

## بررسی مکانیزم استخراج نئودیمیوم از اسید نیتریک با استفاده از دپا و سیانکس

۳۰۱

ابراهیم اله کرمی، بهرام رضایی\*

دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۷ اسفند ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۸ خرداد ۱۴۰۰

پذیرش نهایی: ۱۰ مرداد ۱۴۰۰

### کلمات کلیدی:

استخراج حلالی

هم افزایی

نئودیمیوم

دپا

سیانکس ۳۰۱

### چکیده

در این پژوهش، استخراج حلالی نئودیمیوم از واسطه اسید نیتریک با استفاده از مخلوط دپا (دی (۲-اتیل-هگزیل) فسفریک اسید) و سیانکس ۳۰۱ (بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) دی تیو فسفینیک اسید) بررسی شد. اثر پارامترهای عملیاتی از قبیل زمان تماس، pH، غلظت یون نترات، غلظت استخراج کننده‌ها و دما بر استخراج نئودیمیوم بررسی شد. همچنین، تأثیر اسیدهای مختلف بر استریپینگ فاز آلی بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن سیانکس ۳۰۱ به دپا منجر به افزایش کارایی استخراج دپا خواهد شد. بهترین ضریب هم افزایی برای استخراج نئودیمیوم در بخش مولی ۰/۳ از سیانکس ۳۰۱ در مخلوط استخراج کننده‌ها برابر با ۹/۳ بدست آمد. تأثیر pH تعادلی بر ضریب توزیع نئودیمیوم نشان داد که دو مول  $H^+$  در طی استخراج نئودیمیوم با مخلوط استخراج کننده‌ها آزاد می‌شود. تغییر غلظت هر کدام از استخراج کننده‌ها در غلظت ثابتی از استخراج کننده دیگر نشان داد که گونه استخراجی بصورت  $NdH_5A_2B_6(O)$  می‌باشد. در نهایت، مکانیزم استخراج، ثابت تعادل و پارامترهای ترمودینامیکی ( $\Delta H$ ،  $\Delta S$  و  $\Delta G$ ) فرایند تعیین شد.

حقوق ناشر محفوظ است.

\* عهده دار مکاتبات

[pro.bahram.rezai@gmail.com](mailto:pro.bahram.rezai@gmail.com)

## ۱- مقدمه

عناصر نادر خاکی گروهی از مواد شیمیایی هستند که شامل لانتانیدها، ایتریوم و اسکاندیوم می‌باشند. این عناصر دلیل داشتن خواص طیفی و مغناطیسی مشخص، نقش مهمی را در بسیاری از صنایع مواد پیشرفته بازی می‌کنند [۱]. یکی از عناصر مهم این گروه نئودیمیوم است که به مقدار ۱۸٪ در ترکیب میش متال وجود دارد. این فلز دارای درخشش فلزی است که رنگ آن نقره‌ای روشن بوده و یکی از واکنش‌پذیرترین فلزات خاکی کمیاب به حساب می‌آید؛ نئودیمیوم در معرض هوا به سرعت کدر شده و تولید اکسیدی می‌کند که باعث پوسته پوسته شدن این فلز می‌گردد. این امر موجب اکسیداسیون بیشتر این فلز می‌شود. از نئودیمیوم در رنگ آمیزی شیشه‌هایی که دارای یک طیف ملایم بین بنفش خالص تا قرمز و خاکستری می‌باشند، استفاده می‌شود. نئودیمیوم همچنین برای زدودن رنگ سبز شیشه‌ها که ناشی از آلاینده‌های آهن است مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمک‌های نئودیمیوم به‌عنوان رنگ افزای لعاب‌ها کاربرد دارند. نئودیمیوم در آهن ربا‌های دائمی بسیار قوی  $Nd_2Fe_{14}B$  بکار می‌روند [۲، ۳].

با توجه به نیاز روزافزون صنایع به عناصر نادر خاکی، پرعیار سازی کانسنگ حاوی این عناصر و استحصال آنها امری ضروری است. این عناصر در بسیاری از مواد معدنی از قبیل باستانزیت، موناژیت، زنونایت و دیگر کانی‌ها یافت می‌شوند. پس از پرعیار سازی کانسنگ حاوی عناصر نادر خاکی با روش‌هایی از قبیل مغناطیسی، ثقلی و فلوتاسیون و موارد مشابه کسانتره با ارزشی از عناصر نادر خاکی بدست می‌آید [۴]. معمولاً برای دستیابی به نمونه پرعیاری از عناصر نادر خاکی از روش فروشویی استفاده می‌کنند. برای تخلیص محلول باردار از روش‌های غشای مایع، رزین تبادل یونی، جذب (رس‌ها، مواد زیستی و...)، فلوتاسیون یونی، کروماتوگرافی استخراجی استفاده می‌شود. تمامی این روش‌ها، معایب زیادی از قبیل بازیابی کم عناصر نادر خاکی، حذف رسوبات و افزایش آلودگی محیط زیست را دارند. تبادل یونی نیز یکی از روش‌های متداول برای بازیابی یون‌های مختلف است که معایبی مانند نرخ جذب و واژدی کند و بازیابی انتخابی ضعیفی دارد. روش استخراج حلالی با توجه به هزینه کم و کارایی بالا نسبت به سایر روش‌ها مؤثرتر است [۵، ۶].

در سال‌های اخیر، استفاده از مخلوط حلال‌ها برای افزایش کارایی فرایند استخراج حلالی توجه ویژه‌ای به خود

جلب کرده است. جیا و همکارانش [۷] از مخلوط بیس (۴،۴،۲-تری متیل پنتیل) دی تیو فسفینیک اسید (سیانکس ۳۰۱) و سک-اکتیل فنوکسی استیک اسید برای استخراج عناصر نادر خاکی از محلول‌های کلریدی استفاده کردند. مخلوط این حلال‌ها، هم‌افزایی قابل ملاحظه‌ای برای استخراج عناصر نادر خاکی از خود نشان داد. پاندا و همکارانش [۸]، استخراج حلالی نئودیمیوم از واسطه اسید نیتریک را با استفاده از مخلوط‌هایی از حلال‌های سیانکس ۲۷۲، سیانکس ۹۲۱ و سیانکس ۹۲۳ بررسی کردند و مکانیزم استخراج نئودیمیوم توسط آنالیز شیب تعیین شد. کومار و همکارانش [۹] مخلوطی از حلال‌های بیس (۴،۴،۲-تری متیل پنتیل) مونو تیوفسفینیک اسید (سیانکس ۳۰۲) و تری ایزواکتیل آمین (آلامین ۳۰۸) را برای استخراج نئودیمیوم از محلول‌های کلریدی بکار بردند و فاکتور هم‌افزایی برابر با ۴۴/۱ بدست آمد. استخراج‌کننده‌های مختلفی برای جدایش نئودیمیوم بکار برده شده است. ساختار استخراج‌کننده نقش مهمی را در کارایی جدایش آن حلال بازی می‌کند. استخراج‌کننده‌های پایه فسفر با توجه به پایداری شیمیایی و حلالیت کم، انتخاب خوبی برای جدایش نئودیمیوم می‌باشند. این استخراج‌کننده‌های تجاری بصورت گسترده برای استخراج و جدایش عناصر نادر خاکی استفاده شده‌اند [۱۰، ۱۱]. رفتار استخراج نئودیمیوم با حلال سیانکس ۹۲۳ تولوئن از محلول‌های مختلف اسیدی توسط گوپتا و همکارانش [۱۲] مطالعه شد که جدایش خوبی بین لانتانیدهای سبک و سنگین بدست آمد. آنیتا و همکارانش [۱۳] از هم‌افزایی دی-نونیل فنیل فسفریک اسید (DNPPA) و تری اکتیل فسفین اسید (TOPO) توسط غشای امولسیون مایع برای استخراج نئودیمیوم از محیط اسید نیتریک استفاده کردند. بالاترین مقدار استخراج نئودیمیوم برای ترکیب DNPPA و TOPO به ترتیب با غلظت‌های ۰/۳ مولار و ۰/۱۳ مولار بدست آمد. ردی و همکارانش [۱۴] در محیط‌های نیترا ته و تیوسیانات جدایش عناصر نادر خاکی را گزارش کردند و نتایج آنها نشان داد که با کاهش شعاع یونی، ضریب توزیع لانتانیدهای سه ظرفیتی افزایش می‌یابد. ال‌هفنی [۱۵] استخراج و استریپینگ نئودیمیوم را در محیط تیوسیانات توسط استخراج‌کننده سیانکس ۹۲۱ در کروزن را مطالعه کرد. بهر حال، مطالعه‌ای بر روی استخراج نئودیمیوم توسط هم‌افزایی حلال‌های انجام نگرفته است. بنابراین، استخراج این عناصر از محیط اسیدی نیترا ته توسط مخلوط سیانکس ۳۰۱ و دپا در کروزن و تعیین مکانیزم استخراج آن، هدف این تحقیق قرار گرفت. تأثیر برخی

$$E \% = \frac{D}{1+D} \times 100 \quad (2)$$

در سیستم‌های هم‌افزا برای انجام محاسبات اثرات هم‌افزایی (مخلوط دوگانه) بر روی یون‌های فلزی از فاکتور هم‌افزایی  $S$  استفاده می‌گردد. بر اساس تئوری استخراج هم‌افزایی [۱۷]، فاکتور هم‌افزایی را می‌توان بصورت معادله (۳) محاسبه کرد:

$$S = \frac{D_{mix}}{D_A + D_B} \quad (3)$$

که  $D_{mix}$  نشان‌دهنده نسبت توزیع، وقتی که فلز با مخلوطی از دو حلال آلی استخراج می‌شوند و  $D_A$  و  $D_B$  نسبت توزیع هر یک از حلال‌ها است که بطور جداگانه مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگر  $S$  بزرگتر از ۱ باشد، استخراج هم‌افزا و اگر کوچکتر از ۱ باشد، غیر هم‌افزا می‌باشد [۱۸].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس بر استخراج نئودیمیوم، حجم‌های برابری از محلول آبی (۰/۰۰۱ مولار نئودیمیوم) و آلی (۱۰ میلی‌لیتر) در ارلن ریخته شد و برای مدت زمان‌های مختلف (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) در دمای محیط و pH برابر با ۴ در تماس با یکدیگر قرار گرفته شدند (دور همزن = ۳۰۰ دور بر دقیقه). پس از اینکه تعادل برقرار شد (حدود ۱۰ دقیقه)، هر دو فاز از یکدیگر جدا شدند. در این مطالعه، غلظت دپا، سیانکس ۳۰۱ و مخلوط دپا و سیانکس ۳۰۱ به ترتیب برابر با ۰/۳، ۰/۳ و ۰/۶ مولار بود که برای تهیه این استخراج‌کننده‌ها با غلظت ذکر شده، از کروزن بعنوان رقیق‌کننده استفاده شد. غلظت یون نئودیمیوم در محلول قبل و بعد از استخراج تعیین گردید. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، زمان تماس بین دو فاز آبی و آلی تأثیر مهمی بر استخراج نئودیمیوم دارد. مشاهده شد که زمان تماس ۲۰ دقیقه برای دپا و زمان تماس ۱۵ دقیقه برای سیانکس ۳۰۱، زمان مناسبی برای برقراری تعادل بین دو فاز می‌باشد. همچنین، زمان تماس ۲۵ دقیقه برای مخلوط دو استخراج‌کننده دپا و سیانکس ۳۰۱ مناسب است. زمان بهینه استخراج نئودیمیوم حدود ۲۵ دقیقه بود، اما برای اطمینان، در مطالعات بعدی زمان ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

از پارامترهای عملیاتی از قبیل زمان تماس، pH، غلظت استخراج‌کننده‌ها بر فرایند استخراج حلالی بررسی شد. همچنین، پارامترهای ترمودینامیکی ( $\Delta S$ ،  $\Delta H$  و  $\Delta G$ ) فرایند استخراج تحت شرایط عملیاتی مختلف محاسبه شد. در نهایت، تأثیر اسیدهای معدنی مختلف بر استریپینگ فاز آلی بررسی شد.

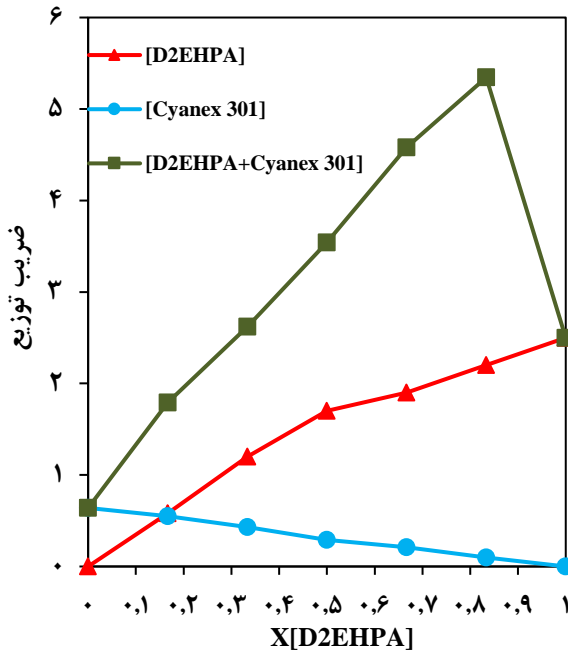
### ۲- مواد و روش

#### ۲- مواد و روش

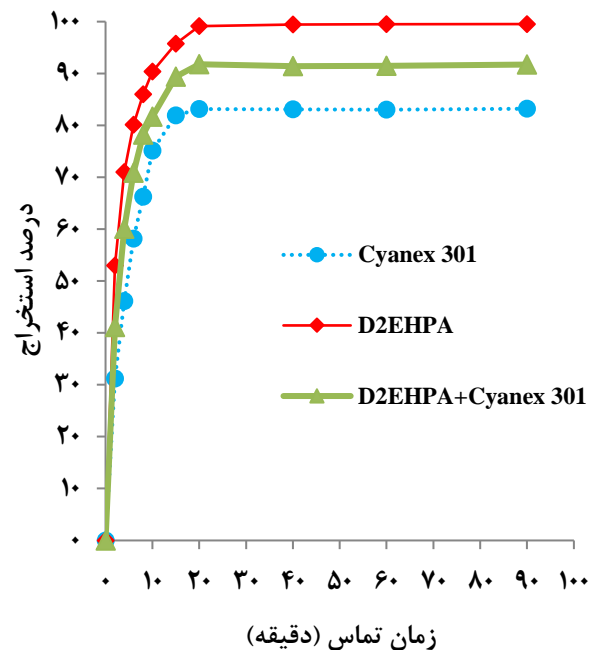
مطالعات استخراج حلالی در محیط اسید نیتریک انجام گرفت. مقدار مشخصی از نمک اکسید نئودیمیوم (مرک، آلمان) در اسید نیتریک غلیظ حل شده و سپس با استفاده از آب مقطر به حجم رسیده شد. از pH متر مدل ۳۵۱۰ شرکت Jenway برای اندازه‌گیری pH استفاده شد. از اسید نیتریک و آمونیوم هیدروکسید رقیق برای تنظیم pH محیط استفاده شد. حلال‌های سیانکس ۳۰۱ (بیس ۴،۴،۲-تری متیل پنتیل) دی تیو فسفینیک اسید (سیگما آلد ریچ) و دپا (مرک) که به ترتیب با خلوص ۸۵٪ و ۹۵٪ تهیه شدند، بدون هرگونه تخلیص اضافی در آزمایشات استفاده شدند. برای انجام مطالعات استخراج حلالی، مقدار مشخصی از استخراج‌کننده در رقیق‌کننده کروزن حل و سپس با محلول حاوی یون‌های مختلف در تماس قرار می‌گیرد. دو فاز آبی و آلی توسط همزن مغناطیسی با قابلیت تغییر دما مخلوط می‌شود. سپس، این مخلوط به یک قیف جداسازی انتقال داده شد تا دو لایه آبی و آلی بطور کامل از هم جدا شوند. pH فاز آبی اندازه‌گیری شد و غلظت فلز در محلول آبی توسط اسپکتروفوتومتر UV با معرف Arsenazo (III) در طول موج ۶۵۳ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۶]. غلظت فلز در فاز آلی با موازنه جرم فلز تعیین گردید. ضریب توزیع،  $D$ ، برای یک گونه فلزی ( $M$ ) بصورت معادله (۱) نوشته می‌شود:

$$D = \frac{[M]_{t,org}}{[M]_{t,aq}} \quad (1)$$

که در آن  $M$  در انواع فرم‌های کمپلکسی در فاز آبی یا آلی و  $[M]_t$  به مجموع غلظت‌های  $M$  در تمام گونه‌ها اطلاق می‌شود (زیرنویس  $t$  مجموع  $M$  را نشان می‌دهد). تفاوت قائل شدن بین ثابت توزیع ( $K_D$ ) که تنها برای تک گونه‌ها معتبر است (مانند  $MA_2$ )، و ضریب توزیع ( $DM$ ) که مجموع گونه‌ها را شامل می‌شود (این مقادیر ثابت نیست)، اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد. درصد استخراج یون فلزی در فاز آلی به صورت معادله (۲) بیان می‌گردد:



شکل (۲) ضریب توزیع نئودیمیوم با دپا، سیانکس ۳۰۱ و مخلوط دپا و سیانکس ۳۰۱ (۴=pH)، نسبت حجم فاز آبی به آلی = ۱، M

$$[D2EHPA] + [Cyanex 301] = 0/6$$


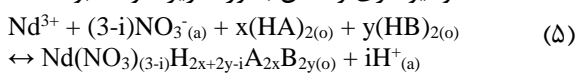
شکل (۱) تأثیر زمان تماس بر درصد استخراج نئودیمیوم با استفاده از دپا و سیانکس ۳۰۱

### ۲-۳- تعیین مکانیزم استخراج

برای تعیین استوکیومتری واکنش استخراج از روش آنالیز شیب استفاده شد. نئودیمیوم (III) در واسطه اسید نیتریک گونه‌ای را بصورت زیر تشکیل خواهد داد.

$$(4)$$

$Nd^{3+} + iNO_3^- \leftrightarrow Nd(NO_3)_{(3-i)}^{(3-i)+}$   
در سیستم استخراجی دپا  $(HA)_2$  و سیانکس ۳۰۱  $(HB)_2$ ، استوکیومتری واکنش بصورت زیر خواهد بود:



زیرنویس‌های  $a$  و  $o$  به ترتیب بیانگر فازهای آبی و آلی هستند.

$$K = \frac{[H^+]^i \cdot [Nd(NO_3)_{(3-i)}H_{2x+2y-i}A_{2x}B_{2y(o)}]}{[Nd^{3+}] \cdot [NO_3^-]^{3-i} \cdot [(HA)_2]^x \cdot [(HB)_2]^y} \quad (6)$$

$$D = \frac{[Nd(NO_3)_{(3-i)}H_{2x+2y-i}A_{2x}B_{2y}]}{[Nd^{3+}]} \quad (7)$$

با تلفیق دو معادله بالا معادله نهایی بصورت زیر خواهد بود:

$$K = \frac{[H^+]^i \cdot D}{[NO_3^-]^{3-i} \cdot [(HA)_2]^x \cdot [(HB)_2]^y} \quad (8)$$

با گرفتن لگاریتم از طرفین رابطه بالا بدست خواهد آمد:

$$\log D = \log K + (3-i)[NO_3^-] + x[(HA)_2] + y[(HB)_2] + ipH \quad (9)$$

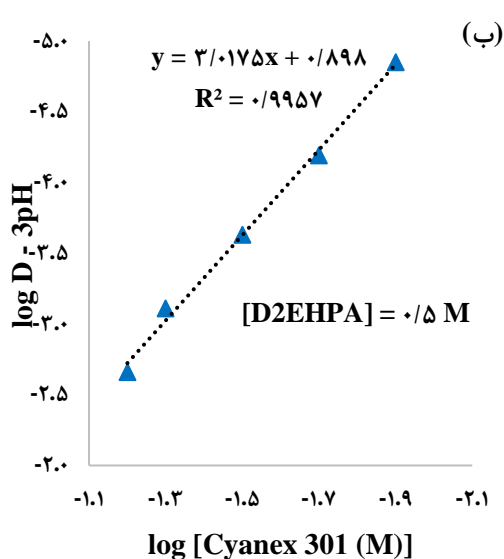
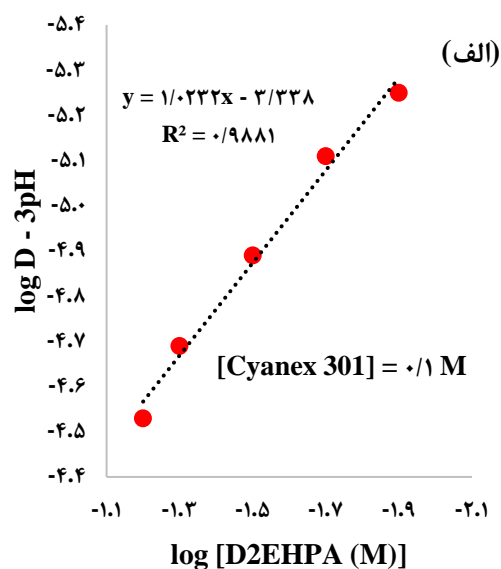
برای تعیین ضرایب  $i$  و  $x$  و  $y$  کافی است منحنی‌های ضریب توزیع را به ترتیب برحسب pH و غلظت دپا  $(HA)_2$

### ۲-۳- هم افزایی استخراج کننده‌ها برای استخراج نئودیمیوم

در ابتدا برای انتخاب pH مناسب جهت بررسی هم افزایی آزمایش‌های اولیه ای انجام شد. نتایج نشان داد که در pH 4 برای بررسی هم افزایی دو استخراج کننده، pH مناسبی است. شکل ۲، استخراج نئودیمیوم توسط دپا، سیانکس ۳۰۱ و مخلوط دپا و سیانکس ۳۰۱ در pH اولیه ۴ و نسبت برابر حجم فاز آبی به آلی را نشان می‌دهد.  $X_{D2EHPA}$  در شکل ۲، بخش مولی دپا را نشان می‌دهد. ضریب توزیع نئودیمیوم در حالت اختلاط دو استخراج کننده با بخش مولی دپا و با ثابت نگه داشتن غلظت کل دو استخراج کننده در ۰/۶ مولار محاسبه شد. بوضوح می‌توان اثر هم‌افزایی دپا-سیانکس ۳۰۱ بر استخراج نئودیمیوم را مشاهده کرد. بهترین اختلاط دو استخراج کننده در  $X_{D2EHPA}$  برابر با ۰/۸۳ بدست آمد که مقدار ضریب هم افزایی برابر ۲/۳۲ محاسبه شد.

### بررسی مکانیزم استخراج نئودیمیوم از اسید نیتریک با استفاده از دپا و سیانکس ۳۰۱

به منظور تعیین تعداد مول‌های استخراج‌کننده در واکنش استخراج نئودیمیوم، تأثیر تغییر غلظت یک استخراج‌کننده در حضور غلظت ثابتی از استخراج‌کننده دیگر بررسی شد. در این خصوص، pH و نسبت فاز آبی به آلی ثابت نگه داشته شد. شکل ۴ (الف) نمودار لگاریتم ضریب توزیع نئودیمیوم بر حسب لگاریتم غلظت دپا را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که تعداد مول‌های دپا که در واکنش استخراج نئودیمیوم شرکت می‌کند، برابر با ۳ می‌باشد. در ادامه، ضریب توزیع نئودیمیوم بر حسب غلظت سیانکس ۳۰۱ در حضور غلظت ثابتی از دپا بررسی شد که در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. با توجه به اینکه شیب نمودار  $\log D_{Nd}$  بر حسب غلظت  $[\text{Cyanex 301}]$  برابر ۱ می‌باشد، لذا یک مول سیانکس ۳۰۱ در واکنش استخراج نئودیمیوم شرکت می‌کند.

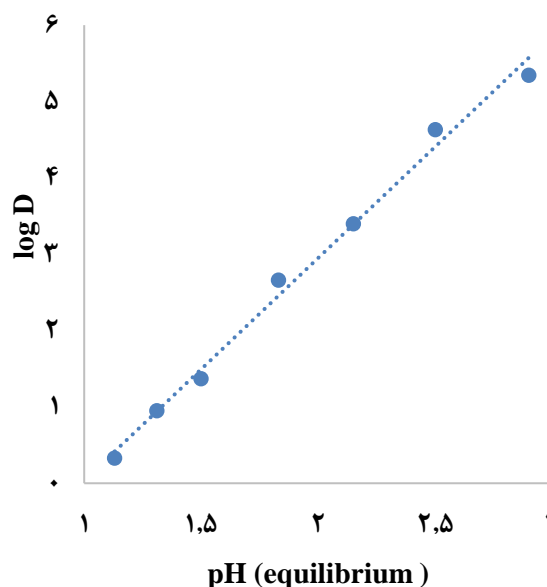


شکل (۴) ضریب توزیع نئودیمیوم بر حسب غلظت استخراج‌کننده های (الف) دپا و (ب) سیانکس ۳۰۱،  $\text{pH} = 4$ ،  $[\text{Nd}] = 0.001 \text{ M}$ ،  $T = 25^\circ \text{C}$

و سیانکس ۳۰۱ ((HB)<sub>۲</sub>) رسم کرد. سپس با تعیین شیب نمودارها، مقادیر مربوطه محاسبه می‌شوند.

### ۳-۳- تأثیر pH

اثر pH تعادلی بر استخراج نئودیمیوم با استفاده از مخلوط دپا و سیانکس ۳۰۱ در محیط اسیدی با مقادیر مختلف pH اولیه از ۱/۵ تا ۴/۰ بررسی شد. غلظت استخراج‌کننده‌ها و نسبت فاز آبی به آلی در آزمایشات ثابت نگه داشته شد. شکل ۳، تأثیر pH تعادلی بر استخراج نئودیمیوم را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که با افزایش pH، مقدار ضریب توزیع افزایش می‌یابد. در مقادیر کم pH اولیه، مقدار استخراج نئودیمیوم کم می‌باشد، زیرا در این مقادیر pH، حلال تمایل بیشتری به استخراج اسید دارد. از منحنی  $\log D$  بر حسب pH تعادلی، می‌توان مشاهده کرد که سه پروتون در فاز آبی آزاد می‌شود. می‌توان دریافت که مکانیزم استخراج نئودیمیوم توسط این مخلوط بصورت تبادل کاتیونی است. بنابراین، با افزایش pH، مقدار بیشتری یون نئودیمیوم را می‌توان توسط مخلوط حلال‌ها استخراج کرد که بیانگر افزایش ضریب توزیع نئودیمیوم می‌باشد. ارتباط بین ضریب توزیع و غلظت  $[\text{H}^+]$  بدست آمده برای نئودیمیوم بصورت زیر می‌باشد:

$$\log D_{Nd} = 2.915 \log [\text{H}^+] - 2.878 \quad (10)$$


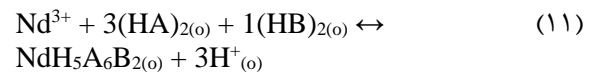
شکل (۳) ضریب توزیع نئودیمیوم بر حسب pH تعادلی (0.1 M) و  $[\text{Nd}] = 0.001 \text{ M}$ ،  $[\text{D2EHPA}] = 0.5 \text{ M}$ ،  $[\text{Cyanex 301}]$ ،  $T = 25^\circ \text{C}$

### ۳-۴- تأثیر غلظت استخراج‌کننده

شکل (۵) ضریب توزیع نئودیمیوم بر حسب غلظت یون نیترات  
 $= 0.001 \text{ M}$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 0.5 \text{ M}$ ,  $[\text{Cyanex 301}] = 0.1 \text{ M}$   
 $(T = 25^\circ \text{C}, [\text{Nd}])$

### ۳-۵- تأثیر غلظت نیترات

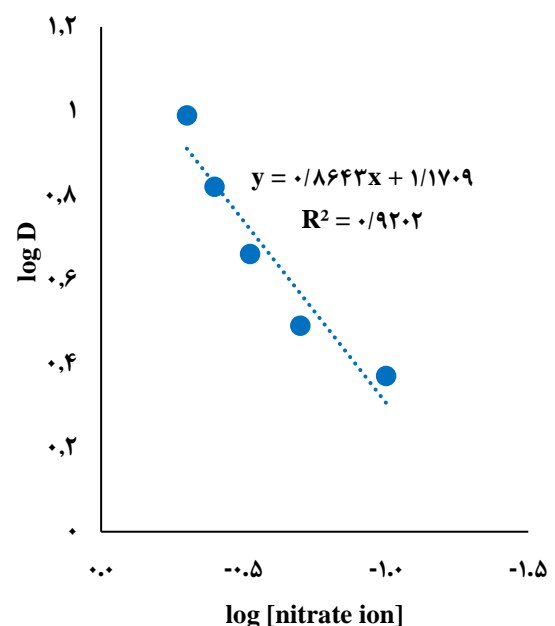
به منظور بررسی شریک یون نیترات در گونه کمپلکس استخراج شده، تأثیر یون نیترات در فاز آبی بر تعادل سیستم استخراجی بررسی شد. ابتدا، با حل کردن مقدار مشخصی نیترات پتاسیم در آب مقطر، محلول یک مولاری از یون نیترات تهیه شد. سپس، از این محلول، غلظت‌های مورد نیاز از یون نیترات تهیه و به سیستم افزوده شد. شکل ۵، نمودار لگاریتمی ضریب توزیع نئودیمیوم را بر حسب غلظت یون نیترات را نشان می‌دهد. مقدار شیب در این نمودار برابر با ۰/۸۶ است که حضور یک مول یون نیترات در گونه استخراجی را پیشنهاد می‌دهد. با توجه به مقادیر بدست آمده برای ضرایب  $x$ ,  $y$  و  $i$  که از مطالعات بالا بدست آمد، می‌توان واکنش استخراج نئودیمیوم با مخلوط دپا و سیانکس ۳۰۱ را به صورت ذیل نوشت:



ثابت تعادل برای این واکنش را می‌توان بصورت ذیل تعیین کرد:

$$\log K_{eq} = \log D_{mix} - 3\text{pH} - 3\log[(\text{HA})_2] - \log[(\text{HB})_2] - \log \text{NO}_3^- \quad (12)$$

با توجه به واکنش بالا، مقدار میانگین  $\log K_{eq}$  برابر ۷/۰۸ بدست آمد.



### ۳-۶- تأثیر دما

تأثیر دما بر استخراج نئودیمیوم توسط مخلوطی از حلال‌های دپا و سیانکس ۳۰۱ در محدوده دمای ۲۹۸ تا ۳۲۳ درجه کلوین با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای عملیاتی ارزیابی شد. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند استخراج، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$\ln K_{ex} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (14)$$

که  $R$  ثابت عمومی گازها و  $T$  دمای مطلق ( $\Delta K$ ) است. مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  را می‌توان به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار  $\ln K_{eq}$  بر حسب  $T/1000$  بدست آورد. جدول ۱، نحوه محاسبه ثابت تعادل استخراج نئودیمیوم در دماهای مختلف را ارائه می‌دهد. در این سیستم، غلظت استخراج کننده‌های دپا و سیانکس ۳۰۱ در سیستم ثابت و مقدار  $\text{pH}$  برابر ۴ و غلظت نیترات در محلول برابر ۰/۰۰۵ مولار ثابت نگه داشته شده است. بوضوح می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دما از ۲۹۸ تا ۳۲۳ درجه کلوین، مقدار ضریب توزیع افزایش خواهد یافت. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای استخراج نئودیمیوم توسط مخلوط دپا و سیانکس ۳۰۱ در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول (۱) تأثیر دما بر مقدار ضریب توزیع نئودیمیوم و ثابت تعادل استخراج آن از اسید نیتریک ( $\text{pH}=4$ ,  $[\text{Cyanex 301}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{Nd}] = 0.001 \text{ M}$ ,  $[\text{D2EHPA}] = 0.5 \text{ M}$ )

$\ln K$	$K_{ex}$	$D$	$T$ (K)
-۱۹/۱۱۴	$7.133E-0.8$	۴/۴۵۹	۲۹۸
-۱۹/۰۵۸	$7.589E-0.8$	۴/۷۴۱	۳۰۳
-۱۹/۰۰۳	$8.002E-0.8$	۵/۰۰۴	۳۰۸
-۱۸/۹۳۴	$8.454E-0.8$	۵/۲۸۷	۳۱۳
-۱۸/۸۶۴	$9.022E-0.8$	۵/۶۴۱	۳۱۸
-۱۸/۷۸۲	$9.832E-0.8$	۶/۱۵۱	۳۲۳

افزایش دما منجر به مثبت شدن علامت  $\Delta H$  فرایند شد که نشان دهنده ماهیت گرماگیر بودن فرایند است. لذا، می‌توان دریافت که افزایش دما برای استخراج نئودیمیوم توسط این مخلوط حلال‌ها مطلوب است. مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  برای این سیستم مورد مطالعه به ترتیب برابر با  $9/946$  ( $\text{kJ/mol}$ ) و  $103/509$  ( $\text{J/mol K}$ ) محاسبه شد.

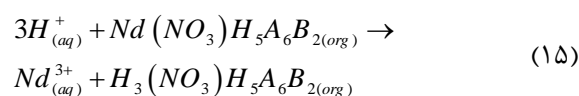
جدول (۲) پارامترهای ترمودینامیکی استخراج نئودیمیوم توسط مخلوط استخراج کننده ها (۴=pH، ۰/۱ M، [Cyanex 301] = ۰/۵ M = [Nd] = ۰/۰۰۱ M و [D2EHPA])

$\Delta H$ (kJ/mol K)	$\Delta S$ (J/mol K)	$\Delta G$ (kJ/mol)					
		۲۹۸ (K)	۳۰۳ (K)	۳۰۸ (K)	۳۱۳ (K)	۳۱۸ (K)	۳۲۳ (K)
۹/۹۴۶	-۱۰۳/۵۰۹	۴۷/۳۵۶	۴۸/۰۰۹	۴۸/۶۶۱	۴۹/۲۷۰	۴۹/۸۷۴	۵۰/۴۳۸

۸۷/۸۹	۰/۱	
۹۸/۹۳	۱	

### ۳-۷- استریپینگ فاز آلی

در این بخش، استریپینگ فاز آلی توسط اسیدهای معدنی مختلف انجام شد. جدول ۳، درصد استریپینگ فاز آلی باردار توسط اسیدهای معدنی مختلف از قبیل هیدروکلرید اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید را نشان می‌دهد. با مقایسه بین انواع مختلف اسیدها، می‌توان دریافت که بهترین عملکرد استریپینگ برای نیتریک اسید بدست آمد. در غلظت یکسان از انواع اسیدها، نیتریک اسید عملکرد خیلی بهتری از خود نشان داده است. برای مثال، در غلظت ۰/۰۱ مولار از انواع اسیدهای معدنی، میزان استریپینگ نئودیمیوم حدوداً دو برابر سایر اسیدهاست. شایان ذکر است که استفاده از سولفوریک اسید منجر به تولید رسوبات جزئی (ذرات بسیار ریزی که ته‌نشین نمی‌شوند) می‌شود. علاوه بر عامل استریپینگ، غلظت آنها نیز بر درصد استریپینگ فاز آلی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت اسید نیتریک، درصد استریپینگ نئودیمیوم افزایش یافته است. واکنش استریپینگ نئودیمیوم از فاز آلی توسط نیتریک اسید را می‌توان بصورت ذیل ارائه نمود:



جدول (۳) استریپینگ ۰/۰۰۱ مولار نئودیمیوم از فاز آلی با

اسیدهای معدنی مختلف

عامل استریپینگ	غلظت (مولار)	کارایی استریپینگ (%)
HCl	۰/۰۱	۱۱/۲۳
	۰/۱	۷۷/۵۶
	۱	۹۲/۱۹
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۰/۰۱	۲۲/۲۶
	۰/۱	۸۱/۹۱
HNO <sub>3</sub>	۱	۹۴/۵۴
	۰/۰۱	۳۲/۶۸

### ۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، استخراج نئودیمیوم از واسطه اسید نیتریک با استفاده از مخلوط دو استخراج کننده دپا و سیانکس ۳۰۱ بررسی شد. بهترین اختلاط دو استخراج کننده در X<sub>D2EHPA</sub> برابر با ۰/۸۳ بدست آمد که مقدار ضریب هم افزایی برابر ۲/۳۲ محاسبه شد. مکانیزم استخراج نئودیمیوم با این مخلوط بصورت تبادل کاتیونی می‌باشد بگونه‌ای که سه یون H<sup>+</sup> در طی فرایند استخراج آزاد می‌شود. واکنش استخراج نئودیمیوم با این مخلوط با استفاده از روش گرافیکی (آنالیز شیب) تعیین شد و گونه کمپلکس استخراج شده بصورت NdH<sub>5</sub>A<sub>2</sub>B<sub>6(o)</sub> تعیین گردید. نتایج نشان داد که یک مول سیانکس ۳۰۱ و سه مول دپا در استخراج یک مول نئودیمیوم شرکت کرده است. مطالعات استریپینگ بر روی فاز آلی نشان داد که بهترین عامل برای استریپینگ نئودیمیوم، اسید نیتریک می‌باشد. ضرایب استوکیومتری واکنش استخراج، ثابت تعادل و پارامترهای ترمودینامیکی سیستم مورد مطالعه محاسبه شد. در این سیستم، مقادیر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  به ترتیب برابر با ۹/۹۴۶ (kJ/mol K) و -۱۰۳/۵۰۹ (J/mol K) محاسبه شد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی و سازمان توسعه و نوسازی معدن و صنایع معدنی برای حمایت از این پروژه تشکر و قدردانی کنند.

### مراجع

- [11] D. Wuhua, C.A.O. Pijia, Z.H.U. Yongjun, Extraction of rare earth elements from their oxides using organophosphorus reagent complexes with HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Rare Earths* 28 (2010) 221-226.
- [12] B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Solvent extraction and separation of trivalent lanthanides and yttrium using Cyanex 923, *Solvent extraction and ion exchange* 21 (2003) 239-258.
- [13] M. Anitha, D.N. Ambare, D.K. Singh, H. Singh, P.K. Mohapatra, Extraction of neodymium from nitric acid feed solutions using an emulsion liquid membrane containing TOPO and DNPPA as the carrier extractants, *Chemical Engineering Research and Design* 98 (2015) 89-95.
- [14] M.L.P. Reddy, R. Luxmi Varma, T.R. Ramamohan, S.K. Sahu, V. Chakravorty, Cyanex 923 as an extractant for trivalent lanthanides and yttrium, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 16 (1998) 795-812.
- [15] N.E. El-Hefny, Kinetics and mechanism of extraction and stripping of neodymium using a Lewis cell, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46 (2007) 623-629.
- [16] Z. Marczenko, Spectrophotometric determination of elements, E. Horwood 1975.
- [17] G.X. Xu, W.Q. Wang, J.G. Wu, B.L. Li, G.B. Wu, N. Shi, Chemistry of nuclear fuels extraction, *At. Energy Sci. Technol* 7 (1963) 487-508.
- [18] N. Krishnamurthy, C.K. Gupta, Extractive metallurgy of rare earths, CRC press 2015.
- [1] E. Allahkarami, B. Rezai, A literature review of cerium recovery from different aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 104956.
- [2] J. Zhang, B. Zhao, B. Schreiner, Separation hydrometallurgy of rare earth elements, (2016)
- [3] Wikipedia, Neodymium, <https://en.wikipedia.org/wiki/Neodymium>
- [4] A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Minerals Engineering* 41 (2013) 97-114.
- [5] M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. Rajesh Kumar, K. Yoo, J.Y. Lee, Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy* 165 (2016) 2-26.
- [6] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Minerals Engineering* 56 (2014) 10-28.
- [7] Q. Jia, S. Tong, Z. Li, W. Zhou, H. Li, S. Meng, Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid, *Separation and Purification Technology* 64 (2009) 345-350.
- [8] N. Panda, N.B. Devi, S. Mishra, Extraction of neodymium (III) using binary mixture of Cyanex 272 and Cyanex 921/Cyanex 923 in kerosene, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296 (2013) 1205-1211.
- [9] B.N. Kumar, B.R. Reddy, M.L. Kantam, J.R. Kumar, J.Y. Lee, Synergistic solvent extraction of neodymium (iii) from chloride solutions using a mixture of triisooctylamine and bis (2, 4, 4-Trimethylpentyl) monothio phosphinic acid, *Separation Science and Technology* 49 (2014) 130-136.
- [10] J. Minczewski, J. Chwastowska, M.R. Masson, Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, 1982.



## Study on extraction mechanism of neodymium from nitric acid media using D2EHPA and Cyanex 301

Ebrahim Allahkarami, Bahram Rezai\*

Department of mining engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

---

### ABSTRACT

In this research, solvent extraction of neodymium from nitric acid media using D2EHPA and Cyanex 301 was investigated. Different parameters affecting on the extraction of neodymium such as contact time, pH, nitrate ion, extractant concentration and temperature were studied. The effect of various acids on the stripping of organic phase was also investigated. Results indicated that the addition of Cyanex 301 to D2EHPA in the organic phase will be improved the extraction efficiency of D2EHPA. The best synergistic enhancement factor was obtained 9.3 in the fraction mole of 0.3 for Cyanex 301. The effect of equilibrium pH on the distribution ratio of neodymium showed that two moles of H<sup>+</sup> were released during the extraction process. The variation of extractant concentration on the extraction of neodymium at fixed concentration of other extractant indicated that the extracted complex was as NdH<sub>5</sub>A<sub>2</sub>B<sub>6(o)</sub>. Finally, extraction mechanism, equilibrium constant, and thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , and  $\Delta G$ ) of extraction process were investigated.

---

### ARTICLE INFO

---

**Article history:**

Received: February 25, 2021

Received in revised form: May 29, 2021

Accepted: August 1, 2021

---

**Key words:**

Solvent extraction

Synergism

Neodymium

D2EHPA

Cyanex 301

---

All right reserved.

\* Corresponding author:

Pro.bahram.rezai@gmail.com

---