent	Dielectric Constants at 20 °C [63]	Ce (IV) concentration (%)
Hexane normal	1.9	35
kerosene	1.8	30
Benzene	2.3	15

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



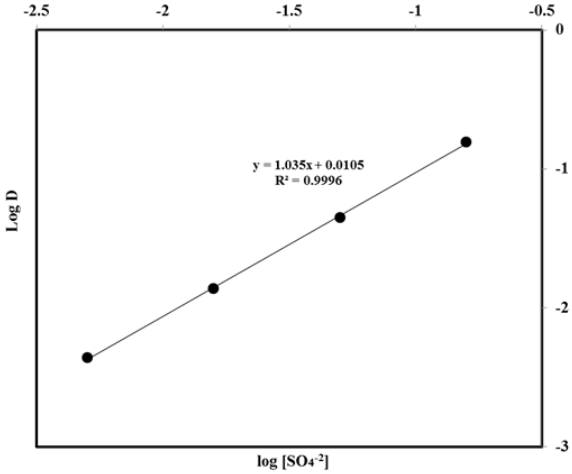
شکل ۶ تأثیر غلظت یون فلزی بر استخراج سریم (IV).
[استخراج‌کننده: ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱؛ ۳ pH، دمای واکنش، ^{o}C ۱ ± ۲۵ ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه]
Fig. 6 Effect of concentration of metal ion on cerium (IV) extraction
[Extractant concentration= 0.2 mol L^{-1} Cyanex 921; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 ^{o}C; Contact time between two phases=3 min]

به ترتیب، ۷ و ۸ ترسیم شده است. شیب‌های به‌دست آمده از این نمودارها به ترتیب ۱/۰۴ و ۱/۰۳، هر دو نزدیک به ۱ است. از این مقادیر شیب‌ها نتیجه می‌شود که یون فلزی سریم (IV) با نسبت ۱: ۱ با سیانکس ۹۲۱ و یون سولفات (SO_4^{2-}) ترکیب می‌شود. اما باید توجه داشت که سولفوریک اسید تحت دو مرحله تفکیک قرار می‌گیرد. محلول آبی سولفوریک اسید حاوی H_2O، H_3O^+، HSO_4^- و SO_4^{2-} است. در غلظت‌های بالا وقتی که مولکول‌های آب کم‌تری وجود دارد، H_2SO_4 تفکیک نشده نیز حضور دارد. ترکیب توده‌ای این گونه‌ها تابعی از غلظت و هم‌چنین دمای محلول است. در دمای محیط و در غلظت‌های پایینِ محلول، نسبت HSO_4^- به SO_4^{2-} تقریباً برابر ۲ است [۶۴]. از سوی دیگر، سریم در محیط‌های سولفوریک اسید، عمدتاً به صورت سریم (IV) بوده و می‌تواند به راحتی توسط سیانکس۹۲۱ استخراج شود؛ درحالی که استخراج آن بخش از سریم که به شکل سریم (III) است بسیار ضعیف است. براساس نتایج فوق، و با توجه به این که با استخراج‌کننده‌های آلی فسفردار خنثی شامل سیانکس ۹۲۱، استخراج یون فلزی با تشکیل یک کمپلکس یون فلزی- استخراج کننده‌ی بدون بار خنثای حلال‌پوشی‌شده با تعداد مشخصی از مولکول‌های حلال انجام می‌شود، سازوکار استخراج سریم (IV) از محلول‌های سولفوریک اسید با سیانکس ۹۲۱ می‌تواند با معادله‌ی زیر بیان شود:



شکل ۶ زاویه تماس قطرات نفت در نانوسیال بر روی سطح سنگ ماسه‌سنگ در دما و فشار محیط (اندازه‌گیری زاویه بعد از مدت سه ساعت پایداری قطره روی سطح سنگ)
Fig. 6 Contact angle of the oil droplets on the surface of sandstone rock in nanofluid, at ambient temperature and pressure (the angles measured after three hours of droplet stability on the rock surface)

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۸ اثر غلظت $[SO_4^{2-}]$ بر استخراج سریم (IV).
[غلظت یون فلزی در فاز آبی، ۸۰۰ mg L^{-1}؛ استخراج‌کننده: ۰/۲ M سیانکس۹۲۱؛ دمای واکنش، ^{o}C ۱ ± ۲۵ ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه]
Fig. 8 Effect of SO_4^{2-} concentration on cerium (IV) extraction
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}; Extractant concentration= 0.2 mol L^{-1} Cyanex 921; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 °C; Contact time between two phases=3 min]

$$Ce^{4+}_{(a)} + SO^{2-}_{4(a)} + 2HSO^{-}_{4(a)} + Cyanex921_{(O)} \rightarrow Ce(SO_4)(HSO_4)_2.Cyanex921_{(O)} \quad (4)$$

بنابراین گونه استخراج شده در فاز آلی احتمالاً به صورت $Ce(SO_4)(HSO_4)_2$ Cyanex۹۲۱ است. این‌ها تنها فرضیاتی هستند که از نتایج تجربی استنباط شده‌اند و به روش‌های دیگر اثبات نشده‌اند.

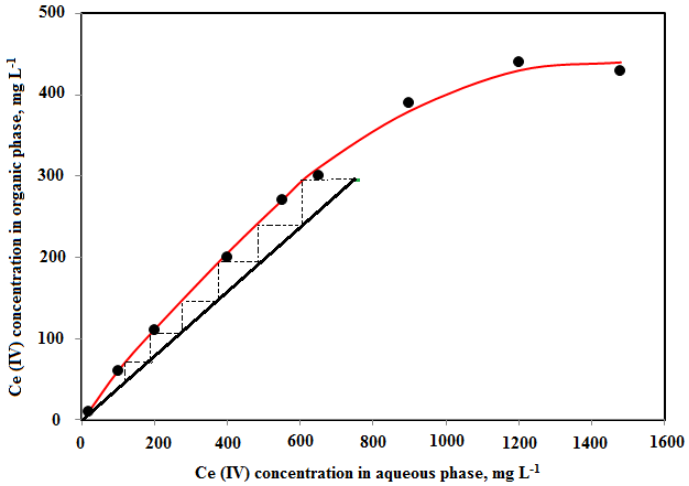
۳-۱-۸ تعداد مراحل نظری استخراج

برای پیش‌بینی تعداد مراحل نظری استخراج سریم (IV)، نمودار مک کیب- تیل (McCabe - Thiele) ترسیم شد. نمودار در شکل ۹ نشان می‌دهد که برای بازیابی سریم، ۶ مرحله استخراج لازم است. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، هم‌دمای استخراج سریم نیز با استفاده از شرایط آزمایشی برای حداکثر استخراج سریم با استفاده از ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱ رسم شده است.

۳-۲ استخراج هم افزای سریم (IV) با مخلوط سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA

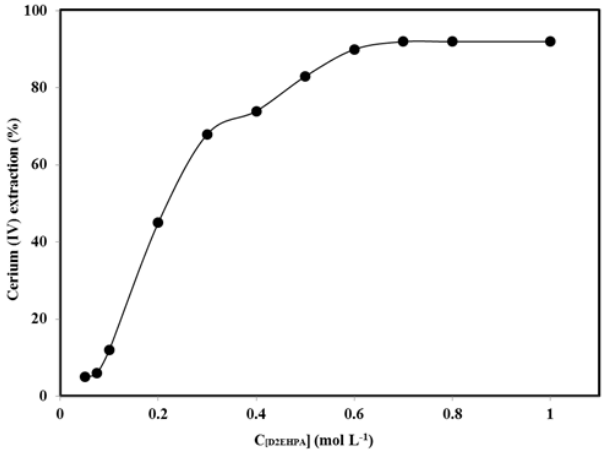
پاره‌ای از فلزات که یون‌هایی با کوئوردینانسیون بزرگ‌تر از دو برابر بار تشکیل می‌دهند، در عمل می‌توانند بد استخراج شوند، زیرا در این صورت مولکول‌های آب موقعیت‌های کوئوردینانسیون را اشغال می‌کنند که این واقعیت، انحلال‌پذیری کمپلکس‌ها در حلال‌های آلی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. در این حالت، استخراج در فاز آلی می‌تواند، با حضور حلال مستعد گرفتن جای مولکول‌های آب کوئوردینانسیون، افزایش یابد (اثر هم‌افزایی حلال‌ها). تأثیر ترکیب‌های مختلف مخلوط سیانکس ۹۲۱/ D_2EHPA بر استخراج سریم (IV) بررسی شد.

در ابتدا اثر غلظت‌های مختلف D_2EHPA (۰/۰۶ تا mol^{-1}



شکل ۹ هم‌دمای استخراج سریم (IV) با سیانکس ۹۲۱.
Fig. 9 Cerium (IV) extraction isotherm with Cyanx 921

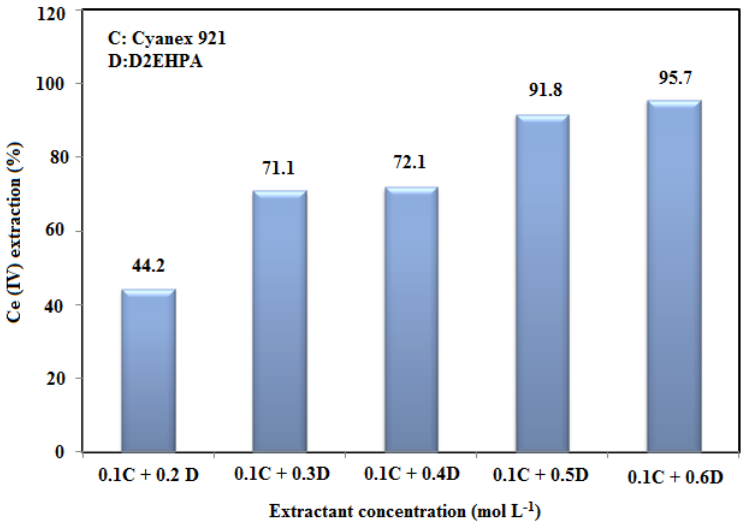
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۱۰ اثر غلظت D_2EHPA بر استخراج سریم (IV).
[غلظت یون فلزی در فاز آبی، ۸۰۰ mg L^{-1}؛ دمای واکنش، ۲۵ ± ۱ °C ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه]
Fig. 10 Effect of D_2EHPA concentration on cerium (IV) extraction
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}; pH=3; Reaction temperature= 25 ± 1 °C; Contact time between two phases=3 min]

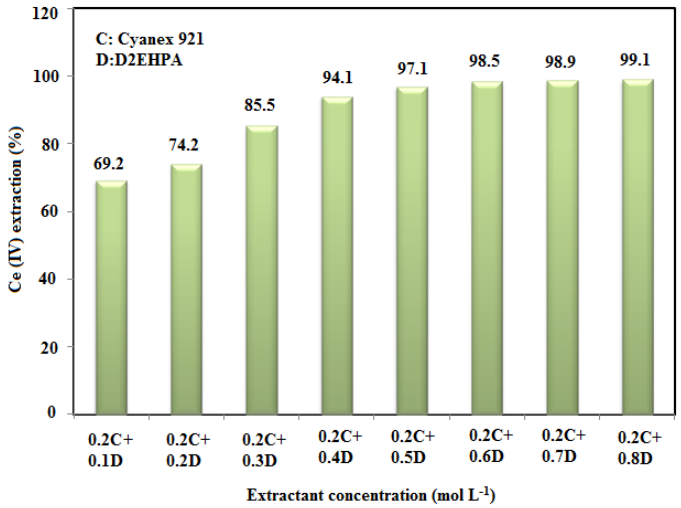
L ۱) در استخراج سریم (IV) در غلظت‌های ثابت سریم (IV) و سولفوریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که از نتایج پیداست استخراج‌کننده D_2EHPA استخراج‌کننده بسیار قوی برای استخراج سریم است. در غلظت mol^{-1} ۰/۵ L حدود ۸۷٪ سریم (IV) استخراج می‌شود که نتیجه مناسبی است. با افزایش غلظت استخراج‌کننده تا ۱ mol L^{-1} میزان استخراج نیز افزایش می‌یابد و به حدود ۹۵٪ می‌رسد. این نتایج نشان دهنده قابلیت مطلوب D_2EHPA برای استخراج سریم از محلول‌های سولفاته است.

استخراج سریم (IV) در نسبت‌های مولی متفاوت استخراج‌کننده‌های سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA در شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. استخراج سریم (IV) با نسبت مولی متغیر سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA در فاز آلی تغییر کرده و اثر هم‌افزایی قابل توجهی در سامانه‌های استخراج مخلوط نشان می‌دهد. در عمل، سیانکس ۹۲۱ با گرفتن جای مولکول‌های آب و حلال‌واپوشی (Desolvation) گونه‌های استخراج‌شده، منجر به استخراج هم‌افزای سریم (IV) از محیط‌های سولفوریک اسید می‌شود. ضریب هم‌افزایی ، ($R=D_m/(D_c+D_D)$)، با استفاده از روش ژو [۶۵] به دست آمد (جدول ۳). مشاهده می‌شود که مقدار R در نسبت مولی ۳/۰ (Cyanex۹۲۱ ۰/۲ M : D_2EHPA M ۰/۶) و نه در ۶ یا ۴ یا ۲ (ردیف‌های ۵، ۱۳ و ۱۸ جدول ۳) که در آن استخراج (همان‌طور که شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نشان می‌دهد) به حداکثر مقدار خود می‌رسد، بیشینه است.



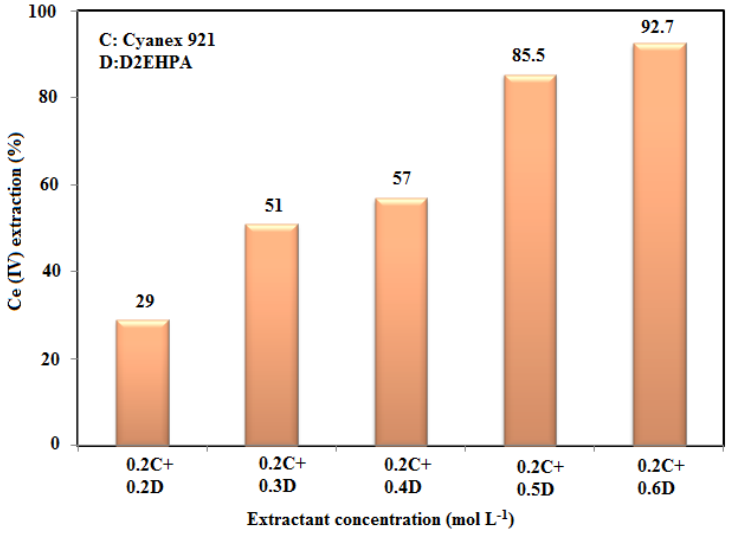
شکل ۱۱ استخراج هم‌افزای سریم (IV) با مخلوط ۰/۱M سیانکس ۹۲۱ و مقادیر مختلف D_2EHPA.
[غلظت یون فلزی در فاز آبی ۸۰۰ mg L^{-1}]
Fig. 11 Synergistic extraction of cerium (IV) with a mixture of 0.1 mol L^{-1} Cyanex 921 and different amounts of D_2EHPA.
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}]

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۱۲ استخراج هم‌افزای سریم (IV) با مخلوط ۰/۲M سیانکس ۹۲۱ و مقادیر مختلف D_2EHPA.
[غلظت یون فلزی در فاز آبی ۸۰۰ mg L^{-1}]

Fig. 12 Synergistic extraction of cerium (IV) with a mixture of 0.2 mol L^{-1} Cyanex 921 and different amounts of D_2EHPA.
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}]



شکل ۱۳ استخراج هم‌افزای سریم (IV) با مخلوط ۰/۳M سیانکس ۹۲۱ و مقادیر مختلف D_2EHPA.
[غلظت یون فلزی در فاز آبی ۸۰۰ mg L^{-1}]

Fig. 13 Synergistic extraction of cerium (IV) with a mixture of 0.3 mol L^{-1} Cyanex 921 and different amounts of D_2EHPA.
[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}]

۴ نتیجه‌گیری

داده‌های استخراج / توزیع برای استخراج ۸۰۰ mg L^{-1} سریم (IV) از محلول سولفوریک اسید (H_2SO_4) با pH ۳/۰ نشان داد که استخراج با ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱ در کروزن کمّی نیست (≤۳۹٪). نمودار مک‌کیب- تیل نشان داد که با سیانکس ۹۲۱ به تنهایی، برای استخراج سریم (IV)، ۶ مرحله استخراج با نسبت فاز آلی- به- آبی ۱:۱ لازم است. از نتایج تجزیه‌وتحلیل متعارف شیب، ترکیب گونه‌های استخراج شده در استخراج غیرهم‌افزا با سیانکس ۹۲۱، Cyanex۹۲۱ $Ce(SO_4)(HSO_4)_2$ پیشنهاد شد. مقدار منفی تغییر آنتالپی استاندارد نشان داد که فرایند استخراج گرمازا است. مقدار منفی تغییر آنتروپی استاندارد، تشکیل کمپلکس پایدار را تأیید کرد. مقدار منفی تغییر انرژی آزاد گیبس نیز حاکی از خود به خودی بودن فرایند استخراج سریم در شرایط کاری به‌کار گرفته شده است. بررسی استخراج سریم (IV) با سامانه استخراجی مخلوط سیانکس ۹۲۱ / D_2EHPA در کروزن، نشان داد که استخراج سریم (IV) اثر هم-افزایی قابل توجهی ارائه می‌دهد. مقدار ضریب هم‌افزایی، R، در نسبت مولی ۳/۰ (Cyanex۹۲۱ ۰/۲ M : D_2EHPA M ۰/۶) به بیشینه مقدار رسید.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۳ ضریب هم‌افزایی استخراج سریم (IV) در نسبت‌های مولی مختلف سیانکس ۹۲۱ و D2EHPA
Table 3 Synergistic extraction coefficient of cerium (IV) in different molar ratios of Cyanex 921 and D2EHPA

D2EHPA/Cyanex 921 mol ratio	D_{D2EHPA}	$D_{Cyanex\ 921}$	R
0.2/0.1=2	0.79	0.11	0.88
0.3/0.1=3	2.25	0.11	1.04
0.4/0.1=4	2.85	0.11	0.87
0.5/0.1=5	5.11	0.11	2.15
0.6/0.1=6	10.56	0.11	2.09
0.1/0.2=0.5	0.12	0.24	6.14
0.2/0.2=1	0.14	0.24	7.57
0.3/0.2=1.5	0.79	0.24	5.72
0.4/0.2=2	2.25	0.24	6.41
0.5/0.2=2.5	2.85	0.24	10.83
0.6/0.2=3	5.12	0.24	12.25
0.7/0.2=3.5	10.56	0.24	8.32
0.8/0.2=4	12.0	0.24	9.0
0.2/0.3=0.7	0.79	0.25	0.39
0.3/0.3=1	2.25	0.25	0.41
0.4/0.3=1.3	2.81	0.25	0.43
0.5/0.3=1.6	5.11	0.25	1.1
0.6/0.3=2	10.56	0.25	1.17

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

مراجع

[1] ZHANG L., Ji C., Weiqun J., Yuefeng D., Jun T., and ZHANG Y., Extraction Mechanism of Cerium (IV) in H2SO4/H3PO4 System using Bifunctional Ionic Liquid Extractants, Journal of Rare Earths, 31 ,2013 ,1201-1195.

[2] Spedding F., Voigt A., Gladrow E. M., and Sleight N., The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. 2 ,1 I. Cerium and Yttrium, Journal of the American Chemical Society, -2777 ,1947 69 ,2781.

[3] Keane M. A., The Role of the Alkali Metal co-Cation in the Ion Exchange of Y Zeolites IV. Cerium Ion Exchange Equilibria, Microporous Materials, 7 ,59-51 ,1996.

[4] Laufer F., Yariv S., and Steinberg M., The Adsorption of Quadrivalent Cerium by Kaolinite,» Clay Minerals, 19 ,149-137 ,1984.

[5] Murthy Z. and Choudhary A., Separation of Cerium from Feed Solution by Nanofiltration, Desalination, 279 ,432-428 ,2011.

[6] Ramakul P., Mooncluen U., Yanachawakul Y., and Leepipatpiboon N., Mass Transport Modeling and Analysis on the Mutual Separation of Lanthanum (III) and Cerium (IV) through a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18 ,1611-1606 ,2012.

[7] Ura P., Prakorn R., and Weerawat P., Purely extraction and separation of mixture of cerium (IV) and lanthanum (III) via hollow fiber supported liquid membrane, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, ,2005 11 ,931-926.

[8] Dan Z., Ji C., and Deqian L., Separation Chemistry and Clean Technique of Cerium (IV): A review, Journal of Rare Earths, -681 ,2014 32 ,685.

[9] Zhao J., Zuo Y., Li D., and Liu S., Extraction and Separation of Cerium (IV) fro

[10] Li K., Chen J., Zou D., Deng Y., and Li D., Recovery of Cerium (IV) in Acidic Nitrate m Nitric Acid Solutions Containing Thorium (IV) and Rare Earths (III) by DEHEHP, Journal of Aloys and Compounds, 374 ,441-438 ,2004. Solutions by Solvent Extraction with a Novel Extractant Tris (-2ethylhexyl) phosphine oxide,» Hydrometallurgy, 190 ,155-105 ,2019.

[11] Tedesco P., De Rumi V., and Gonza J., Extraction of Tetravalent Metals with Di-(-2 ethylhexyl) phosphoric acid—III: Cerium, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29 ,2817-2813 ,1967.

[12] Li D., Wang Z., and Zeng G., The Mechanism of Extraction of Ce (IV) from Sulphuric Acid Solution by Primary Amine N1923,» Nucl. Chem. Radio. Chem, -153 ,1984 6 ,160.

[13] Li D., Wang Z., Zeng G., and Xue Z., Solvent Extraction of Ce (IV) with HEH (EHP) from Sulfuric Acid Solution, J. Chin. Rare Earth Soc., 2 ,18-9 ,1984.

[14] Long Z., Huang X., Huang W., and Zhang G., Ce+4 Extraction Mechanism from Rare Earth Sulfate Solution Containing Fluorine with DEHPA, J. Chin. Rare Earths Soc, ,20-18 ,2000 18.

[15] Zhu Z. N., Long ZQ, Li DD, Cui DL, Zhang GC, New Environment-Friendly Approach for Bastnasite Metallurgic Treatment (□): Extraction of Tetravalent Cerium from Sulphuric Acid Medium with Di (-2ethylhexyl) Phosphoric Acid, Journal of Rare Earths, 23 ,182-178 ,2005.

[16] Qiao J., Long Z., Zhang C., and Hao X., Process for Separating Cerium (IV) from the Sulfate System Cntaining Several Components through Extracting with -2Ethyl hexyl -2Ethyl Hexyl Phosphonic Acid on Industrial-Scale, Chin. Rare Earths, 20 ,12-119 ,1999.

[17] Xinghua L., HUANG X., Zhaowu Z., Zhiqi L., and Ying L., Synergistic Extraction of Cerium from Sulfuric Acid Medium using Mixture of -2Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono -2Ethylhexyl Ester and Di-(-2Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid as Extractant, Journal of Rare Earths, 27 ,122-119 ,2009.

[18] Zhao J., Meng S., and Li D., Coordination Reactions in the Extraction of Cerium (IV) and Fluorine (I) by DEHEHP from Mixed Nitric acid and Hydrofluoric Acid Solutions, Solvent Extraction and Ion Exchange, ,831-813 ,2004 22.

[19] Jun L., Zhenggui W., Deqian L., Gengxiang M., and Zucheng J., Recovery of Ce (IV) and Th (IV) from Rare Earths (III) with Cyanex 923, Hydrometallurgy, 50 ,87-77 ,1998.

[20] Lu J., Li D., Wei Z., and Jiang Z., Separation of Ce (□) and Th (□) from Re (□) in HNO3 Solution by Cyanex 923 Extractant, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), ,2009 12 ,197-191.

[21] Yu GH Y. S., Li D.Q., Feng Y.Y., Kinetic Study of Ce +4 Extraction with Cyanex 923,

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

Journal of Rare Earths, 254-250 ,2001,.
[22] Liao W., Yu G., and Li D., Solvent Extraction of Cerium (IV) and Fluorine (I) from Sulphuric Acid Leaching of Bastnasite by Cyanex 923, Solvent Extraction and Ion Exchange, ,2001 19 ,259-243.
[23] Liao W., Yu G., Yue S., and Li D., Kinetics of Cerium (IV) Extraction from H2SO4–HF Medium with Cyanex 923, Talanta, -613 ,2002 56 ,618.
[24] Zhang Z., Li H., Guo F., Meng S., and Li D., Synergistic Extraction and Recovery of Cerium (IV) and Fluorin from Sulfuric Solutions with Cyanex 923 and Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid, Separation and Purification Technology, 63 ,352-348 ,2008.
[25] Zhang Z., Guo F., Meng S., Jia Q., Li H., and Li D., Simultaneous Recovery of Cerium and Fluorine from Bastnaesite Leach Liquor by Mixtures of Cyanex 923 and HEH (EHP), Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 ,6188-6184 ,2010.
[26] Chatterjee A. and Basu S., Solvent Extraction of Cerium (III) with High Molecular Weight Amines, Journal of the Indian Chemical Society, 69 ,31-29 ,1992.
[27] Peppard D., Mason G., Driscoll W., and Sironen R., Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cations—Tracer Studies, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 7 ,285-276 ,1958.
[28] Peppard D., Driscoll W., Sironen R., and McCarty S., Nonmonotonic ordering of lanthanides in tributyl phosphate-nitric acid extraction systems, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 4 ,333-326 ,1957.
[29] Peppard D., Mason G., Maier J., andDriscoll W., Fractional Extraction of the Lanthanides as Their Di-Alkyl Orthophosphates, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 4 ,343-334 ,1957.
[30] Warf J. C., Extraction of Cerium (IV) Nitrate by Butyl Phosphate, Journal of the American Chemical Society, ,3258-3257 ,1949 71.
[31] Korpusov G., Levin V., Brezhneva N., Prokhorova N., Eskevich I., and Seredenko P., The Separation of Cerium by Extraction, Russ. J. Inorg. Chem., 7 ,1171-1167 ,1962.
[32] Healy T. and McKay H., Complexes between Tributyl Phosphate and Inorganic Nitrates, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 75 ,736-730 ,1956.
[33] Hafner L., German patent 115 ,633 ,2, in Chemical Abstracts, 825-124 ,1977.
[34] Gupta B., Malik P., and Deep A., Extraction of Uranium, Thorium and Lanthanides using Cyanex923-: their Separations and Recovery from Monazite, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 251 ,456-451 ,2002.
[35] Li K., Chen J., and Zou D., Extraction and Recovery of Cerium from Rare Earth ore by Solvent Extraction, in Cerium Oxide-Applications and Attributes, ed: IntechOpen, 2018.
[36] Shallcross D. C., Paimin R., and Prvcic L., Value adding Through Solvent Extraction. Volume 2. Proceedings of ISEC›1996 ,96.
[37] Sato T., Nishida T., and Yamatake M., The Extraction of Uranium (VI) and Thorium (IV) from Nitric Acid Solutions by Tri-n-Octyl Phosphine Oxide, Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 23 ,917-909 ,1973.
[38] Heddur R. and Khopkar S., Reversed Phase Extraction Chro-Matographic Separation of Antimony (III) with Trioctyl Phosphine Oxide,» Journal of Liquid Chromatography, 8 ,106-95 ,1985.
[39] Tayeb A., Goetz-Grandmont G., Brunette J., and Leroy M., Analytical and Spectroscopic Study of Zinc Extraction with -10 ,1Bis [-1Phenyl-3-Methyl-5-Hydhoxy-1-Pyfazolyl],1--10Decanedione and Thi-n-Octylphosphine Oxide, Solvent Extraction and Ion Exchange, 8 ,34-1 ,1990.
[40] Hasegawa Y., Kobayashi I., and Yoshimoto S., Extraction of Palladium (II) and Platinum (IV) as Chlorocomplex Acids into Basic Organic Solvents, Solvent Extraction and Ion Exchange, 9 ,768-759 ,1991.
[41] Zapatero M., Olazabal M., Elizalde M., and Castresana J., Solvent Extraction of Copper (ii) with the Active Component of Lix 54. Synergic Effect in the Presence of Tri-n-Octylphosphine Oxide, Solvent Extraction and Ion Exchange, 9 ,194-177 ,1991.
[42] Bunuş F. and Dumitrescu R., Simultaneous Extraction of Rare Earth Elements and Uranium from Phosphoric Acid, Hydrometallurgy, 28 ,338-331 ,1992.
[43] Lav I. and Hayward G., Recovery of Fatty Acids by Immobilized Solvent Extraction, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 68 ,381-376 ,1990.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[44] T. Serine, Y. Katayama, Y. Wakabayashi, and H. Naganawa, Solvent Extraction of Picric Acid from Acid Aqueous Solutions into Cyclohexane with Trioctylphosphine Oxide and Trioctylamine, Solvent Extraction and Ion Exchange, vol. 7, pp. 1989 ,86-73.
[45] Ohki A., Fujino Y., Ohmori K., and Takagi M., A Possible Use of Photo-Reaction in Liquid-Liquid Extraction of Substitution-Inert Metal Complexes. Extraction of Chromium (iii) and Cobalt (iii) Complexes, Solvent Extraction and Ion Exchange, 4 ,662-639 ,1986.
[46] White J.and Ross W., Extraction of Chromium with Trioctylphosphine Oxide, Oak Ridge National Lab., Tenn.1957.
[47] Santhi P., Reddy M., Ramamohan T., and Damodaran A., Liquid-Liquid Extraction of Yttrium (III) with Mixtures of Organophosphorus Extractants: Theoretical Analysis of Extraction Behaviour, Hydrometallurgy, ,177-169 ,1991 27.
[48] Wang X., Li W., Meng S., and Li D., The Extraction of Rare Earths Using Mixtures of Acidic Phosphorus-Based Reagents or their Thio-analogues, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 81 ,766-761 ,2006.
[49] Tian M.,. Song N, Wang D., Quan X., Jia Q., Liao W., et al., Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and -8hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements, Hydrometallurgy, -109 ,2012 111 ,113.
[50] Miaomiao T., Qiong J., and Wuping L., Studies on Synergistic Solvent Extraction of Rare Earth Elements from Nitrate Medium by Mixtures of -8Hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302, Journal of Rare Earths, 31 ,608-604 ,2013.
[51] Tong H., Wang Y., Liao W., and Li D., Synergistic Extraction of Ce (IV) and Th (IV) with Mixtures of Cyanex 923 and Organophosphorus Acids in Sulfuric Acid Media, Separation and Purification Technology, 118 ,491-487 ,2013.
[52] Yadollahi A., Saberyan K., Torab-Mostaedi M., Charkhi A., and Pourjavid M. R., Solvent Extraction Separation of Zirconium and Hafnium from Nitric Acid Solutions Using Mixture of Cyanex272- and TBP, Radiochimica Acta, 2018.
[53] Babakhani A., Rashchi F., Zakeri A., and Vahidi E., Selective Separation of Nickel and Cadmium from Sulfate Solutions of Spent Nickel–Cadmium Batteries Using Mixtures of D2EHPA and Cyanex 302, Journal of Power Sources, 247 ,133-127 ,2014.
[54] Noori M., Rashchi F., Babakhani A., and Vahidi E., Selective Recovery and Separation of Nickel and Vanadium in Sulfate Media Using Mixtures of D2EHPA and Cyanex 272, Separation and Purification Technology, ,2014 136 ,273-265.
[55] Bi D. and Xu Y., Synergism between Fe2O3 and WO3 particles: Photocatalytic Activity Enhancement and Reaction Mechanism,» Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 367 ,107-103 ,2013.
[56] Hadri F., Besq A., Guillou S., and Makhloufi R., Drag Reduction with an Aqueous Solution of CTAC-NaSal: Study of the Wall Slip with a Couette Geometry,» Academie des Sciences. Comptes Rendus. Mecanique, ,2010 338 ,157-152.
[57] Lin Z., Chou L., Lu B., Zheng Y., Davis H. T., Scriven L., et al., Experimental Studies on Drag Reduction and Rheology of Mixed Cationic Surfactants with Different Alkyl Chain Lengths, Rheologica Acta, 39 ,359-354 ,2000.
[58] Dibrov I., Chirkst D., and Litvinova T., Thermodynamic Analysis of Cerium (III) Extraction from Sulfate Solutions with Salts of Quaternary Ammonium Bases, Russian Journal of Applied Chemistry, 75 ,194-191 ,2002.
[59] Zahakifar F., Davarkhah R., Charkhi A., and Torab-Mostaedi M., Solvent Extraction of Uranium (VI) from Leach Liquor Solution of Bandar Abbas Gachin Ore Using Alamine 336, Nuclear Science and Technology, 2017.
[60] Settle F. A., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry: Prentice Hall PTR, 1997.
[61] Galbraith S. G., Plieger P. G., and Tasker P. A., Cooperative Sulfate Binding by Metal Salt Extractants Containing -3Dialkyla minomethylsalicylaldimine Units, Chemical Communications, 2663-2002,2662.
[62] Reddy B. R., Kumar J. R., and Reddy A. V., Liquid-Liquid Extraction of Tetravalent Zirconium from Acidic Chloride Solutions Using Cyanex 272, Analytical Sciences, -501 ,2004 20 ,505.
[63] Maryott A. A.and Smith E. R., Table of Dielectric Constants of Pure Liquids vol. 514:

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]

US Government Printing Office, 1951.
[64] Margarella A. M., Perrine K. A., Lewis T., Faubel M., Winter B., and Hemminger J. C., Dissociation of Sulfuric Acid in Aqueous Solution: Determination of the Photoelectron Spectral Fingerprints of H2SO4, HSO4–, and SO42–in Water, The Journal of Physical Chemistry C, 117 ,8137-8131 ,2013.
[65] Xu G., Wang W., and Wu J., Extraction Chemistry of the Nuclear Fuel (I): Synergistic Extraction with Chelating and Complexing Extractants, Atomic Energy Science and Technology, 7 ,508-487 ,1963.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-10-12]