

بررسی عملکرد مایعات یونی ایمیدازولیوم در استخراج و جداسازی فلزات نادر خاکی از محلول آبی

مهدی اسداله‌زاده

استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پیام نگار: masadollahzadeh@aeoi.org.ir

چکیده

در این مطالعه، مایعات یونی برای استخراج و جداسازی فلزات نادر خاکی سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیم مطالعه و آزمایش شده‌اند؛ نتایج نشان داد که مایعات یونی خالص $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ به‌عنوان حلال، بدون استخراج‌کننده قادر به استخراج فلزات نادر خاکی هستند؛ اما میزان درصد استخراج پایین است (۱۹/۵۴٪ برای استخراج سریم با $[C_6MIM]PF_6$ و ۱۱/۱۱٪ با $[C_6MIM]NTf_2$). استفاده از استخراج‌کننده TOPO در این دو مایع یونی موجب افزایش درصد استخراج فلزات شده است (بالا تر از ۸۰٪ برای استخراج تمامی یون‌ها با ترکیب TOPO و $[C_6MIM]PF_6$). از آنجایی که مایعات یونی حلال‌هایی با گرانش بالا هستند، امکان کاربرد آنها در ستون‌های استخراج مایع-مایع به‌مراتب سخت و مشکل خواهد شد، به همین دلیل ترکیب مایعات یونی به‌همراه TOPO و حلال TBP مطالعه و بررسی شد. نتایج نشان داد که ترکیب سه‌تایی TOPO، TBP و $[C_6MIM]NTf_2$ بهتر از ترکیب سه‌تایی با $[C_6MIM]PF_6$ است؛ اما در حالت ترکیب دوتایی، مخلوط TOPO و $[C_6MIM]PF_6$ برای استخراج یون‌ها مناسب‌تر است. نتایج نشان داد که در کاربردهای پیوسته با حجم زیاد، مخلوط این سه ماده می‌تواند موجب استخراج فلزات نادر خاکی با درصد استخراج بالا شود.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۱۵

شماره صفحات: ۶ تا ۲۱

کلیدواژه‌ها: فلزات نادر خاکی،

مایعات یونی، استخراج‌کننده،

حلال، ایمیدازولیوم

۱. مقدمه

نادر خاکی قابل توجه است؛ عناصر نادر خاکی در طبیعت به‌صورت فلز یافت نمی‌شوند و این عناصر در ۲۰۰ کانی معدنی یافت می‌شوند که تنها سهم ناچیزی از این کانی‌ها برای تولید فلزات نادر خاکی قابل استخراج هستند [۳]. خاک ایران غنی از عناصر نادر خاکی است که شوربختانه تاکنون هیچ کار مهمی در استخراج آنها انجام نشده است [۴].

استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی از ناخالصی‌ها و از یکدیگر، با فناوری‌های متفاوتی انجام می‌شود [۵-۸]. از لحاظ تاریخی، از تبلور

استفاده از عناصر خاکی به‌طور چشمگیری در دهه‌های گذشته رشد کرده و اکنون بخش مهمی از مواد مصرفی را در تولید خودروهایی الکتریکی و هیبریدی، توربین‌های بادی، گوشی همراه، رایانه‌های شخصی و تبلت، تلویزیون و بسیاری از نوآوری‌های دیگر در بر گرفته است [۱ و ۲]. هزینه‌های تولید و توسعه برخی از عناصر

* تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

جزء به جزء و تهنشینی جزء به جزء برای تولید مقادیر کمی عناصر نادر خاکی تا درصد خلوص ۹۹٪ استفاده می‌شد، اما به دلیل کند بودن فرایند و ناکارآمدی، این فناوری‌ها از چرخه صنعت بیرون رفت. فناوری جداسازی جامد-مایع، تبادل یونی (IX) برای جداسازی و تولید بسیاری از محصولات نادر خاکی با خلوص بالا استفاده می‌شود، اما به دلیل ظرفیت کم و بهره‌وری پایین، مقادیر محدودی از محصول را تولید می‌کند [۹].

استخراج با حلال (SX) یا استخراج مایع-مایع، یک فناوری مؤثر و عملی برای استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی در سطح وسیع است. استخراج با حلال، اکنون یک فناوری غالب در کاربردهای صنعتی است و محصولات نادر خاکی را با خلوص بالا تولید می‌کند [۱۰-۱۳]. استخراج‌کننده‌های بسیاری برای استخراج و خالص‌سازی فلزات نادر خاکی مطرح شده‌اند که بخشی از این استخراج‌کننده‌ها از قدرت استخراج مطلوبی برخوردار نیستند و یکی از راه‌های افزایش کارایی آنها صابونی کردن^۱ است؛ این روش اگرچه منجر به افزایش قدرت استخراج‌کننده می‌شود، اما با این حال؛ افزایش اثرات زیست محیطی و ورود ترکیبات آمونیاک، Na^+ و Ca^{2+} به محیط زیست را به همراه دارد [۱۴].

یکی دیگر از کاستی‌های استخراج‌کننده‌ها، شاخص جداسازی پایین برای جداسازی انتخابی فلزات نادر خاکی سنگین از فلزات نادر خاکی سبک است. انتخاب یک استخراج‌کننده برای بالا بردن عملکرد یک فرایند کار ساده‌ای نیست؛ به‌عنوان مثال استفاده از سیانکس^۲ ۲۷۲ به جای P507 در بالا بردن شاخص جداسازی و استخراج مطلوب‌تر گزارش شده است، با این حال این استخراج‌کننده گران‌قیمت است و چرخه فرایندی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست و از طرفی منجر به کاهش ظرفیت سامانه و تشکیل پدیده امولسیون می‌شود [۱۵].

پایین برای استخراج گزینشی فلزات، ضروری است. حلال‌های یونی به‌عنوان حلال‌های سبز زیست‌محیطی با داشتن رویکرد رو به رشد در جهت حل مشکلات واحدهای فرایند استخراج حلالی مطرح شده‌اند [۱۶].

در سال‌های اخیر، از مایعات یونی در فرایند استخراج یون‌های نادر خاکی استفاده شده است و به‌عنوان جایگزین مناسب حلال‌های آلی در استخراج مایع-مایع مطرح شده‌اند [۱۷-۱۹]. مقایسه ساده‌ای بین مایعات یونی و حلال‌های آلی متعارف نشان می‌دهد که تعداد مایعات یونی شناخته شده حدود 10^{18} برابر بیشتر از حلال‌های متعارف آلی است و بنابراین گزینه‌های بیشتری را در انتخاب حلال مناسب در اختیار قرار خواهد داد. خواص متمایزی مانند گرانشی، هدایت، آب‌دوستی، آب‌گریزی، قطبیت و توانایی پیوند هیدروژنی با انتخاب آنیون و کاتیون مناسب فراهم می‌شود [۲۰]. بخشی از مطالعات استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی به کمک مایعات یونی به‌طور خلاصه در جدول (۱) آورده شده است. در بیشتر تحقیقات، افزایش درصد استخراج و جداسازی فلزات به کمک استفاده از مایعات یونی، به‌عنوان حلال‌های سازگار با محیط زیست گزارش شده است و مایعات یونی از خانواده امیدارولپوم از ترکیباتی هستند که در استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی بازده بالایی را نشان داده‌اند. علاوه بر مایعات یونی ذکر شده، امکان تغییر ساختار استخراج‌کننده‌های به کار رفته و تبدیل به ترکیبی از نوع مایعات یونی در مطالعات جدید در حال انجام شدن است [۲۱].

در استخراج فلزات با استفاده از مایعات یونی چهار روش طبقه‌بندی متفاوت در نظر گرفته شده است؛ اولین روش استفاده از مایعات یونی، به کارگیری آنها به‌عنوان یک حلال جدید است که جایگزین حلال‌های متداول صنعتی شده، استخراج‌کننده مورد نظر در مایعات یونی حل می‌شود. این روش، روش استفاده متداول نیست. بخش‌های آنیونی مایعات یونی شامل NTf_2^- یا PF_6^- با ترکیبات کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن سازگاری کاملی ندارند؛ بنابراین حضور آنها به‌عنوان یک حلال، جایگزین حلال‌های صنعتی در فرایندهای استخراج فلزات همچنان در حال تحقیق است [۲۱].

۱. Saponification
2. Cyanex272

جدول ۱. استخراج فلزات نادر خاکی با استفاده از مایعات یونی.

مراجع	استخراج کننده	دما (°C)	غلظت (مولار)	مایعات یونی	یون های فلزی
[۲۲]	Cyanex925	۲۵-۵۰	۰٫۰۵	[C ₈ MIM]PF ₆	Sc ³⁺ , La ³⁺ , Y ³⁺ , Yb ³⁺
[۲۳]	Cyanex923	۲۵	۰٫۰۱۹	[C ₈ MIM]PF ₆	Y ³⁺ , Sc ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Yb ³⁺
[۲۴]	Cyanex923	۲۵	-	[C _n MIM]PF ₆ (n=4,6,8)	Yb ³⁺
[۲۵]	Cyanex923, EDTA	۲۵	۰٫۰۳۵	[C ₈ MIM]PF ₆	Y ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺
[۲۶]	DEHEHP P503	۲۵	۰٫۰۵	[C _n MIM]PF ₆ (n=4,6,8)	Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Ce ³⁺
[۲۷]	N1923	۲۵	۰٫۰۶۸	[C ₈ MIM]PF ₆	Th ⁴⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ Nd ³⁺ , Gd ³⁺ , Er ³⁺
[۲۸]	TBP.Cyanex923	۲۵	-	[A336]NO ₃ . [C ₈ MIM]PF ₆	Sc ³⁺
[۲۹]	-	۲۵	خالص	[BAAZM]PF ₆ . [C ₈ MIM]PF ₆	Y ³⁺
[۳۰]	Cyanex923	۲۵	-	[C ₈ MIM]PF ₆	Y ³⁺ , Tb ³⁺ , Yb ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Sc ³⁺
[۳۱]	Cyanex923/ EDTA	۲۵	-	[C _n MIM]PF ₆ / Tf ₂ N (n=4,6,8)	Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
[۳۲]	DEHEHP	-	خالص	[C ₈ MIM]PF ₆	Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺
[۳۳]	-	۲۵	خالص	[C ₈ MIM]PF ₆	Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Gd ³⁺ , Yb ³⁺

چهارمین روش استفاده از مایعات یونی، به کارگیری آنها به صورت واکنشگر هم افزایی یا ماده افزودنی به استخراج کننده رقیق شده در حلال است. هزینه های به کارگیری این نوع استفاده پایین تر از سه مورد به کارگیری قبلی است؛ با این حال بحث های زیست محیطی همچنان به قوت خود باقی است [۲۱].

جداسازی یون های فلزی به فاز مایعات یونی آب گریز به دلیل هیدراسیون کاتیون های فلزی در فاز آبی و وابستگی ضعیف از فاز مایع یونی در محلول آبی انجام می شود. بنابراین، در فرایند استخراج یون های فلزی، از توانایی ترکیبات آلی - استخراج کننده استفاده و واکنشی با یون های فلزی برای تشکیل هم تافت و یا جفت یون ها انجام می شود که باعث افزایش خاصیت آب گریزی و موجب انتقال سریع از محلول آبی به فاز آلی می شود.

در این طبقه بندی انواع متفاوتی از استخراج کننده ها، لیگاندهای رقیق شده در مایعات یونی می توانند به کار گرفته شوند. ترکیبات ماکروسیکلیک^۳ (پریدی نکالیکس-۴-آرن، ۱۸-کرون-۶ (DCH18C6)، اتر، دی ساینکلو هگزانو-۱۸-کرون-۶ (DCH18C6))،

دومین روش استفاده از مایعات یونی، به کارگیری آنها به عنوان یک استخراج کننده جدید است که جایگزین استخراج کننده های متداولی مانند دهپا^۱، سیانکس ۳۰۱^۲ و غیره می شود و با حلال های متداولی مانند کروزن رقیق می شود، مهم ترین مسأله قابلیت تطبیق پذیری مایع یونی به کار گرفته با هدف استخراج و خالص سازی فلز مورد نظر است که ضریب توزیع و استخراج پذیری بالاتری را به همراه داشته باشد. در این زمینه تحقیقات گسترده ای انجام شده و تحقیقات، همچنان برای تولید مایعات یونی جایگزین استخراج کننده ها در حال انجام شدن است.

سومین روش استفاده از مایعات یونی، به کارگیری آنها به صورت حلال خالص، بدون حضور استخراج کننده و سایر رقیق کننده ها است، این کاربرد به ندرت بررسی و مطالعه شده است و سازوکار فرایند استخراج فلز به کمک مایعات یونی به تنهایی همچنان در حال تحقیق است. لازم به ذکر است که مصرف حلال افزایش می یابد و به کارگیری صنعتی آن هزینه بالایی دارد.

1. D2EHPA
2. Cyanex301

3. Macrocyclic Compounds

با استفاده از استخراج‌کننده Cyanex923 میزان استخراج افزایش می‌یابد، اما این استخراج‌کننده به دلیل گران بودن، هزینه فرایند را افزایش می‌دهد، به‌تازگی مایعات یونی دو عملکرده [P507][A336] از توانایی بالایی در جداسازی سریم برخوردار هستند و سریم استخراج‌شده با بازدهی بالا برای تولید نانوذرات سریم قابل استفاده است. هزینه مواد در این روش پایین است و به روش صابون‌زدایی برای کاهش دادن حالت اسیدی استخراج‌کننده نیازی ندارد [۳۵]. جداسازی فلزات نادر خاکی به‌تنهایی در سامانه‌های مختلف بررسی شده است و نتایج بسیار قابل توجهی حاصل شده است.

استخراج Eu(III) و Am(III) با مایع یونی دوگانه [DGA][D2EHPA] بررسی و مطالعه شد و نتایج نشان داد که ضریب‌های توزیع با این مایع یونی بسیار بیشتر از سایر حلال‌ها و استخراج‌کننده‌ها است [۳۶]. استخراج و جداسازی فلزات نادر خاکی با مایع یونی [P204][A336] نیز بررسی شد و ضریب‌های جداسازی بیشتری در مقایسه با P204 و TBP به دست آمد. این مایع یونی از بازدهی بالایی در محلول‌های اسیدی H_2SO_4 و HCl و HNO_3 برخوردار است و انتخاب‌پذیری بالایی نیز دارد. البته، بازیابی فلزات نادر خاکی و خالص‌سازی آنها به روش الکتروشیمی به دلیل فشار بخار کم، هدایت یونی بالا و اشتعال‌ناپذیری این ترکیب آسان‌تر انجام می‌شود [۳۷].

بنابراین، مایعات یونی در فرایندهای استخراج از عملکرد بالایی برخوردار هستند، با این حال، گرانی بالا، امکان اتلاف حلال در ساز و کار تبادل یونی از کاستی‌های آنها است؛ که بهبود کیفیت ساختاری آنها همچنان در حال بررسی است.

در این مطالعه، استخراج و جداسازی فلزات نادر خاکی به روش استخراج حلالی در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از دو گونه از مایعات یونی ایمیدازولیوم بررسی شد. استخراج و جداسازی فلزات Ce ، Sm ، Dy ، Gd با مایعات یونی و مخلوط آنها با استخراج‌کننده‌های TBP و TOPO تحقیق و مؤلفه‌های فرایندی ارزیابی شد.

۲. روش تحقیق

۲-۱ مواد آزمایش

در این مطالعه، تری بوتیل فسفات (TBP) با خلوص بالای

استخراج‌کننده‌های حل‌شونده^۱ مانند TBP^۲ و یا اسیدی مانند دهپا در این دسته‌بندی قرار می‌گیرند. مایعات یونی می‌توانند جایگزین حلال‌های مولکولی مانند کلروفرم، دودکان و یا ایزواکتان شوند؛ البته مایعات یونی همیشه به‌عنوان حلال جایگزین اثر مثبتی بر فرایند استخراج ندارند.

در بعضی از نمونه‌ها، به‌دلیل گرانیروی بالای مایعات یونی، حلال کمی مانند تتراکلرید کربن، ۱،۲ دی‌کلرواتان، متازیلن، دی‌ایزوپروپیل بنزن، فنیل سیکلوهگزان، هیدروکربن‌های اشباع شده (دودکان و غیره) و TBP به فاز آلی اضافه می‌شوند. اثر ساختار مایعات یونی روی رفتار یون‌های فلزی به خواص آب‌دوستی حاصل از طول شاخه آلکیل روی کاتیون مایعات یونی و نوع آنیون مرتبط می‌شود. این خاصیت علاوه بر اثر گذاشتن بر حلالیت یون‌های آلی، بر حلالیت استخراج‌کننده در مایع یونی، انتقال آب به فاز آلی و حلالیت مایعات یونی در فاز آلی تأثیر می‌گذارد.

پاپاکونومو و همکارانش^۳، استخراج Cu^{2+} ، Hg^{2+} ، Ag^+ و Pd^{2+} را از محلول‌های کلریدی در pH برابر ۷ با ده گونه از مایعات یونی شامل ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پایپردینیوم و پیرولیدینیوم و شامل آنیون‌های رایج $[BF_4]^-$ ، $[NTf_2]^-$ ، $[TfO]^-$ یا $[NfO]^-$ مطالعه کردند. تنها جیوه با ضریب توزیع بزرگتر از ۲۴ با ایمیدازولیوم و پیریدینیوم استخراج می‌شود و سایر یون‌های فلزی به فاز مایع یونی انتقال نمی‌یابند. اگرچه، استخراج خوبی برای ایمیدازولیوم نوع $[NfO]^-$ در استخراج فلزات Li^+ ، Na^+ ، Cs^+ ، Ca^{2+} و Sr^{2+} گزارش شده است. یون‌های فلزی با بار بزرگتر، با سرعت بیشتری به فاز مایع یونی انتقال می‌یابند و کاتیون‌های فلزی مانند La^{3+} با ایمیدازولیوم خالص بدون لیگاند اضافه، بر طبق تبادل یونی بین فازها استخراج می‌شوند [۳۴].

مایعات یونی در سامانه‌های پیچیده نیز قابل استفاده هستند؛ برای مثال، جداسازی سریم در سامانه‌های پیچیده از کانی باستنازیت و مونازیت به‌همراه توریم و سایر فلزات نادر خاکی با مایعات یونی بررسی شده است. مشکل این سامانه‌ها این است که جداسازی سریم با بازدهی بالا در فرایندهای جداسازی امکان‌پذیر نیست و استفاده از استخراج‌کننده‌های متداول P504 و P507 موجب می‌شود که F موجب در محلول سولفوریک اسید به‌همراه سریم استخراج شود.

1. Solvating Extractants
2. Tributyl Phosphate
3. Papaiconomou et al.

قرار گرفت و نسبت فازی یک به یک رعایت شد. ضریب توزیع (D)، بازده استخراج (%E)، شاخص جداسازی (β)، درصد بازیابی فلز از فاز آبی به آلی (%S) به وسیله معادلات زیر حساب شدند.

$$D = \frac{[M]_t - [M]_a}{[M]_a} \quad (1)$$

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

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (3)$$

$$\%S = \frac{[M]_{aq,a}}{[M]_{org,t}} \times 100 \quad (4)$$

در این معادله $[M]_a$ و $[M]_t$ غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی، V_a و V_o حجم‌های فازهای آبی و آلی هستند. $[M]_{aq,a}$ غلظت تعادلی فلز در محلول اسیدی و $[M]_{org,t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی است. در روش استخراج حلالی، نمونه محلول‌های آبی به دست آمده، پس از آزمایش استخراج، حاوی مقادیری فلز باقی‌مانده نادر حاکی بود که غلظت محلول‌های آبی حاوی فلزات به کمک دستگاه ICP اندازه‌گیری شد.

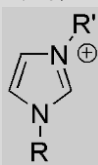
۳. نتایج و بحث

۳-۱ استخراج فلزات نادر حاکی با مایع یونی خالص

عناصر نادر حاکی از نظر خواص و ویژگی‌های شیمیایی کاملاً به هم شبیه‌اند؛ بنابراین به دست آوردن سامانه‌ای که امکان جداسازی آنها را فراهم نماید، کاری ساده نیست. از آنجایی که مایعات یونی در حالت خالص نیز قادر به استخراج فلزات هستند، ابتدا استخراج فلزات با مایع یونی خالص بدون رقیق‌شدن در حلال و یا حضور استخراج‌کننده انجام شد. نتایج استخراج فلزات سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیوم با استفاده از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ از قدرت استخراج بالاتری در مقایسه با مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ برخوردار است. همچنین این شکل نشان می‌دهد که به‌ترتیب از فلز سریم به دیسپروزیوم با عدد اتمی بزرگتر، درصد استخراج فلز نادر حاکی افزایش می‌یابد.

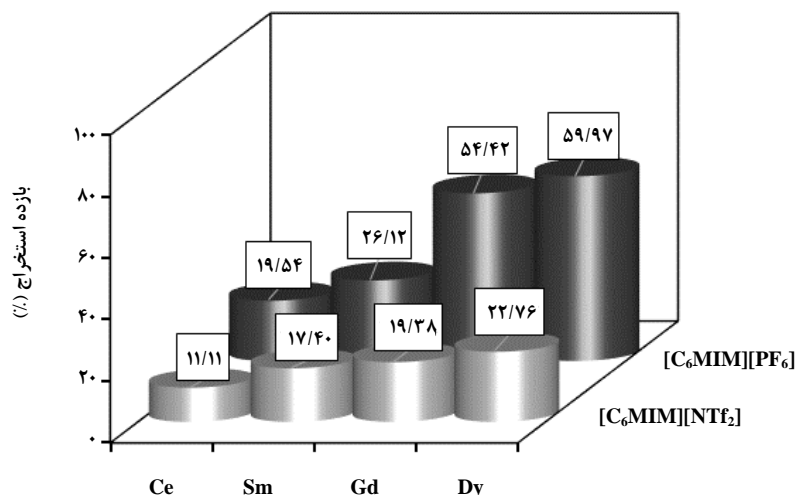
۹۹ درصد وزنی از شرکت مرک و تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO) با خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت آلدريج تهیه شد. حلال‌های کروم و تولوئن به‌عنوان رقیق‌کننده و تهیه‌شده از پالایشگاه تهران، استفاده شد. مایعات یونی ایمیدازولیوم همنهشت شده با مشخصات ارائه شده در جدول (۲)، از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد. برای تهیه کلیه محلول‌های آبی از آب دیونیزه شده با انحلال نمک‌های نیترات سریم، نیترات گادولینیم، نیترات ساماریم و نیترات دیسپروزیوم (خریداری شده از شرکت بازرگانی ایران- روسیه با خلوص بالای ۹۹٪) و در غلظت مشخص استفاده شد. همچنین، از نیتریک اسید و آمونیاک برای تنظیم pH محلول استفاده شد.

جدول ۲. مایعات یونی ایمیدازولیوم استفاده شده.

1-hexyl-3-methylimidazolium ionic liquids $[C_6MIM][X^-]$		
$[X^-]^a = PF_6$	$[X^-]^b = NTf_2$	$R' = C_6H_{13}; R = CH_3$ 
۱,۲۹۴	۱,۳۷۲	چگالی (g/cm^3)
۶۰۷	۶۸	گرانروی (mPa.s)
۴۲,۱	۱,۴۲۹	کشش سطحی (mN/m)
		^a هگزاfluورفسفات ^b بیس (تری‌فلئورمتیل سولفونیل)

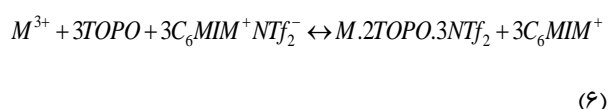
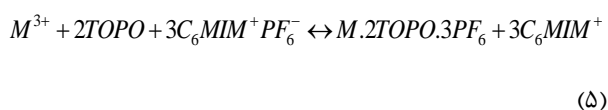
۲-۲ روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی، محلولی آبی حاوی تک‌فلزات سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیوم و یا محلولی حاوی مخلوط فلزات به حجم ۱ cc با فاز مایع یونی در حالت خالص و یا ترکیب آن با TOPO به حجم ۰/۵ cc در ظروف درب‌دار ۵ cc قرار گرفت و نمونه‌ها در داخل شیکر به‌مدت ۲ ساعت، سپس در دمای محیط قرار گرفت تا واکنش تعادلی استخراج تکمیل شود. پس از اختلاط دو فاز، به کمک سرنگ از محلول آبی نمونه‌گیری و برای تجزیه ارسال شد تا غلظت آنها در فاز آبی مشخص شود. در نمونه‌هایی که از حلال TBP، تولوئن و یا کروم به‌عنوان فاز آلی استفاده شد، ۲ cc از حجم فاز آلی با ۲ cc از حجم فاز آبی در تماس



شکل ۱. استخراج یون‌های سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیوم با مایع یونی خالص [C₆MIM]PF₆ و [C₆MIM]NTf₂ (شرایط آزمایش: دما ۲۵ °C، pH=6، غلظت فلزات ۷۵۰ ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۲).

استخراج‌کننده TOPO در استخراج فلزات ساماریم و گادولینیم با مایع یونی [C₆MIM]PF₆ در شکل (۳-الف) و با مایع یونی [C₆MIM]NTf₂ در شکل (۳-ب) آورده شده است. بر مبنای شیب خطوط به دست آمده از این نمودارها، واکنش‌های زیر در استخراج فلزات نادر خاکی با دو مایع یونی ایمیدازولیوم پیشنهاد می‌شود که ساز و کار تشکیل هم‌تافت در آنها از نوع تبادل یونی است.

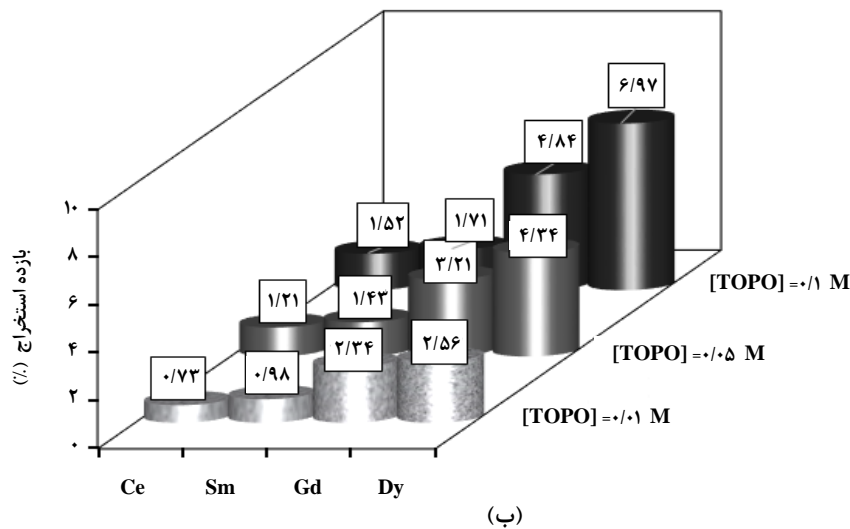
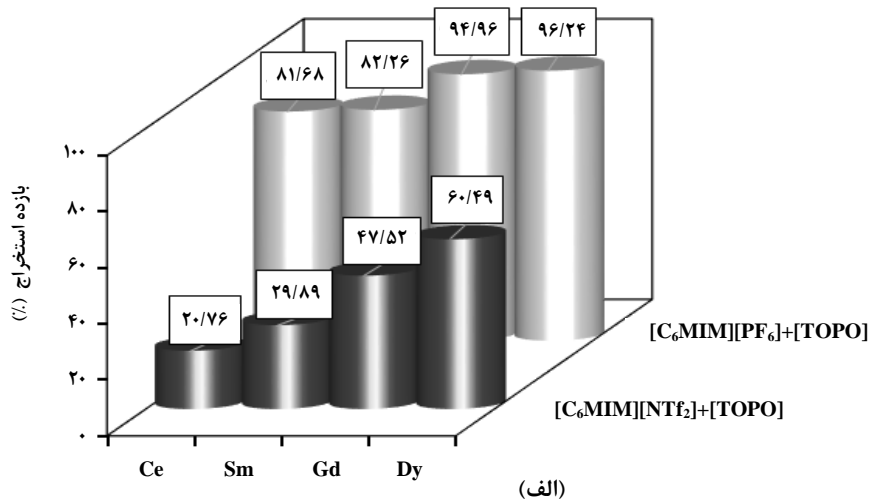


۳-۳ استخراج با مایع یونی به‌عنوان استخراج‌کننده در حلال‌های صنعتی

یکی از کاستی‌های مایعات یونی به کارگیری آنها به‌تنهایی در فرایند صنعتی به‌دلیل گرانبوی بالا است؛ بنابراین گاهی اوقات در حلال‌های متداول حل و استفاده می‌شوند. در این مطالعه، اثر استفاده از حلال‌های صنعتی کروزن، تری‌بوتیل فسفات و تولوئن در استخراج فلزات نادر خاکی بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت

۲-۳ استخراج با مایع یونی به‌عنوان حلال و TOPO به‌عنوان استخراج‌کننده

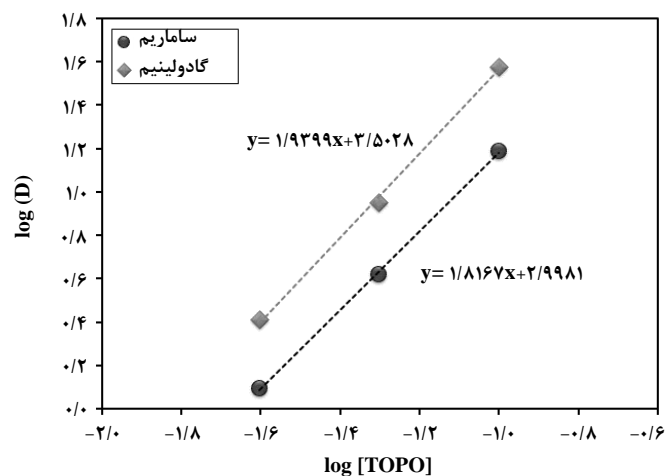
اگرچه مایعات یونی به‌تنهایی قادر به استخراج فلزات نادر خاکی هستند و نیاز به رقیق‌کننده ندارند؛ اما میزان درصد استخراج به‌مراتب کم است و حضور یک لیگاند برای بالابردن درصد استخراج ضروری است. از این رو از استخراج‌کننده تری اکتیل فسفین اکساید (TOPO) برای افزایش درصد استخراج فلزات استفاده شد که نتایج آن برای دو مایع یونی [C₆MIM]PF₆ و [C₆MIM]NTf₂ در شکل (۲-الف)، نشان داده شده است. نتایج آزمایش‌ها در این شکل نشان می‌دهد که اضافه کردن TOPO با غلظت ۰/۱ M به هر دو مایع یونی موجب افزایش درصد استخراج و اثر هم‌افزایی در فرایند استخراج می‌شود. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که مایع یونی [C₆MIM]PF₆ در مقایسه با [C₆MIM]NTf₂ از اثر هم‌افزایی بیشتری با TOPO برخوردار و درصدهای استخراج بالاتری گزارش شده است. نتایج بررسی غلظت استخراج‌کننده TOPO با استفاده از کروزن به‌عنوان حلال در محیط با pH نزدیک به ۶، در شکل (۲-ب) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده در این شکل نشان می‌دهد که TOPO با غلظت ۰/۱ M به‌تنهایی برای استخراج فلزات کافی نیست، در حالی که سامانه مخلوط با مایع یونی بدون حضور رقیق‌کننده کروزن موجب افزایش درصد استخراج شده است. تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب غلظت



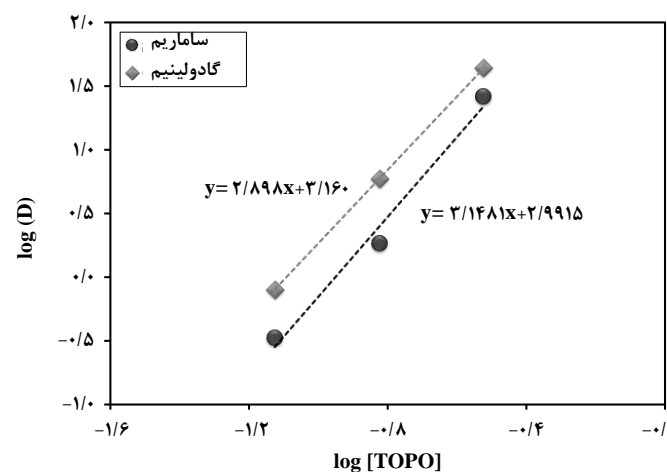
شکل ۲. استخراج یون‌های سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیم (الف) با مخلوط هر یک از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ به‌عنوان حلال با استخراج‌کننده $TOPO$ (0.1 M) و (ب) با استخراج‌کننده $TOPO$ در رقیق‌کننده کروزن در غلظت‌های مختلف (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات 750 ppm).

قرار می‌گیرد؛ این رفتار برای $[C_6MIM]PF_6$ متفاوت است و شاید بتوان دلیل آن را به تغییرات در کشش بین فازی دو فاز نسبت داد. نتایج آزمایش‌ها با حلال کروزن، نشان داد که امتزاج‌پذیری دو فاز محدود است، در نتیجه؛ حلال تولوئن مورد تحقیق قرار گرفت و نتایج نشان داد که هر دو مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ در حلال تولوئن امتزاج‌پذیر است و مطابق با شکل (۴)، مایع یونی خود به‌تنهایی قادر به استخراج فلز گادولینیم با 20.06% رقیق شده در حلال تولوئن است که در مقایسه با تولوئن بدون مایع یونی 1.05% ، استخراج بهتری را نشان می‌دهد.

مایع یونی، انحلال‌پذیری آن در کروزن کاهش می‌یابد؛ در نتیجه در غلظت 10% به‌صورت قطره‌ای کاملاً مجزا در فاز آلی است؛ اما در هنگام استخراج، فاز انحلال‌ناپذیر در فصل مشترک دو فاز، ظاهر و به مقدار محدودی موجب استخراج فلز ساماریم و گادولینیم می‌شود که این مسأله، تنها به خاصیت مایع یونی وابسته است و به حل شدن آن در فاز کروزن مرتبط نمی‌شود. همچنین نتایج این بررسی بر روی مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ مطالعه شد و نتایج نشان داد که حضور مایع یونی در حلال کروزن نیز به‌صورت قطره‌ای امتزاج‌ناپذیر است و علاوه بر آن در حین فرایند استخراج در فصل مشترک دو فاز قرار نمی‌گیرد و به‌دلیل چگالی بیشتر نسبت به آب، در ته ظرف

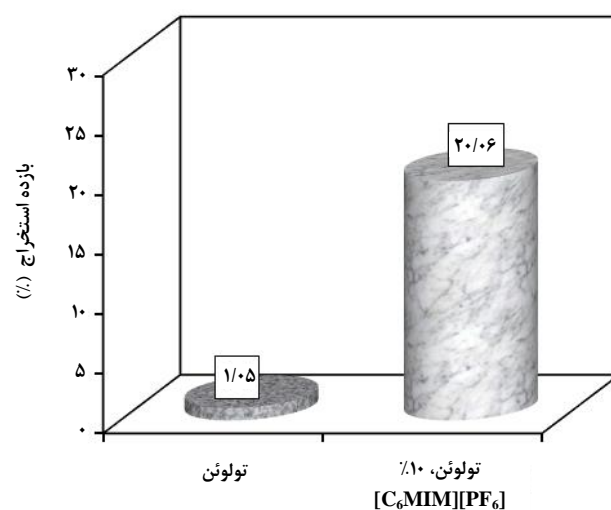


(الف)



(ب)

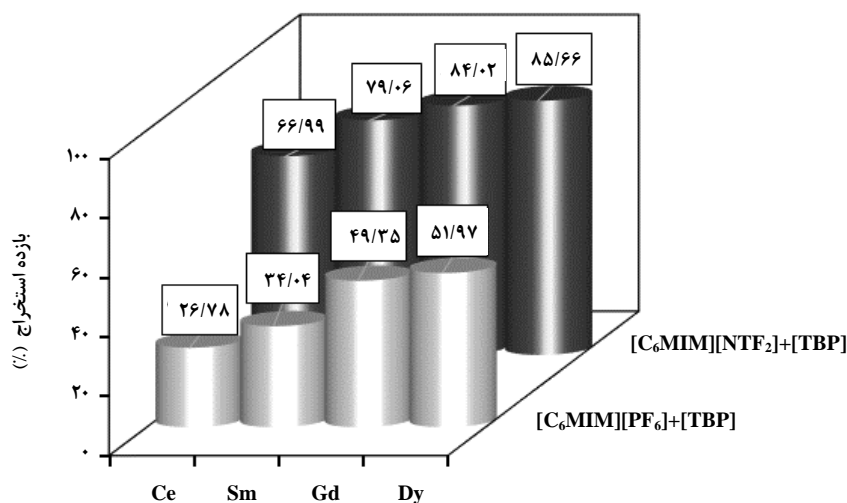
شکل ۳. تغییرات لگاریتم D بر حسب تغییرات غلظت استخراج کننده TOPO با مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM][NTf_2]$ (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات 750 ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).



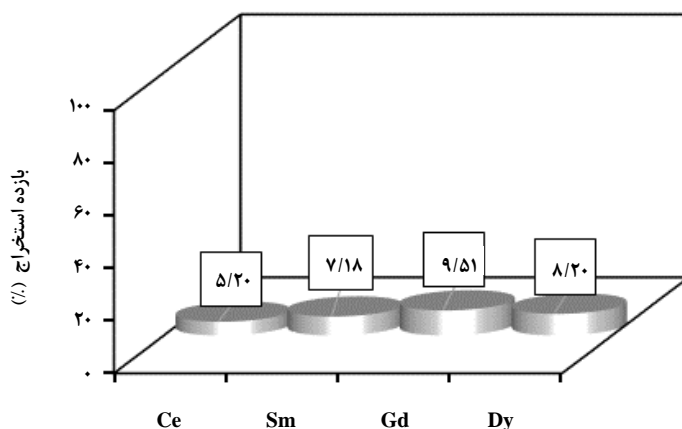
شکل ۴. استخراج یون‌های گادولینیم با مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ رقیق شده در تولوئن (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات 750 ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).

مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ ظاهر شده است. برای بررسی بهتر نتایج، آزمایش‌های استفاده از حلال تری‌بوتیل فسفات به‌تنهایی در استخراج فلزات نادر خاکی بررسی شد که نتایج آن در شکل (۶) آورده شده است. حلال TBP خود به‌تنهایی برای استخراج فلزات نادر خاکی مطلوب نیست، اما حضور آن در کنار این دو مایع یونی، افزایش درصد استخراج را به‌همراه داشته است.

استفاده از حلال تری‌بوتیل فسفات نیز در استخراج فلزات بررسی شد و نتایج نشان داد که هر دو مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ در حلال تری‌بوتیل فسفات امتزاج‌پذیر هستند، نتایج آزمایش‌ها در شکل (۵) آورده شده است. مشاهده می‌شود که مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ در حلال تری‌بوتیل فسفات از اثر هم‌افزایی بالایی برخوردار و موجب افزایش درصد استخراج فلزات نادر خاکی شده است؛ همین اثر با درصد استخراجی پایین‌تر در



شکل ۵. استخراج یون‌های سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیم با هر یک از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ به‌عنوان استخراج‌کننده با غلظت ۶٪ حجمی رقیق‌شده در حلال تری‌بوتیل فسفات (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات 750 ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).



شکل ۶. استخراج یون‌های سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیم به‌تنهایی با حلال تری‌بوتیل فسفات (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات 750 ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).

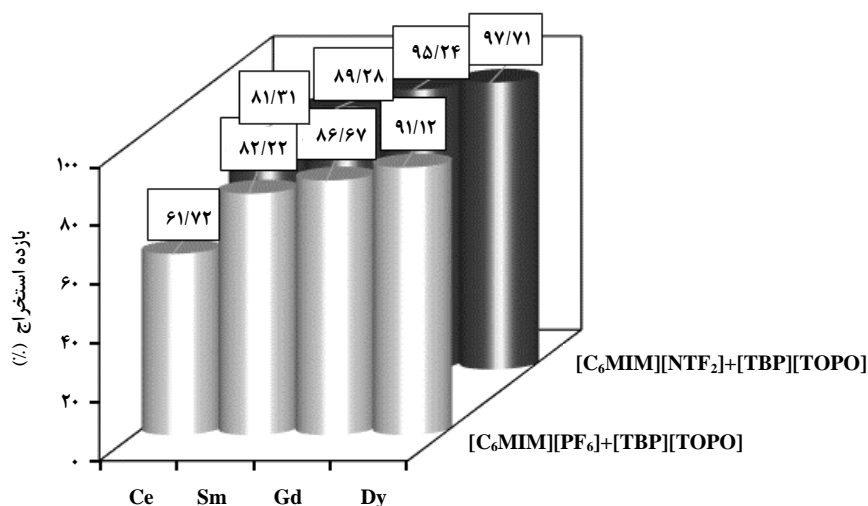
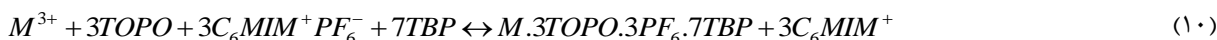
یونی بر روی استخراج یون‌های ساماریم و گادولینیم، تغییرات لگاریتم D بر حسب غلظت استخراج‌کننده TOPO، مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و حلال TBP برای فلزات ساماریم و گادولینیم در شکل (۸) آورده شده است. به کمک شیب خطوط به دست آمده، طبق معادلات (۷) تا (۹)، معادله واکنش برای استخراج فلزات نادر خاکی با مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و ترکیب آن با استخراج‌کننده TOPO و حلال TBP مطابق معادله (۱۰)، پیشنهاد شد.

با نتایج به دست آمده در شکل‌های (۵) و (۶)، مشاهده شد که ترکیب مایعات یونی با حلال تری‌بوتیل فسفات، از یک سو موجب افزایش درصد استخراج و از دیگر سو موجب کاهش مصرف مایعات یونی و کاهش اثرات گرانبوی بالای آنها می‌شود. برای افزایش درصد استخراج فلزات، به کارگیری استفاده از استخراج‌کننده TOPO نیز در کنار مایع یونی و حلال TBP بررسی شد که نتایج آن در شکل (۷)، آورده شده است. برای بررسی تغییرات غلظت استخراج‌کننده TOPO و غلظت مایع

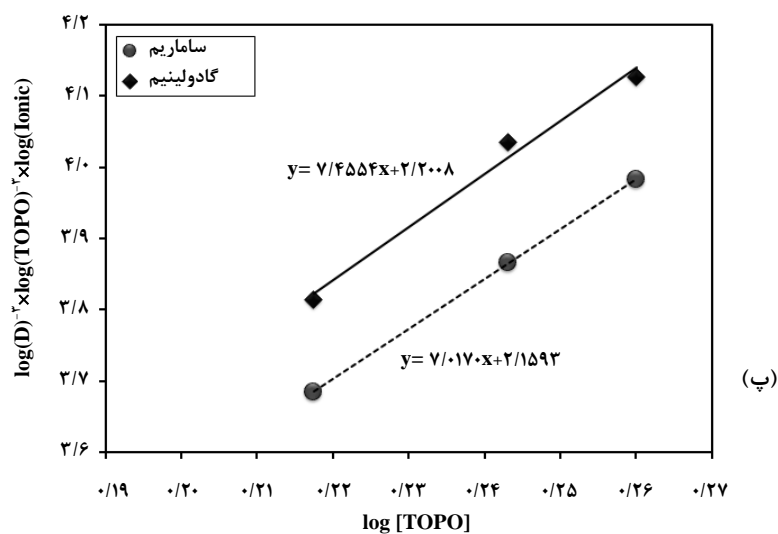
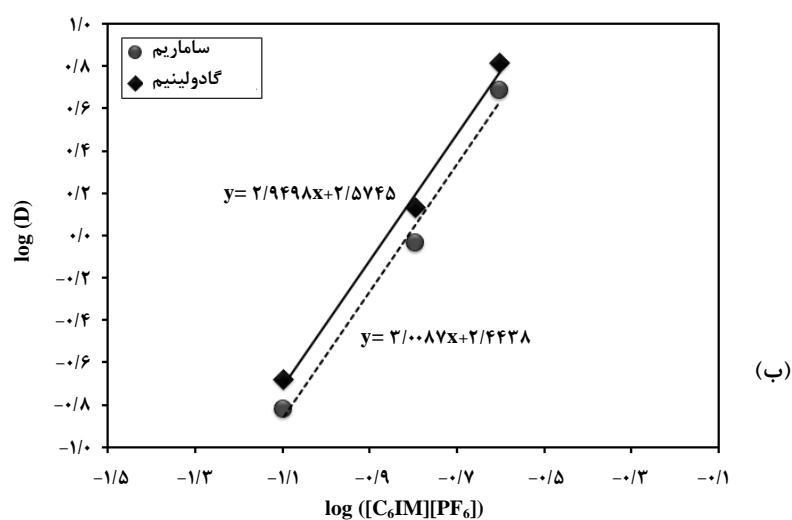
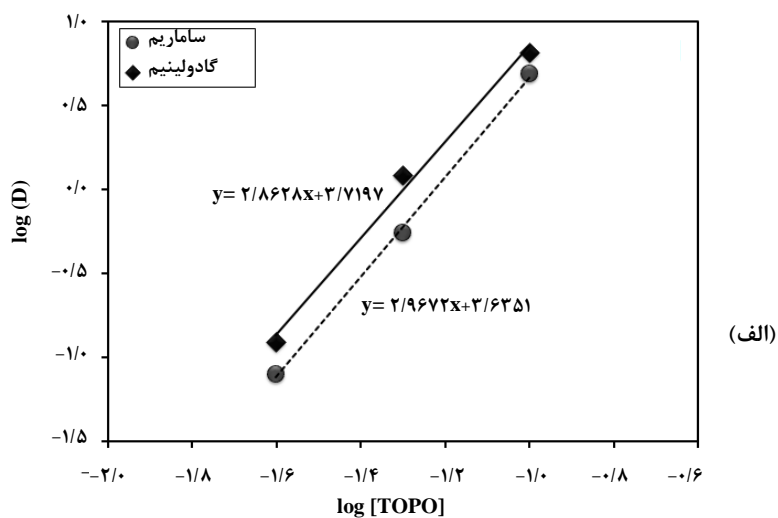


$$K = \frac{[xM.yTOPO.zPF_6.wTBP][C_6MIM^+]^z}{[M^+]^x [TOPO]^y [C_6MIM^+PF_6^-]^z [TBP]^w} \quad (8)$$

$$\log K = \log D + z \log [C_6MIM^+] - y \log [TOPO] - z \log [C_6MIM^+PF_6^-] - w \log [TBP] \quad (9)$$

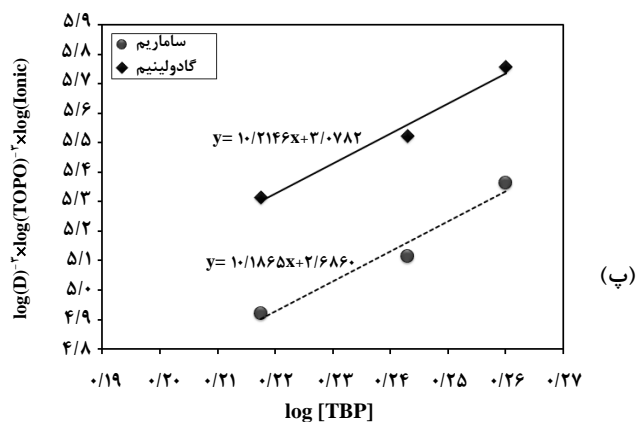
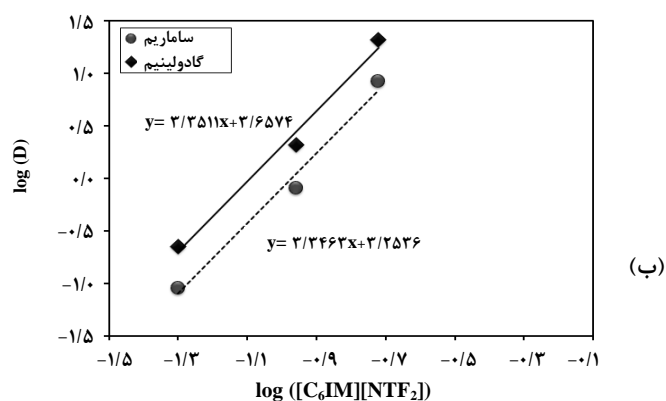
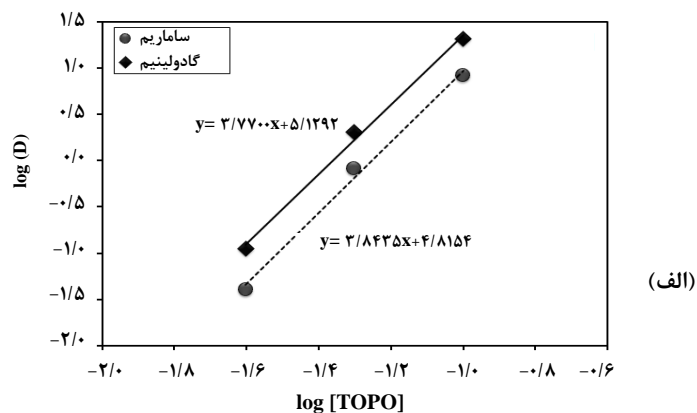
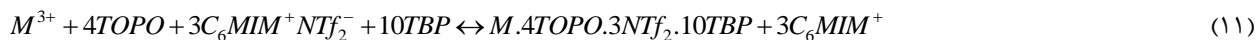


شکل ۷. استخراج یون‌های سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیم با هر یک از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ به عنوان استخراج‌کننده با غلظت ۶٪ حجمی و استخراج‌کننده TOPO رقیق‌شده در حلال تری‌بوتیل فسفات (شرایط آزمایش: دما ۲۵ °C، pH=6، غلظت فلزات ۷۵۰ ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).



شکل ۸. تغییرات لگاریتم D بر حسب تغییرات (الف) غلظت استخراج‌کننده TOPO با مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و حلال TBP؛ (ب) غلظت مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ با ترکیب استخراج‌کننده TOPO و حلال TBP؛ (پ) غلظت تری‌بوتیل فسفات با ترکیب مایع یونی $[C_6MIM]PF_6$ و استخراج‌کننده TOPO (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات $750 ppm$ و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).

استخراج فلزات نادر خاکی با ترکیب مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ و استخراج کننده TOPO در حلال TBP نیز با درصد استخراجی بالا مطابق شکل (۷)، انجام شد که نتایج تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب تغییرات غلظت ترکیبات در شکل (۹) آورده شده است و بر اساس شیب خطوط به دست آمده از نمودارها، معادله واکنش زیر برای استخراج فلزات نادر خاکی با مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ و استخراج کننده TOPO در حلال TBP پیشنهاد می شود.



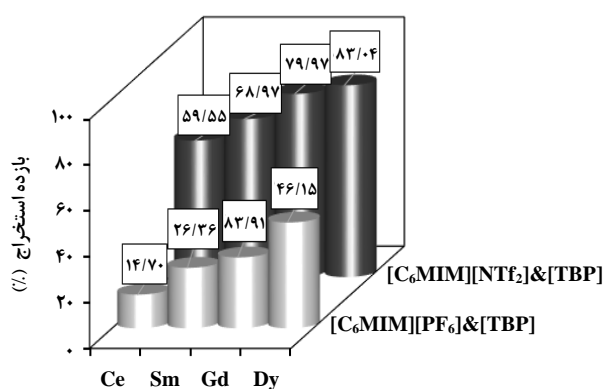
شکل ۹. تغییرات لگاریتم D بر حسب تغییرات (الف) غلظت استخراج کننده TOPO با مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ و حلال TBP؛ (ب) غلظت مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ با ترکیب استخراج کننده TOPO و حلال TBP؛ (پ) غلظت تری بوتیل فسفات با ترکیب مایع یونی $[C_6MIM]NTf_2$ و استخراج کننده TOPO (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات 750 ppm و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱).

۳-۴ بررسی مخلوط فلزات نادر خاکی و جداسازی آنها با

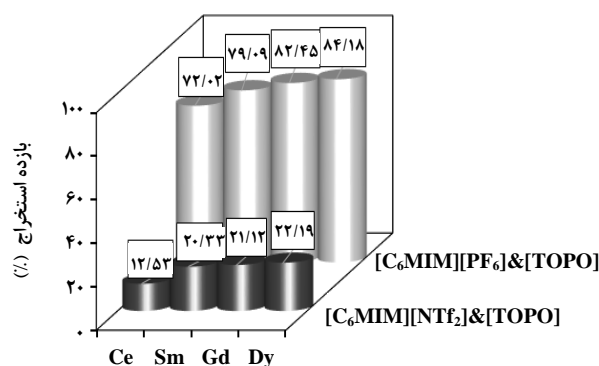
استفاده از مایعات یونی

نتایج استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی به‌طور همزمان با مایع یونی به‌عنوان حلال و استخراج‌کننده TOPO در شکل (۱۰-الف) و نتایج با حلال تری‌بوتیل فسفات و ترکیبات مایع یونی و TOPO به‌عنوان استخراج‌کننده در شکل‌های (۱۰-ب) و (۱۰-ج) آورده شده است. نتایج شاخص‌های جداسازی فلزات دیسپروزیوم از سایر عناصر در جدول (۳) آورده شده است؛ مشاهده می‌شود که جداسازی مؤثر یون‌های دیسپروزیوم از گروه عناصر نادر خاکی

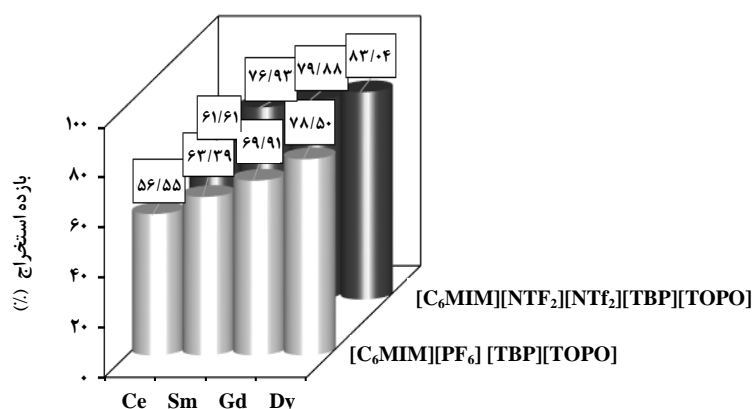
متوسط از یون‌های سریم از گروه عناصر نادر خاکی سبک، امکان‌پذیر است، اما برای جداسازی ساماریم و گادولینیم به بررسی اثر مؤلفه‌های بیشتری نیاز است. شاخص جداسازی، بیانگر میزان انتخابگری مطلوب است و اعداد موجود در جدول (۳)، ۴۹/۳، ۹۷/۴، ۸۰/۲ و ۰۵/۳ برای $\beta_{Dy/Ce}$ با ترکیبات PF_6+TBP ، NTf_2+TBP ، $PF_6+TBP+TOPO$ و $NTf_2+TBP+TOPO$ یونی خالص $[C_6MIM]PF_6$ رقیق‌شده در حلال تری‌بوتیل فسفات موجب انتخاب‌پذیری بالاتر در جداسازی یون‌های دیسپروزیوم از یون‌های سریم می‌شود.



(ب)



(الف)



(پ)

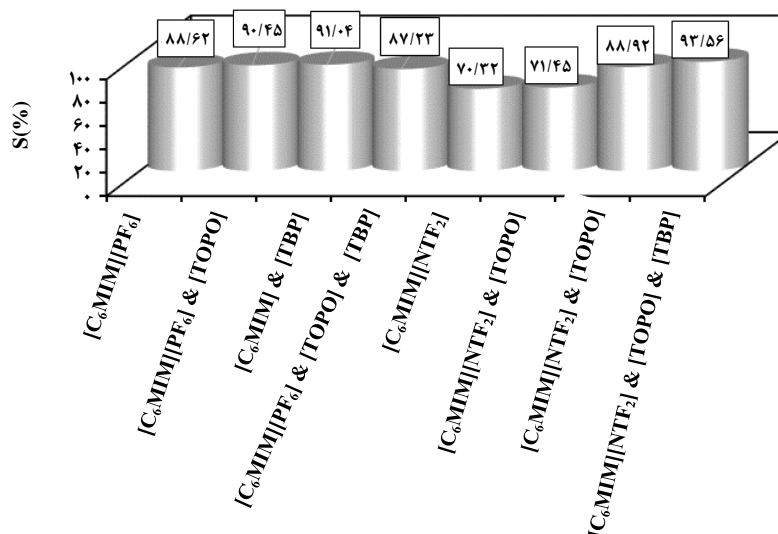
شکل ۱۰. استخراج و جداسازی مخلوط فلزات نادر خاکی (الف) با هر یک از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ به‌عنوان حلال و استخراج‌کننده (0.1 M) TOPO؛ (ب) با هر یک از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ به‌عنوان استخراج‌کننده رقیق‌شده در حلال TBP؛ (پ) با هر یک از مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ و TOPO به‌عنوان استخراج‌کننده رقیق‌شده در حلال TBP (شرایط آزمایش: دما $25^\circ C$ ، $pH=6$ ، غلظت فلزات $750 ppm$).

جدول ۳. شاخص جداسازی در استخراج و جداسازی فلزات نادر خاکی با استفاده از مایعات یونی

Mixture	فلز	ضریب توزیع (D)	بازده استخراج (%E)	شاخص جداسازی (β)
PF6+TBP	Ce	۰,۱۷۲۴	۱۴,۷۰	۴,۹۷
	Sm	۰,۳۵۷۹	۲۶,۳۶	۲,۳۹
	Gd	۰,۴۴۷۳	۳۰,۹۱	۱,۹۱
	Dy	۰,۸۵۷۰	۴۶,۱۵	
NTf2+TBP	Ce	۱,۴۷۱۹	۵۹,۵۵	۳,۴۹
	Sm	۲,۲۲۲۵	۶۸,۹۷	۲,۳۱
	Gd	۳,۹۹۱۶	۷۹,۹۷	۱,۲۹
	Dy	۵,۱۳۵۰	۸۳,۷۰	
TOPO.PF6+TBP+	Ce	۱,۳۰۱۷	۵۶,۵۵	۲,۸۰
	Sm	۱,۷۳۱۳	۶۳,۳۹	۲,۱۱
	Gd	۲,۳۲۳۶	۶۹,۹۱	۱,۵۷
	Dy	۳,۶۵۱۹	۷۸,۵۰	
NTf2+TBP+TOPO	Ce	۱,۶۰۴۹	۶۱,۶۱	۳,۰۵
	Sm	۳,۳۳۴۰	۷۶,۹۳	۱,۴۷
	Gd	۳,۹۷۰۵	۷۹,۸۸	۱,۲۳
	Dy	۴,۸۹۴۵	۸۳,۰۴	

۳-۵ ارزیابی فلزات نادر خاکی از فاز آلی بارگذاری شده
 ارزیابی فلز گادولینیم با اسید نیتریک یک مولار از فاز آلی بارگذاری
 شده، بررسی شد که نتایج آن در شکل (۱۱) آورده شده است؛ نتایج
 نشان می‌دهد که اسید نیتریک یک مولار با درصد بازیابی حدود

۸۰٪ می‌تواند موجب بازیابی فلزات نادر خاکی از مایعات یونی
 استفاده شده شود؛ اما بحث استفاده مجدد آنها در فرایند استخراج
 حلالی به دلیل از دست رفتن آنیون‌های ساختاری مایعات یونی
 همچنان در حال تحقیق است.



شکل ۱۱. بازیابی فلزات نادر خاکی از محلول فاز آلی بارگذاری شده با ترکیبات مختلف از مایعات یونی و استخراج‌کننده‌های TOPO و حلال TBP.

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، مایعات یونی از نوع ایمیدازولیوم با هدف استخراج و جداسازی فلزات نادر خاکی، مطالعه شدند. نتایج تحقیق نشان داد که مایعات یونی $[C_6MIM]PF_6$ و $[C_6MIM]NTf_2$ از قدرت استخراج برای جداسازی فلزات سریم، ساماریم، گادولینیم و دیسپروزیوم برخوردار هستند. ترکیب این مایعات یونی با استخراج‌کننده TOPO موجب افزایش درصد استخراج فلزات نادر خاکی شد. استفاده از حلال تری‌بوتیل فسفات با به کارگیری مقادیر کمی از این دو مایع یونی به‌عنوان استخراج‌کننده و ترکیب آن با استخراج‌کننده TOPO بررسی شد و نتایج تحقیق نشان داد که ترکیب سه‌تایی $[C_6MIM]PF_6$ یا $[C_6MIM]NTf_2$ ، استخراج‌کننده TOPO و حلال تری‌بوتیل فسفات موجب استخراج فلزات نادر خاکی از محلول نیتراتی با درصد بالای استخراج می‌شود؛ علاوه براین، جداسازی مؤثر یون‌های دیسپروزیوم از گروه عناصر نادر خاکی متوسط از یون‌های سریم از گروه عناصر نادر خاکی سبک امکان‌پذیر است.

مراجع

- waste through supported ionic liquid membrane: process optimisation via response surface methodology", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Article in Press, (2020), DOI: 10.1080/03067319.2020.1763976.
- [8] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Study on the feasibility of using a pilot plant Scheibel extraction column for the extraction and separation of lanthanum and cerium from aqueous solution", *Korean J. Chem. Eng.*, 37: pp. 322-331, (2020).
- [9] Eriksson, T., Olsson, D., "The product chains of rare earth elements," Department of energy and environment, Chalmers University of Technology, (2011).
- [10] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Moazami, F., "Estimation of Performance with the Two Truncated Probability Density Functions, Case Study: Using Mixco Column to Extract Samarium and Gadolinium", *Sep. Sci. Technol.*, Article in Press, (2020), DOI:10.1080/01496395.2020.1757713.
- [11] Torkaman, R., Safdari, J., Torab-Mostaedi, M., Moosavian, M. A., Asadollahzadeh, M., "Extraction of samarium and gadolinium from aqueous nitrate solution with D2EHPA in a pulsed disc and doughnut column", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 48: pp. 18-25, (2015).
- [12] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Coupling minimum cross-entropy model with experimental data to determine the drop size distribution for lanthanum extraction in ARDC column", *Sep. Sci. Technol.*, Article in Press, (2020), DOI: 10.1080/01496395.2020.1754429.
- [13] Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Safdari, J., Moosavian, S. M. A., Asadollahzadeh, M., "Mass Transfer Coefficients in Pulsed Column for Separation of Samarium and Gadolinium", *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, 36: pp. 145-158, (2017).
- [14] Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., Doyle, F., "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions". *Miner. Eng.*, 56: pp.10-28, (2014).
- [15] Hidayah, N. N., Abidin, S. Z., "The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review", *Miner. Eng.*, 121: pp. 146-157, (2018).
- [16] Freemantle, M., "An introduction to ionic liquids", *RSC Pub.*, Vol. 1, pp. 19-20, New York, (2009).
- [17] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Ghaemi, A., Hemmati, A., "Green imidazolium ionic liquid selectively facilitates Ce(III) ion transport through supported liquid membrane", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Article in Press, DOI: 10.1080/03067319.2020.1789615.
- [1] Lucas, J., Lucas, P., Mercier, T. L., Rollat, A., Davenport, W., "Rare Earths, Science, Technology, Production and Use", Elsevier, New York, (2015).
- [2] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends", *Sep. Purif. Rev.*, Article in Press, (2020), DOI:10.1080/15422119.2020.1792930.
- [3] Binnemans, K., Jones, P., Blanpain, B., Gerven, T. V., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., "Recycling of rare earths: a critical review", *J. Clean. Prod.*, 51: pp.1-22, (2013).
- [4] Voncken, J. H. L., "The Rare Earth Elements An Introduction", Springer, New York, (2016).
- [5] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Continuous Extraction of Europium(III) by Ionic Liquid in the Rotating Disk Column with an Asymmetrical Structure Aimed at the Evaluation of Reactive Mass Transfer", *ACS Omega*, 5: pp. 18700-18709, (2020).
- [6] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., Ghaemi, A., "High performance separation of gadolinium from samarium with the imidazolium ionic liquid through selective complexation of organophosphorus extractants", *Environ. Technol. Innov.*, 19: pp. 100979, (2020).
- [7] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Recovery of yttrium ions from fluorescent lamp

- [18] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., "Enhancing Cerium Recovery from Leaching Solution of Glass Polishing Powder Waste Using Imidazolium Ionic Liquid", Waste Biomass Valori., Article in Press, (2020), DOI:10.1007/s12649-020-01070-w.
- [19] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., Ghaemi, A., "Efficient recovery of neodymium and praseodymium from NdFeB magnet-leaching phase with and without ionic liquid as a carrier in the supported liquid membrane", Chem. Pap., Article in Press, (2020), DOI: 10.1007/s11696-020-01240-z
- [20] Hardacre, C., Holbrey, J. D., Nieuwenhuyzen, M., "Structure and solvation in ionic liquids", Acc. Chem. Res., 40: pp. 1146-1155, (2007).
- [21] Billard, I. "Ionic Liquids: New Hopes for Efficient Lanthanide/Actinide Extraction and Separation", In: Bünzli, J.C.G., Pecharsky, V.K., (eds), "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Including Actinides", Elsevier, UK, (2013).
- [22] Sun, X., Wu, D., Chen, J., Li, D., "Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925", J. Chem. Technol. Biotechnol., 82: pp. 267-272, (2007).
- [23] Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., "The solid-liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method", Sep. Purif. Technol., 63: pp. 61-68, (2008).
- [24] Peng, B., Sun, X., Chen, J., "Extraction of yttrium (II) into [C8mim]PF6 containing Cyanex 923", J. Rare Earths, 25: pp. 153-156, (2007).
- [25] Sun, X., Peng, B., Chen, J., Li, D., Luo, F., "An effective method for enhancing metal-ions selectivity of ionic liquid-based extraction system: adding water-soluble complexing agent", Talanta, 74: pp. 1071-1074, (2008).
- [26] Yong, Z., Ji, C., De-qian, L., "Extraction and separation of thorium (IV) from lanthanides (III) with room temperature ionic liquids containing primary amine N1923", International Solvent and Extraction Conference, America, pp. 320-325, (2008).
- [27] Zuo, Y., Chen, J., Bai, Y., Li, D. Q., "Reversed micellar solubilization extraction and separation of thorium (IV) from rare earth (III) by primary amine N1923 in ionic liquid", Sep. Purif. Technol., 63: pp. 684-690 (2008).
- [28] Sun, X., Peng, B., P., Ji, Y., Li, D. Q., "Application of RTIL-based system cyanex923(925)/ [Csmim][PF6] and tbp/[A336][NO3] in scandium(III) extraction", J. Chinese Rare Earth Soc., 25: pp. 417-421, (2007).
- [29] Chen, J., Li, D. Q., "Application of ionic liquids on the rare earth separation", Acta Chem. Process, pp. 54-59, (2008).
- [30] Ying-hui, L., Xiao-qi, S., Fang, L., Ji, C., "Ionic liquids and cyanex 923-doped organic-inorganic hybrid materials for Y(III) and Lanthanides (III) separation", Chinese J. Rare Met., 31: pp. 395-398, (2007).
- [31] Zhang, C., Chen, J., Zhou, Y., Li, D., "Ionic liquids based "all-in-one" synthesis and photoluminescence properties of lanthanide fluorides", J. Phys. Chem. C, 112: pp.10083-10088, (2008).
- [32] Zuo, Y., Liu, Y., Chen, J., Li, D. Q., "The separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and lanthanides(III) using pure [C8mim]PF6 as extracting phase", Ind. Eng. Chem. Res. 47: pp. 2349-2355, (2008).
- [33] Zou, Y., Liu, Y., Chen, J., Li, D. Q., "Extraction and recovery of cerium(IV) along with fluorine(I) from bastnasite leaching liquor by DEHEHP in [C8mim]PF6", J. Chem. Technol. Biotechnol., 84: pp. 949-956, (2009).
- [34] Papaiconomou, N., Lee, J. M., Salminen, J., Stosch, M. V., Prausnitz, J. M., "Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res. 47: 5080-5086, (2008).
- [35] Dan, Z., Chen, J., Deqian, L., "Separation chemistry and clean technique of Cerium (IV): a review", J. Rare Earths, 32: pp. 681-686, (2014)
- [36] Rout, A., Venkatesan, K. A., Srinivasan, T. G., "Ionic liquid extractants in molecular diluents: Extraction behavior of europium (III) in quaternary ammonium-based ionic liquids", Sep. Purif. Technol., 95: pp. 26-31, (2012).
- [37] Matsumiya, M., Kondo, H., Kurachi, A., "Separation of iron group metal and recovery of neodymium metal by electrodeposition in ionic liquids", J. Jpn. Inst. Metals, 75: pp. 607-612, (2011).