

# بررسی مکانیسم استخراج با حلال سریم (III) در محیط اسید سولفوریکی

وحید ابروانی<sup>i</sup>، صبا ابروانی<sup>ii</sup>، ناصر ثقه اسلامی<sup>iii</sup>، مرتضی زیودار<sup>iv</sup>، کامران نظری<sup>v</sup>

## چکیده

در این بررسی مکانیسم استخراج مایع-مایع سریم (III) در محیط اسید سولفوریکی با حلال ۰/۱ مولار دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D<sub>2</sub>EHPA) حل شده در کروزین در دمای ۲۵°C مطالعه شده است. استوکیومتری مواد استخراج شده با استفاده از روش تحلیل شیبها اندازه‌گیری شده است. واکنش استخراج انجام شده به وسیله دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید در غلظت های اسید سولفوریک ۱ M - ۰/۰۱ بر طبق مکانیسم تعویض کاتیونی صورت می‌گیرد. پارامترهای واکنش استخراجی از نتایج آزمایشگاهی به دست آمده است. همچنین تاثیر تری بوتیل فسفات (TBP) در استخراج سریم به وسیله دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D<sub>2</sub>EHPA) در فاز آبی بحث شده است.

## کلمات کلیدی

استخراج با حلال، دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (D<sub>2</sub>EHPA)، سریم، مکانیسم، سینرجیسم

## *Investigation on the Mechanism of Solvent Extraction Cerium (III) from Sulfuric Acid Media*

V. Iravani, S. Iravani, N. Seghat Eslami, M. Zivdar, K. Nazari

### ABSTRACT

In this paper the mechanism of solvent extraction of cerium (III) from sulfuric acid media by 0.1 molar Di(2-Ethylhexyl)-Phosphoric acid dissolved in kerosene at 25°C is investigated. The stoichiometry of the extracted species of cerium (III) is determined on the basis of the slope analysis method. The extraction reaction proceeds by Di(2-Ethylhexyl)-Phosphoric acid via the cation exchange mechanism in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration range of 0.01-1M. The mechanism of extraction reaction is described and the experimental results for the parameters in the formula are obtained.

Furthermore, the effect of Tri butyl phosphate on the extraction of cerium in an aqueous phase was discussed.

### KEYWORDS:

Solvent Extraction, Di(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid (D<sub>2</sub>EHPA), Cerium, Mechanism, Synergism

<sup>i</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان [vahidiravani@yahoo.com](mailto:vahidiravani@yahoo.com)

<sup>ii</sup> کارشناس شیمی، دانشگاه تبریز

<sup>iii</sup> دانشیار، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>iv</sup> استادیار، دانشگاه سیستان و بلوچستان

<sup>v</sup> استادیار، سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاه جابربن حیان

پدیده هم افزایی<sup>۱</sup> در استخراج عناصر نادر با  $D_2EHPA, TIAP$  (تری ایزو آمیل فسفات) دیده شده است که باعث افزایش استخراج می‌شود [۷].

Davic و Cox در سال ۱۹۷۳ استخراج Ho, Dy, Tm, Cm را با تیونیل فلورواستون HTTA/TBP مطالعه کردند. یک ملکول TBP با یک ملکول  $HTTA.H_2O$  تشکیل کمپلکس فلزی  $(TBP)_2$  .  $(TTA)_2(NO_3)$   $M^{+3}$  می‌دهد. آزمایش های آنها مشخص کرد که فقط دو ملکول HTTA با یون فلزی پیوند تشکیل می‌دهند. پدیده هم افزایی<sup>۱</sup> در مورد Sm, Gd با استفاده از مخلوط 336 Aliquat, TBP مشاهده شده است و تاثیر رقیق کننده و اسیدیته به وسیله<sup>۲</sup> Huany بررسی شده است [۸].

## ۲- مواد و دستگاه‌های استفاده شده

حلال استفاده شده  $D_2EHPA$  از شرکت مرک تهیه شد و در غلظت‌های مختلف در کرومیزن حل شده و هیچ‌گونه خالص سازی در آن صورت نگرفته است. برای تهیه محلول سنتزی اسید سولفوریک از نیترات سریم (III) مرک استفاده شده است.

از یک دستگاه هم زن مغناطیسی برای به هم زدن و برای جداسازی دو فاز از دکانتور استفاده شد. نمونه‌های محلول‌های آبی با استفاده از ICP یا اسپکتروسکوپی اتمی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. pH محلول‌های ساخته شده با استفاده از pH سنج (SCHOTT) مدل CG 841 به دست آمد.

## ۳- روش‌های آزمایش

ضرایب توزیع با مخلوط کردن مقدار مساوی از دو فاز (۲۵ میلی لیتر از هر کدام) به مدت ۱۰ دقیقه بر روی مگنت - استیر برای رسیدن به تعادل در دمای  $24 \pm 1$  درجه سانتی گراد به دست می‌آیند.

غلظت فلز در فاز آبی با دستگاه ICP اندازه‌گیری و با کم کردن از محلول سنتزی اولیه غلظت فلز در فاز آلی محاسبه می‌شود که مقدار اولیه آن  $0.4$  گرم در لیتر است.

انتقال یون فلزی از فاز آبی به فاز آلی با ضریب توزیع  $D$ ، اندازه گیری و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$D = \frac{\text{غلظت فلز در فاز آلی پس از تعادل}}{\text{غلظت فلز در فاز آبی پس از تعادل}} \quad (1)$$

برای بررسی اثر هم افزایی<sup>۱</sup> تری بوتیل فسفات بر روی استخراج سریم، در حضور دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید، محلول‌های آلی با غلظت‌های مختلف تری بوتیل فسفات درست

روش استخراج حلالی یک فرایند شیمیایی است که در آن فلزات موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی با یک ماده آلی واکنش می‌دهند و فلز مورد نظر از فاز آبی به فاز آلی وارد شده و استخراج می‌شود [۱].

این فرایند می‌تواند بر اساس یکی از سیستم‌های استخراج با حلال ذیل، طبقه بندی شود [۱]، [۲]:

- ۱- استخراج کننده های تبادل یونی
- ۲- استخراج کننده های شلات
- ۳- استخراج کننده های انحلالی

ارگانوفسفرهای اسیدی استخراج کننده‌هایی هستند که به صورت تبادل یونی (کاتیونی) فلزات را استخراج می‌کنند. دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید یکی از آنها است.

عمده مصارف عناصر نادر در کاتالیست‌ها و فولادسازی و پوشش شیشه و سرامیک است. فراوان‌ترین عناصر نادر در محیط، سریم است. به علت خواص شیمیایی و فیزیکی مشابه این عناصر، جداسازی و خالص‌سازی آنها از هم بسیار مشکل است [۲].

استخراج حلالی در مقیاس صنعتی به عنوان روشی موثر برای جداسازی عناصر نادر از محلول‌های لیچینگ اسیدی مواد خام شناخته شده است. اما در روش استخراج حلالی به دست آوردن محصولات خالص به مراحل زیادی از میکسر - ستلر نیاز دارد.

در مورد استخراج با حلال سریم مطالعات زیادی صورت گرفته و پارامترهای بهینه استخراج بررسی شده است [۳]، [۹].

در مورد مکانیسم استخراج عناصر نادر به وسیله<sup>۲</sup> استخراج کننده‌های دیگر مطالعاتی انجام یافته؛ ولی دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید به طور محدود بررسی شده است [۵]، [۶].

مطالعات مشابهی نیز در مورد مکانیسم استخراج توریم با حلال دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید در محیط اسید سولفوریک صورت گرفته است [۴].

قدرت استخراجی مخلوطی از حلال‌ها از حاصل جمع قدرت استخراجی تک تک آنها بیشتر است. این پدیده را هم افزایی<sup>۱</sup> گویند که در انواعی از حلال‌های مخلوط مشاهده شده است؛ مانند [۲]:

۱. مخلوط اسید دی آلکیل فسفریک  $(RO)_2POOH$ ، با

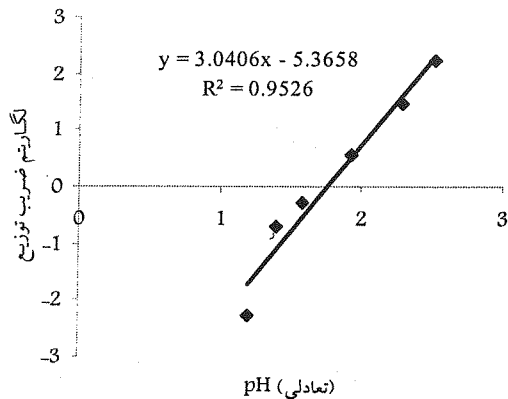
استرهای فسفر آلی خنثی، مانند:

$R_3PO$  ,  $(RO)H_2PO$  ,  $(RO)_2HPO$  ,  $(RO)_3PO$

۲. مخلوط اسیدهای آلکیل فسفریک با آلکیل آمین‌ها

۳. مخلوطی از آنها.

این شکل در شرایط غلظت ثابت فاز آلی به دست آمده است.

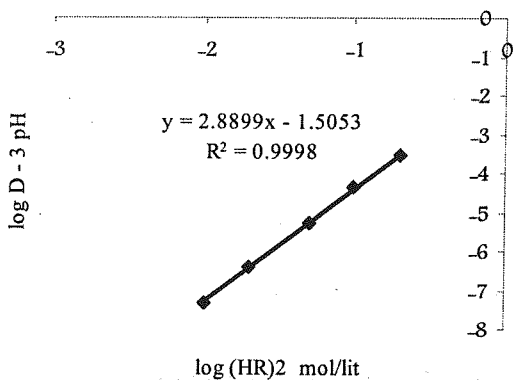


شکل (۲): لگاریتم ضریب توزیع نسبت به pH (مولار  $C_{(HR)_2} = 0.1$ )  
(=) (گرم در لیتر  $C_{(aq)} = 0.4$ )

برای به دست آوردن مقدار  $x$  معادله (۵) را به صورت زیر بازسازی می‌کنیم.

$$\text{Log}(DC_{H^+}^3) = \{(3+x)/2\} \log C_{(HR)_2} + \log K_{ex} \quad (۶)$$

با رسم طرف اول معادله بر حسب تغییرات غلظت استخراج کننده و به دست آوردن شیب خط همان طور که در شکل (۳) دیده می‌شود،  $x=3$  تخمین زده می‌شود.

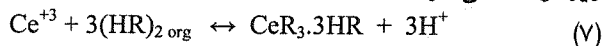


شکل (۳): تخمین مقدار  $x$  برای معادله (۶)

$$(C_{(aq)} = 0.4 \text{ گرم در لیتر})$$

با استفاده از این مقادیر، معادله تعادلی استخراج به صورت

زیر نوشته می‌شود:



بنابراین معادله (۵) به صورت زیر درمی‌آید:

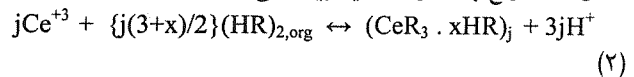
$$\text{Log } D = \log K_{ex} + 3 \log(C_{(HR)_2}/C_{H^+}^3) \quad (۸)$$

با رسم  $\text{Log}(D)$  نسبت به  $\log(C_{(HR)_2}/C_{H^+}^3)$  همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌کنید، مقدار  $K_{ex} = 19/7$  به دست می‌آید.

می‌کنیم و تأثیر آن را بر روی ضریب توزیع به دست می‌آوریم.

## ۴- نتایج

در مقالات مختلف نشان داده شده است که دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید در محیط‌های با قطبیت کم به صورت دایمر واکنش می‌دهد. فرض کنیم یون سریم (III) با دایمر حلال به صورت یک کمپلکس زمر استخراج شود که در این صورت تعادل استخراج به صورت زیر بیان می‌شود:



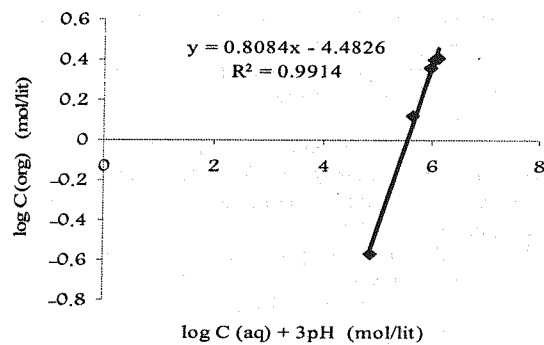
ثابت تعادل استخراج،  $K_{ex}$ ، به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_{ex} = \frac{[(CeR_3 \cdot xHR)_j]_{org} [H^+]_{aq}^{3j}}{[Ce^{+3}]_{aq}^j [(HR)_2]_{org}^{j(3+x)/2}} \quad (۳)$$

که  $(CeR_3 \cdot xHR)_j$  غلظت کمپلکس فلزی تشکیل شده و  $[H^+]_{aq}$  غلظت یون هیدروژن در فاز آبی و  $[Ce^{+3}]_{aq}$  غلظت یون سریم در فاز آبی و  $[(HR)_2]_{org}$  غلظت دایمر دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید در فاز آلی هستند. با تغییرات ساده ای در معادله (۳) داریم:

$$\text{Log } C_{Ce_{org}} = j \log(C_{Ce^{+3}}_{aq} / C_{H^+}^3) + \log\{K_{ex} C_{(HR)_2}^{j(3+x)/2}\} \quad (۴)$$

ابتدا با رسم نمودار داده‌های  $C_{Ce_{org}}$  بر حسب  $(C_{Ce^{+3}}_{aq} / C_{H^+}^3)$  که در شکل (۱) آمده است، مقدار  $z$  را به دست می‌آوریم. آزمایش در دمای ثابت و غلظت ثابت استخراج کننده صورت گرفته است.



شکل (۱): به دست آوردن زاز معادله (۴) (مولار  $C_{(HR)_2} = 0.1$ ) و

$$(C_{(aq)} = 0.4 \text{ گرم در لیتر})$$

که در آن  $z = 1$  در نظر گرفته می‌شود؛ بنابراین، فلز استخراجی به صورت یک مونومر در می‌آید و معادله (۴) به صورت زیر بازسازی می‌شود:

$$\text{Log } D = \log K_{ex} C_{(HR)_2}^{(3+x)/2} + 3pH \quad (۵)$$

با توجه به شکل (۲) ضریب pH در معادله (۵) به دست می‌آید.

رفته و مقدار استخراج بیشتر می شود. تغییرات ضریب توزیع ناشی از pH در موارد دیگر نیز به دلیل تأثیر pH بر ثبات و پایداری کمپلکس‌ها در فاز آبی است.

در ادامه، با توجه به نمودارهای رسم شده، مقدار  $K_{ex}$  برای واکنش استخراج سریم محاسبه و برابر با ۱۹/۷ به دست آمد. با استفاده از بررسی‌های انجام شده بر روی غلظت‌های مختلف تری بوتیل فسفات به این نتیجه رسیدیم که این حلال با  $D_2EHPA$  بر روی استخراج سریم اثر هم افزایی ندارد و باید دنبال حلال دیگری باشیم.

## ۶- تشکر و قدردانی

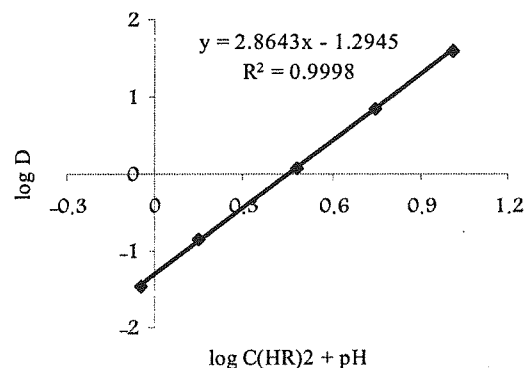
در اینجا لازم است که از مساعدت‌های معاونت محترم تولید سوخت هسته‌ای آقای دکتر قنادی مراغه و ریاست محترم آزمایشگاه جابر بن حیان آقای دکتر خانچی در خصوص فراهم آوردن امکان اجرای این پروژه تشکر کنم.

## ۷- مراجع

- [۱] Ritcey. G. M.; Ashbrook. A. W.; "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy", Elsevier Science, 1984
- [۲] Habashi. F.; "A Text Book of Hydrometallurgy", Metallurgy Extraction Quebec Publication, Canada, 1993.
- [۳] Tedesco. P. H.; de.rumi. V. B.; Gonzalez Quintana. J. A.; "Extraction of tetravalent metals with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (Cerium)" j. inorg. nucl. chem., vol. 29, pp 281-287 1967
- [۴] Sato. T.; J. inorg. Nucl. Chem., vol. 27 pp 1395 - 1403, 1965
- [۵] Kubota.F.; Goto. M.; Nakashio. F.; "Solvent Extraction and Ion Exchange", vol. 11 (3), pp 437 - 453, 1993
- [۶] Tedesco. P. H.; de Rumi. V. B.; Gonzalez Quintana. J. A.; "Extraction of tetravalent metals with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (Thorium)" j. inorg. nucl. chem., vol. 28, pp 302-303 1966.
- [۷] Dai. L. M.; Minh D. V.; Hai P. V.; "Solvent extraction of Lanthanides with Triisooamylphosphate and Di-(2-Ethylhexyl) phosphoric acid from Trichloroacetic acid and nitric acid solution", Journal of Alloys and Compounds, pp 46-52 2000
- [۸] Gschneidner. K. A.; Jr. and Eyring. L.; "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", vol 21, Chapter 139, Elsevier Science, 1995
- [۹] ایروانی، وحید؛ نظری، کامران؛ ثقه اسلامی، ناصر؛ زیودار، مرتضی؛ همتی، محسن؛ استخراج سریم (III) از محیط اسید سولفوریک، دهمین کنفرانس ملی مهندسی شیمی - پاییز ۱۳۸۳

## ۸- زیر نویس

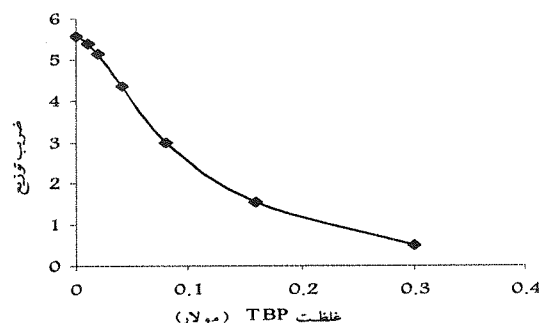
Synergism<sup>۱</sup>



شکل (۴): رابطه بین لگاریتم ضریب توزیع و  $\log(C(HR)_2/CH^+)$  برای به دست آوردن  $K_{ex}$  (گرم در لیتر  $\times 10^{-4}$ )

با توجه به شکل (۵) مشاهده می‌کنیم که با اضافه کردن تری بوتیل فسفریک اسید به محلول آلی استخراج کننده (دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید ۰/۱ مولار) مقدار ضریب توزیع کاهش می‌یابد که به دلیل تشکیل کمپلکس‌های غیرقابل استخراج با فاز آبی است.

این آزمایش برای بررسی تأثیر هم افزایی<sup>۱</sup> استخراج کننده تری بوتیل فسفات با دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید است که نشان می‌دهد نمی‌توان این دو را به طور همزمان برای بهتر شدن استخراج عناصر نادر استفاده کرد.



شکل (۵): تأثیر TBP بر روی ضریب توزیع سریم توسط استخراج کننده  $D_2EHPA$  ۰/۱ مولار از محلول سولفوریک

## ۵- بحث و نتیجه گیری

با توجه به گزارش مطالعاتی؛ که در مقالات مختلف ارائه شده است، رابطه کلی مکانیسم استخراج به صورت زیر است:

$$zCe^{+3} + \{z(3+x)/2\}(HR)_2,org \leftrightarrow (CeR_3 \cdot xHR)_z + 3zH^+ \quad (9)$$

با آزمایش‌های مختلفی که در شرایط مختلف انجام شده، نتایجی برای زو x به دست آمده است که در آنها  $x=3$  و  $z=1$  گزارش شده است و معادله کلی ما به صورت زیر در می‌آید:

$$Ce^{+3} + 3(HR)_2,org \leftrightarrow CeR_3 \cdot 3HR + 3H^+ \quad (10)$$

همان طور که ملاحظه می‌شود در اثر کاهش غلظت یون هیدروژن؛ یعنی با افزایش pH تعادل واکنش از چپ به راست