

key words

Solvent extraction

Cerium (IV)

Cyanex 921

D₂EHPA

Synergetic effect

Solvent extraction of Ce(IV) from sulfuric acid solutions using Cyanex 921 and its mixtures with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D₂EHPA)

S.A. Milani¹, M.Ashtianifar², F. Zahakifar^{3*}

1. Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, 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, AEOL, 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 °C, using Cyanx 921 in the concentration range of 0.06 to 0.4 mol L⁻¹, and a mixture of Cyanx 921 and D₂EHPA 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 D₂EHPA as extractant system to recover cerium(IV) from sulfuric acid solutions was investigated. Mixtures of Cyanex 921 and D₂EH-PA 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 D₂EHPA/0.2M Cyanex 921) 3.0, and cerium(IV) was extracted into organic phase in the form of Ce(SO₄)(HSO₄)₂.Cyanex 921.

*To whom correspondence should be addressed:

Fzahakifar@aeoi.org.ir

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 آشتیانی فر^۲، فاضل ضحاک‌فر^{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: ۷۴۱-۹۸۱۹۵، یزد- ایران
۳. استادیار پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران- ایران

چکیده

موضوع تحقیق: با توسعه سریع علم و فناوری، سریم و سریم اکسید به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شوند؛ از جمله در ساخت آلومینیم، آلیاژهای آلومینیم، برخی از فولادها و در آهن‌رباهای دائمی، کاتالیزور، پودر سابش، شیشه، سینما و فناوری سرامیک. استخراج حلالی یکی از فنون موثر برای استخراج، جداسازی و خالص‌سازی سریم است.

روش تحقیق: استخراج سریم (IV) از محلول‌های سولفوریک اسید با استفاده از سیانکس ۹۲۱ رقیق‌شده در کروزن مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلف مؤثر بر فرایند استخراج سریم (IV) مانند pH فاز آبی، غلظت استخراج‌کننده، غلظت یون فلزی در فاز آبی، زمان تماس و هم‌چنین دمای واکنش به‌طور جداگانه بررسی شد. آزمایش‌ها در محدوده pH، ۰/۵ تا ۵/۵، در دمای $25 \pm 1^\circ C$ ، با استفاده از سیانکس ۹۲۱ به تنهایی در گستره‌ی غلظتی ۰/۰۶ تا 0.4 mol L^{-1} ، و مخلوط سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA با نسبت‌های مختلف انجام شد.

نتایج اصلی: با توجه به مطالعه دما، واکنش استخراج سریم (IV) با سیانکس ۹۲۱ در کروزن فرایندی با طبیعت گرمازا است. نتایج نشان داد که استخراج مؤثر سریم (IV) از محلول‌های اسیدی نمی‌تواند در تعادل تنها به دست آید؛ زیرا انحلال‌پذیری سیانکس ۹۲۱ در رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک در دمای محیط محدود است. برای جبران این، امکان استفاده از مخلوط هم‌افزای سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA به عنوان سامانه استخراجی برای بازیابی سریم (IV) از محلول‌های سولفوریک اسید بررسی شد. مشاهده شد که استخراج سریم (IV) با مخلوط سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA ، اثر هم‌افزایی قابل توجهی می‌دهد. نتایج نشان داد که تحت شرایط آزمایشی، حداکثر ضریب هم‌افزایی در نسبت مولی ۳/۰ (۹۲۱ Cyanex : ۰/۲ D_2EHPA : ۰/۶ M) به دست می‌آید و سریم (IV) به شکل $Cyanex921 \cdot Ce(SO_4)_3(HSO_4)_4$ در فاز آلی استخراج می‌شود.

کلمات کلیدی

استخراج حلالی

سریم (IV)

سیانکس ۹۲۱، دی-
(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید

اثر هم‌افزایی

*مسئول مکاتبات:

Fzahakifar@aeoi.org.ir

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 استخراج‌کننده‌ی 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 و EDTA، 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 (P204) یا ۲-اتیل هگزیل فسفوریک اسید مونو ۲-اتیل هگزیل استر (p507) 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 P204 را مطالعه کردند. تدسکو و همکاران [۱۱]، استخراج سریم از محلول سولفوریک اسید توسط P204 رقیق‌شده در کروم را مورد بررسی قرار دادند. اثر غلظت DEHPA و pH بر استخراج سریم مشخص شد. لی و همکاران [۱۳] جداسازی سریم (IV) با p507 در سامانه نیتریک اسید و سامانه سولفوریک اسید را مورد بررسی قرار دادند. ضریب توزیع سریم استخراج شده توسط p507 از P204 کم‌تر است. رفتار p507 با اسیدهای معدنی مختلف، متفاوت است. در یک محیط کم‌تر اسیدی، p507 به عنوان استخراج‌کننده کی‌لیت‌ساز (Chelating extractant) عمل می‌کند. در

محیط‌های به شدت اسیدی (با اسیدیته‌ی بالا)، p507 برای تشکیل کمپلکس خنثای استخراج‌کننده-فلز به‌عنوان استخراج‌کننده حلال‌پوش رفتار می‌کند. با افزایش اسیدیته، p507 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 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{TBP})_4$ و $\text{H}_4\text{Ce} \cdot (\text{TBP})_4$ در فاز آلی استخراج می‌شود. با افزودن مقدار مناسبی از H_4BO_4 ، 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) اتیل هگزیل فسفات (DEHEHP) برای استخراج و بازیابی سریم (IV) از محلول نیتریک اسید توسط لی و همکاران [۱۸ و ۱۹] 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 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2$ و $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2 \cdot 2\text{Cyanex 923}$ 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 باستانزیت 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،

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 آب بدون یون تهیه شد. از آب بدون یون دوبار تقطیر شده 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 دیجیتال متروا هم ۷۲۸ انجام گرفت.

۲-۳ روش پژوهش

تمام آزمایش‌ها، به جز آزمایش‌های بررسی اثر دما، در دمای ثابت $25 \pm 1^\circ C$ 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 نشان داده 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]:

$$\%E = \frac{D}{D + (V_{aq}/V_{org})} \times 100 \quad (1)$$

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

$$R = \frac{D_m}{D_c + D_D} \quad (2)$$

چشم‌انداز تجاری به دلیل هزینه‌ی زیاد در مقایسه با دی (۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (D_2EHPA) جذاب نیست. از میان استخراج‌کننده‌های فسفردار خنثی رایج، $P350$ 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 یا 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،

موقعیت‌های کوئوردیناسیون توسط مولکول‌های آب و به دنبال آن، کاهش شدید انحلال پذیری 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 D₂EHPA 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 آلی به آبی ۱:۱، ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱ در کروژن، 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 (SO₄^{۲-}) به هیدروسولفات (HSO₄⁻) در فاز آبی با افزایش pH تغییر می‌کند. قبل از نقطه انحنای منحنی (شکل ۲)، یون‌های HSO₄⁻ و بعد از آن یون‌های SO₄^{۲-}

که در آن، D_D، D_m، D_C ضریب توزیع یون فلزی با استفاده از، به ترتیب، مخلوط هم‌افزا، سیانکس ۹۲۱ و D₂EHPA 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 «هم‌افزایی منفی» خوانده می‌شود.

۳ نتایج و بحث

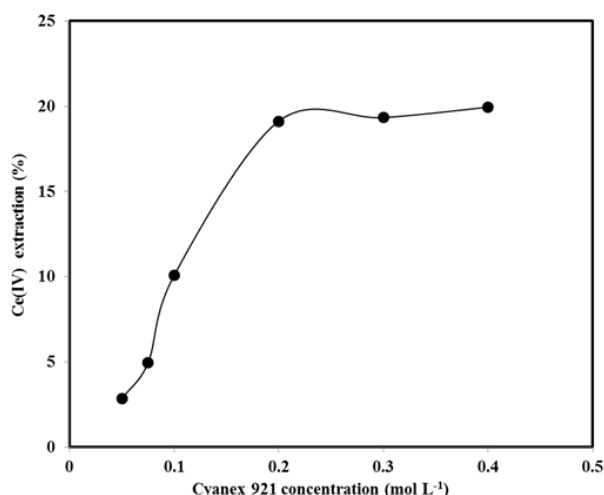
۳-۱ رفتار استخراجی سریم (IV) با استخراج‌کننده

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

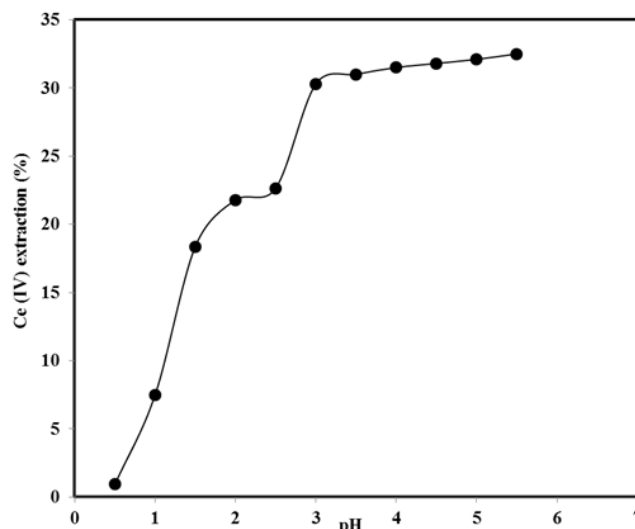


شکل ۱ اثر غلظت سیانکس ۹۲۱ بر استخراج سریم (IV).

[غلظت یون فلزی در فاز آبی، ۸۰۰ mg L⁻¹؛ pH/۵؛ دمای واکنش، ۲۵ ± ۱ °C؛ 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]



شکل ۲ اثر pH محلول بر استخراج سریم (IV) با 0.2 mol L^{-1} سیانکس ۹۲۱

[غلظت یون فلزی در فاز آبی 800 mg L^{-1} ، دمای واکنش، $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ؛ 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 = $25 \pm 1^\circ \text{C}$; 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.

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

۳-۱-۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

شکل ۳ نمودار ضریب توزیع سریم (IV) در دماهای مختلف (۲۲ تا 50°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]:

$$\log D = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (3)$$

که در آن R ثابت گازها و برابر $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، و T دمای مطلق است.

مقدار منفی ΔH ($-3/2 \text{ kJ mol}^{-1}$) نشان‌دهنده‌ی گرمازا بودن واکنش استخراج سریم به وسیله سیانکس ۹۲۱ در کروژن 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 ($-14/04 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، از بی‌نظمی سامانه می‌کاهد. مقدار انرژی آزاد گیبس سامانه در دمای 25°C نیز می‌تواند چنین محاسبه شود [۵۹]:

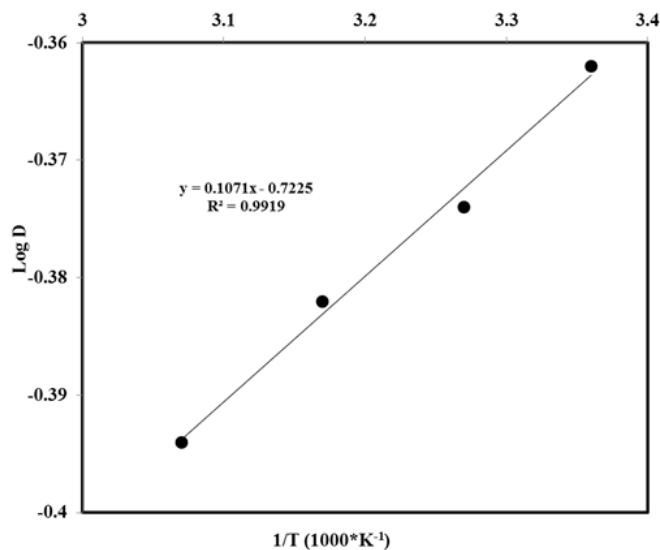
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

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 زمان‌بر است. تأثیر زمان تماس در دستیابی به حالت تعادل در فواصل بین ۱-۲ 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 ($25 \pm 1^\circ \text{C}$)، تأثیر غلظت اولیه یون فلزی در گستره غلظتی (50 تا 1550 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



شکل ۳ رابطه بین ضریب توزیع D و دما.

[غلظت یون فلزی در فاز آبی، 800 mg L^{-1} ؛ غلظت استخراج‌کننده، 0.2 mol L^{-1} سیانکس ۹۲۱؛ pH ۳؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه].

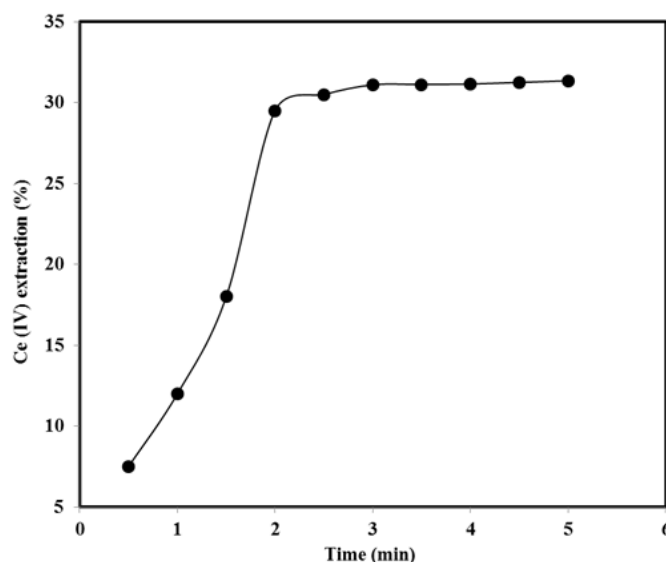
Fig. 3 Relationship between distribution coefficient (D) and temperature.

[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= $25 \pm 1^\circ\text{C}$; 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 ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	ΔH (kJ mol^{-1})
-2.09	-13.98	-6.28

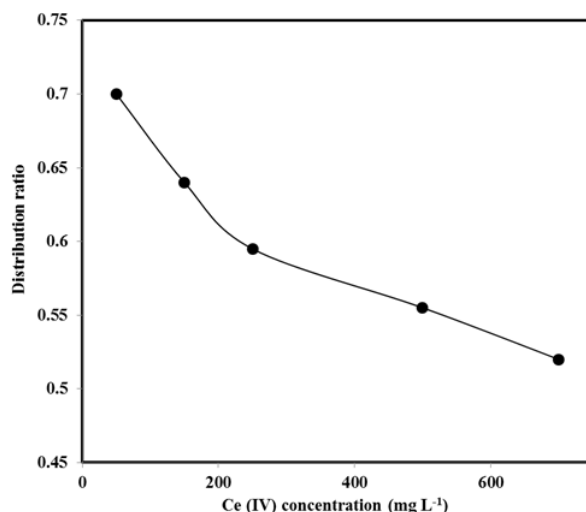


شکل ۴ تأثیر زمان تماس بین فاز آبی و آلی بر استخراج سریم (IV).

[غلظت یون فلزی در فاز آبی، 800 mg L^{-1} ؛ pH ۳؛ استخراج‌کننده: 0.2 M سیانکس ۹۲۱؛ دمای واکنش، $25 \pm 1^\circ\text{C}$].

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= $25 \pm 1^\circ\text{C}$]



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، ۲۵ ± ۱ °C؛ 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 °C; Contact time between two phases=3 min]

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.

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 رقیق‌کننده

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

۳-۱-۷ سازوکار استخراج

برای تعیین و تبیین سازوکار استخراج سریم (IV) در سامانه H₂SO₄-سیانکس ۹۲۱ از تجزیه و تحلیل 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[SO₄²⁻] در شکل‌های

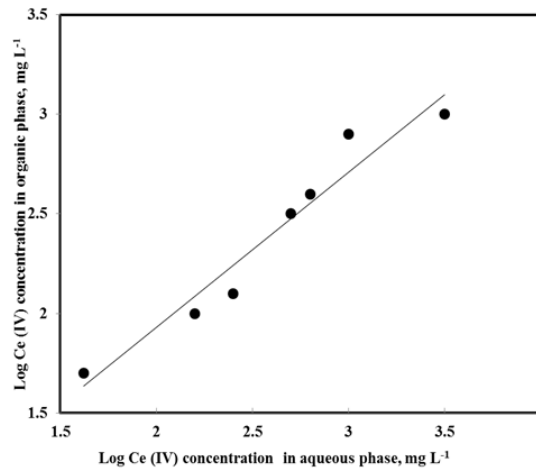
جدول ۲ وابستگی استخراج سریم (IV) به ماهیت رقیق‌کننده

[غلظت سریم (IV) در فاز آبی، ۸۰۰ mg L⁻¹؛ pH ۳؛ غلظت استخراج‌کننده: ۰/۳ M سیانکس ۹۲۱؛ دمای واکنش، ۲۵ ± ۱ °C؛ 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 °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



شکل ۶ تأثیر غلظت یون فلزی بر استخراج سربیم (IV).

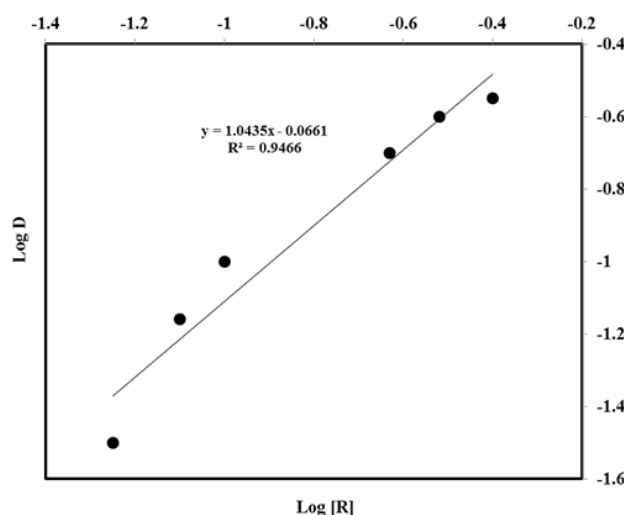
[استخراج کننده: ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱؛ pH ۳، دمای واکنش، 25 ± 1 °C؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه]

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 °C; Contact time between two phases=3 min]

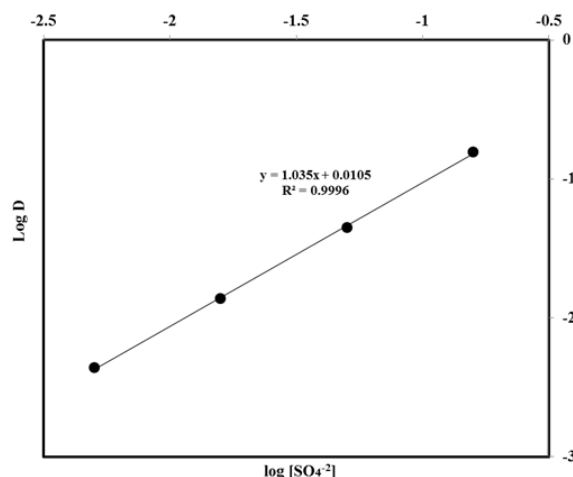
[۶۴]. از سوی دیگر، سربیم در محیط‌های سولفوریک اسید، عمدتاً به صورت سربیم (IV) بوده و می‌تواند به راحتی توسط سیانکس ۹۲۱ استخراج شود؛ درحالی که استخراج آن بخش از سربیم که به شکل سربیم (III) است بسیار ضعیف است. براساس نتایج فوق، و با توجه به این که با استخراج کننده‌های آلی فسفردار خنثی شامل سیانکس ۹۲۱، استخراج یون فلزی با تشکیل یک کمپلکس یون فلزی- استخراج کننده بدون بار خنثای حلال پوشی شده با تعداد مشخصی از مولکول‌های حلال انجام می‌شود، سازوکار استخراج سربیم (IV) از محلول‌های سولفوریک اسید با سیانکس ۹۲۱ می‌تواند با معادله‌ی زیر بیان شود:

به ترتیب، ۷ و ۸ ترسیم شده است. شیب‌های به دست 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 سربیم (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 پایین محلول، نسبت HSO_4^- به SO_4^{2-} تقریباً برابر ۲ است



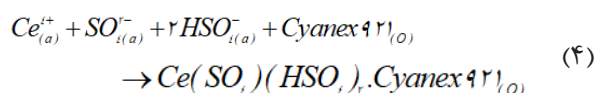
شکل ۶ زاویه تماس قطرات نفت در نانوسیال بر روی سطح سنگ ماسه‌سنگ در دما و فشار محیط (اندازه‌گیری زاویه بعد از مدت سه ساعت پایداری قطره روی سطح سنگ)

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)



شکل ۸ اثر غلظت $[SO_4^{2-}]$ بر استخراج سربیم (IV).
[غلظت یون فلزی در فاز آبی، 800 mg L^{-1} ؛ استخراج‌کننده: 0.2 M سیانکس ۹۲۱؛ دمای واکنش، $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ؛ 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 = $25 \pm 1^\circ \text{C}$; Contact time between two phases = 3 min]

شده است.



۳-۲ استخراج هم افزای سربیم (IV) با مخلوط

سیانکس ۹۲۱ و $D_2\text{EHPA}$

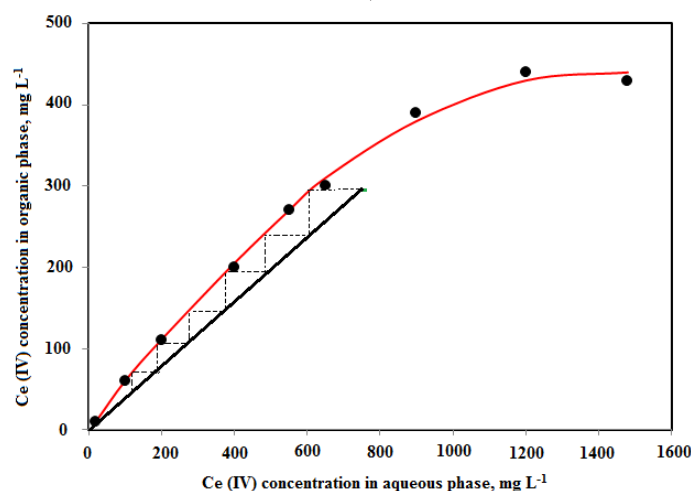
پارهای از فلزات که یون‌هایی با کوئوردینانسیون بزرگ‌تر از دو برابر بار تشکیل می‌دهند، در عمل می‌توانند بد استخراج شوند، زیرا در این صورت مولکول‌های آب موقعیت‌های کوئوردینانسیون را اشغال می‌کنند که این واقعیت، انحلال‌پذیری کمپلکس‌ها در حلال‌های آلی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. در این حالت، استخراج در فاز آلی می‌تواند، با حضور حلال مستعد گرفتن جای مولکول‌های آب کوئوردینانسیون، افزایش یابد (اثر هم‌افزایی حلال‌ها). تأثیر ترکیب‌های مختلف مخلوط سیانکس ۹۲۱ / $D_2\text{EHPA}$ بر استخراج سربیم (IV) بررسی شد.

در ابتدا اثر غلظت‌های مختلف $D_2\text{EHPA}$ (۰/۰۶ تا mol^{-1})

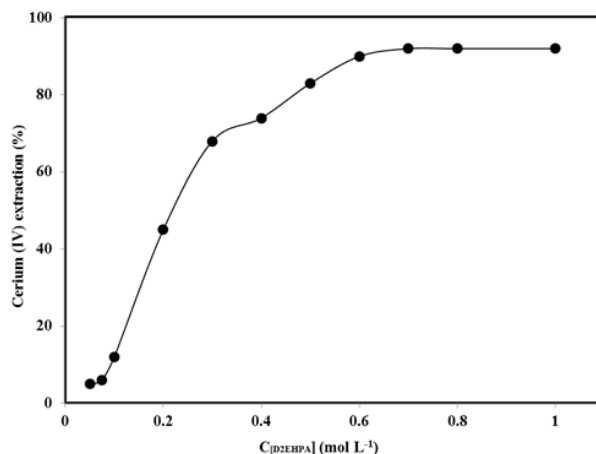
بنابراین گونه استخراج شده در فاز آلی احتمالاً به صورت $Ce(SO_4)_2(HSO_4)_2 \cdot \text{Cyanex}921$ است. این‌ها تنها فرضیاتی هستند که از نتایج تجربی استنباط شده‌اند و به روش‌های دیگر اثبات نشده‌اند.

۳-۱-۸ تعداد مراحل نظری استخراج

برای پیش‌بینی تعداد مراحل نظری استخراج سربیم (IV)، نمودار مک کیب-تیل (McCabe - Thiele) ترسیم شد. نمودار در شکل ۹ نشان می‌دهد که برای بازیابی سربیم، ۶ مرحله استخراج لازم است. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، هم‌دمای استخراج سربیم نیز با استفاده از شرایط آزمایشی برای حداکثر استخراج سربیم با استفاده از 0.2 M سیانکس ۹۲۱ رسم



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



شکل ۱۰ اثر غلظت D_2EHPA بر استخراج سربیم (IV).

[غلظت یون فلزی در فاز آبی، 800 mg L^{-1} ؛ دمای واکنش، $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ؛ زمان تماس بین دو فاز، ۳ دقیقه]

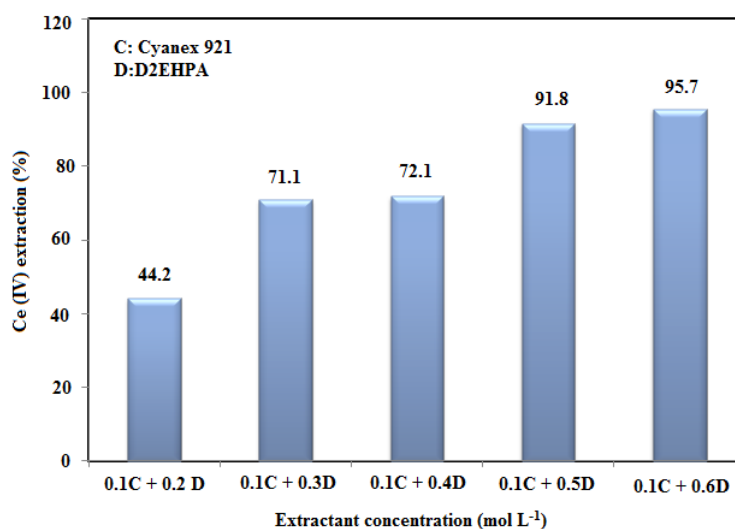
Fig. 10 Effect of D_2EHPA concentration on cerium (IV) extraction

[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1} ; pH=3; Reaction temperature= $25 \pm 1^\circ \text{C}$; Contact time between two phases=3 min]

سربیم (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 سربیم (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 (سیانکس ۹۲۱ : 0.2 M : 0.6 M D_2EHPA) و نه در 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.

در استخراج سربیم (IV) در غلظت‌های ثابت سربیم (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 سربیم است. در غلظت 0.1 mol L^{-1} حدود ۸۷٪ سربیم (IV) استخراج می‌شود که نتیجه مناسبی است. با افزایش غلظت استخراج‌کننده تا 1 mol L^{-1} میزان استخراج نیز افزایش می‌یابد و به حدود ۹۵٪ می‌رسد. این نتایج نشان دهنده قابلیت مطلوب D_2EHPA برای استخراج سربیم از محلول‌های سولفات است.

استخراج سربیم (IV) در نسبت‌های مولی متفاوت استخراج‌کننده‌های سیانکس ۹۲۱ و D_2EHPA در شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. استخراج

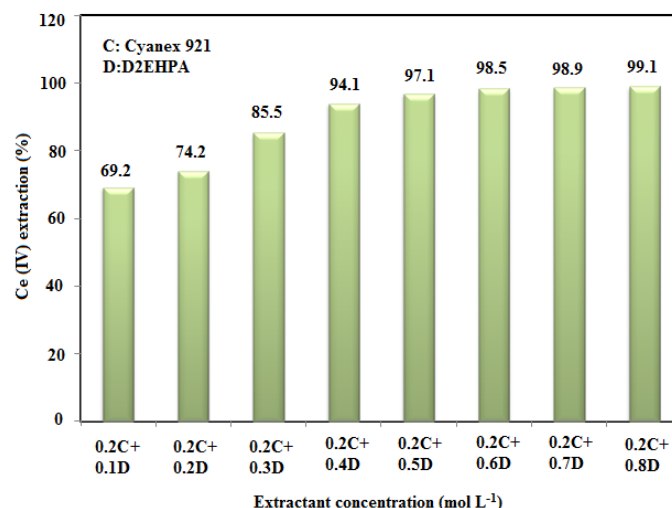


شکل ۱۱ استخراج هم‌افزای سربیم (IV) با مخلوط 0.1 M سیانکس ۹۲۱ و مقادیر مختلف D_2EHPA .

[غلظت یون فلزی در فاز آبی 800 mg L^{-1}]

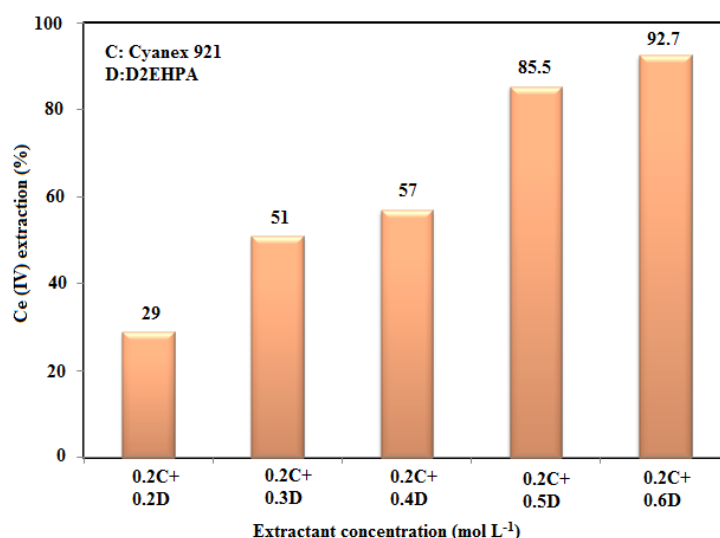
Fig. 11 Synergistic extraction of cerium (IV) with a mixture of 0.1 mol L^{-1} Cyanex 921 and different amounts of D_2EHPA .

[Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L^{-1}]



شکل ۱۲ استخراج هم‌افزای سربیم (IV) با مخلوط ۰/۲M سیانکس ۹۲۱ و مقادیر مختلف D₂EHPA. [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 D₂EHPA. [Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L⁻¹]



شکل ۱۳ استخراج هم‌افزای سربیم (IV) با مخلوط ۰/۳M سیانکس ۹۲۱ و مقادیر مختلف D₂EHPA. [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 D₂EHPA. [Concentration of metal ions in the aqueous phase= 800 mg L⁻¹]

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 سربیم در شرایط کاری به کار گرفته شده است. بررسی استخراج سربیم (IV) با سامانه استخراجی مخلوط سیانکس ۹۲۱ / D₂EHPA در کروزن، نشان داد که استخراج سربیم (IV) اثر هم‌افزایی قابل توجهی ارائه می‌دهد. مقدار ضریب هم‌افزایی، R، در نسبت مولی ۳/۰ (۹۲۱) سیانکس / ۰/۲ M D₂EHPA، به بیشینه مقدار رسید.

۴ نتیجه‌گیری

داده‌های استخراج / توزیع برای استخراج ۸۰۰ mg L⁻¹ سربیم (IV) از محلول سولفوریک اسید (H₂SO₄) با pH ۳/۰ نشان داد که استخراج با ۰/۲ M سیانکس ۹۲۱ در کروزن کمی نیست (≤۳۹٪). نمودار مک‌کیب-تیل نشان داد که با سیانکس ۹۲۱ به تنهایی، برای استخراج سربیم (IV)، ۶ مرحله استخراج با نسبت فاز آلی-به-آبی ۱:۱ لازم است. از نتایج تجزیه و تحلیل متعارف شیب، ترکیب گونه‌های استخراج شده در استخراج غیرهم‌افزا با سیانکس ۹۲۱، ۹۲۱، Cyanex ۹۲۱ (HSO₄)_۲ و Ce(SO₄)_۲ پیشنهاد

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

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) from
- [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 (2): 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 (2) and Th (2) from Re (2) 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,

- 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 Fluorine 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., and Driscoll 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] Korpusev 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 Chromatographic 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-Hydroxy-1-Pyrazolyl], 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.

- [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, 111, 2012, 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 Cyanex 272- 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 -3Dialkylaminomethylsalicylaldimine 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*, 20, 501, 2004, 505.
- [63] Maryott A. A. and Smith E. R., *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids* vol. 514:

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 H_2SO_4 , HSO_4^- , and SO_4^{2-} 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.