

# استخراج لانتانیدها از ماتریس جامد با استفاده از کربن دی اکسید فوق بحرانی

رضا عروج\*

تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

حسین ابوالقاسمی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳

**چکیده:** یکی از مفیدترین روش‌های جداسازی لانتانیدها، استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی است. در این مطالعه، امکان استفاده از سیانکس ۳۰۲ و تری بوتیل فسفات به عنوان یک عامل استخراج کننده در حالت فوق بحرانی برای سه کاتیون  $La^{3+}$ ،  $Nd^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  مورد بررسی قرار گرفته شده است. در این پژوهش با استفاده از طراحی آزمایش اثر سه عامل فشار، سیانکس ۳۰۲ و TBP بر بازده استخراج، میزان تاثیر هر فاکتور، برهم کنش‌های دو و سه تایی برای سه کاتیون لانتانیدی مورد بررسی قرار گرفته شد. بالاترین میزان استخراج در حالتی که هر سه فاکتور اصلی در سطح بالای خود بودند مشاهده شد که به ترتیب مقدارهای ۲۳/۴۰، ۴۲/۴۹ و ۵۸/۴۱ درصد برای  $La^{3+}$ ،  $Nd^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  حاصل شد.

**واژه‌های کلیدی:** استخراج فوق بحرانی، لانتانیدها، تری بوتیل فسفات، سیانکس ۳۰۲، طراحی آزمایش‌ها.

**KEY WORDS:** Supercritical fluid extraction, Lanthanides, Tributyl phosphate, Cyanex 302, Design of experiments.

## مقدمه

در پساب‌های به دست آمده از صنایع متفاوت فلزی، به ویژه هسته‌ای، یون‌های فلزی متفاوتی وجود دارند که این یون‌ها باید از فاضلاب حذف و یا اینکه مورد بازیافت قرار گیرند. متداول‌ترین روش، استخراج مایع - مایع است که بیشتر برای حذف یون‌های فلزی رادیواکتیو به کار می‌رود. روش‌های جداسازی ذکر شده به خاطر مصرف بالای انرژی و باقی ماندن مواد شیمیایی در فراورده‌ها ایجاد مشکل می‌کند [۱-۳].

از جمله امتیازات استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE) می‌توان به جداسازی جزء استخراج شونده از سیال

\*عهده دار مکاتبات

فوق بحرانی به وسیله‌ی کاهش فشار، گزینشی بودن استخراج، طبیعت خنثی  $CO_2$  فوق بحرانی که باعث کاربرد وسیع آن در صنایع هسته‌ای شده است و کاهش اندازه تجهیزات در استخراج با استفاده از سیال فوق بحرانی نسبت به استخراج با حلال‌های آلی به خاطر کاهش سطحی پایین‌تر آنها اشاره کرد [۴-۶].

به خاطر کاهش ضعیف بین حلال و جزء حل شونده، بازده استخراج مستقیم یون‌های فلزی به وسیله‌ی  $CO_2$  فوق بحرانی

+E-mail: r\_rouj@yahoo.com

Eu<sup>3+</sup> از نمونه زیست محیطی آبی انجام شده است. استخراج کمی Dy<sup>3+</sup>، Gd<sup>3+</sup>، Lu<sup>3+</sup>، Sm<sup>3+</sup> و Eu<sup>3+</sup> به وسیله ی CO<sub>2</sub> اصلاح شده با TBP ۳۰ درصد و اشباع شده با TTA بیش از ۹۰ درصد به دست آمده است. در حالی که استخراج تحت شرایط مشابه برای Yb<sup>3+</sup>، Ce<sup>3+</sup>، La<sup>3+</sup> کم تر از ۷۰ درصد حاصل شده است [۲، ۴، ۵ و ۷].

تری بوتیل فسفات از ترکیب های فسفر دار آلی است که در دامی محیط به صورت مایع است. این ترکیب به صورت گسترده در استخراج با حلال های فلزی و به طور ویژه در فناوری هسته ای به خاطر قدرت استخراج کنندگی بالا برای یون های فلزی از یک محلول آبی با اسیدیته بالا استفاده می شود [۴].

روش طراحی آزمایش ها در بسیاری از مسایل کاربرد داشته و ابزار کار آمد برای اصلاح سیستم هاست. طراحی آزمایش ها مجموعه ای از روش هایی است که همگی با انجام یک سری آزمایش هدفمند و تحلیل نتیجه های آن، میزان تاثیر هر یک از عامل ها را بر رفتار (پاسخ) سیستم تعیین می کنند و بسته به ماهیت و محدودیت های حاکم بر مساله روش مناسب انتخاب می شود. از طرح عاملی ۲<sup>k</sup> که k عامل هر یک تنها در دو سطح در نظر گرفته می شود در این مطالعه استفاده شده است. سطوح بالا و پایین به ترتیب با (+) و (-) نشان داده شده اند [۱۹].

در این مطالعه، از طرح آزمایشی ۲<sup>۳</sup> استفاده شد. اثر سه عامل لیگاند سیانکس ۳۰۲، تری بوتیل فسفات (TBP) و فشار در استخراج سه کاتیون لاتانیدی La<sup>3+</sup>، Nd<sup>3+</sup> و Dy<sup>3+</sup> مورد بررسی قرار گرفته شد. به منظور انجام محاسبه های آماری از نرم افزار Minitab ۱۳ استفاده شد.

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی

محلول های مورد استفاده La<sup>3+</sup>، Dy<sup>3+</sup> و Nd<sup>3+</sup> به ترتیب از نمک های La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۵H<sub>2</sub>O، Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·۶H<sub>2</sub>O و Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·۶H<sub>2</sub>O تهیه شدند. دیسپرسیوم نیترات از شرکت NB (آمریکا)، نئودیمیم نیترات از شرکت Riedel-dehaen (آلمان) و لاتانیم اکسید از شرکت مرک خریداری شد. از کربن دی اکسید خالص (۹۹/۹۹ درصد از شرکت داگا) برای تمامی استخراج ها استفاده شده است. لیگاند سیانکس ۳۰۲ با خلوص ۸۵ درصد و تری بوتیل فسفات

پایین بوده و نیاز به خنثی سازی بار می باشد. هنگامی که یون های فلزی به لیگاندهای آلی متصل می شوند، شکل خنثی شده را می گیرند و میزان حلالیت آنها در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی به شدت زیاد می شود [۷-۱۱]. قدرت حلالیت سیال فوق بحرانی وابسته به چگالی سیال در ناحیه فوق بحرانی است. با افزایش فشار، چگالی سیال افزایش می یابد و باعث می شود که میزان حلالیت در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی افزایش یابد و منجر به افزایش میزان شلاته فلزی (شلاته ترکیبی شامل یون های فلزی و حلقه آلی است) در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی و در نتیجه باعث افزایش بازده استخراج شود [۱۵-۱۲].

با توجه به مصارف متنوع عنصرهای نادر خاکی، علی رغم استخراج روز افزون این ذخایر، قیمت این عنصرها همچنان در حال افزایش است. ویژگی های شیمیایی و فیزیکی عنصرها گروه لاتانیدها و مشتقات آنها، کاربردهای ضروری این فلزها را در زندگی مدرن امروزه به طور اساسی جلوه می دهد [۱۶ و ۱۷].

ترکیب های اورگانوفسفر که شامل اتم گوگرد می باشند، با هزینه به نسبت پایینی در دسترس بوده و دارای پایداری نسبی به علت وجود اتم گوگرد در محیط اسیدی هستند و به طور وسیعی در استخراج با حلال فرایندهای هیدرومتالورژی فلزهای سنگین کاربرد دارند [۱۸].

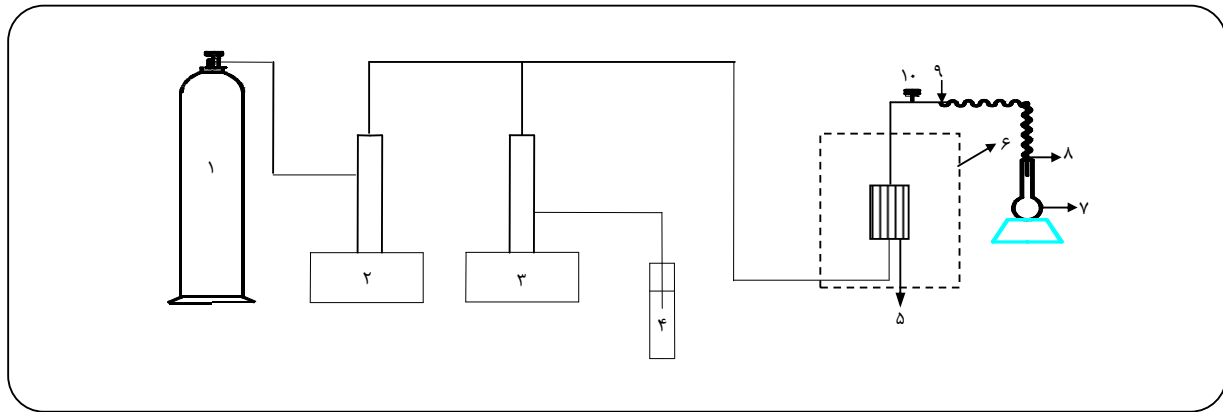
استخراج یون های لاتانیدی و اکتینیدها از یک نمونه زیست محیطی جامد نیز به وسیله ی پژوهشگران متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. نخستین استخراج لاتانیدها با استفاده از سیال فوق بحرانی توسط لین گزارش شده است. در این گزارش او استخراج La<sup>3+</sup>، Lu<sup>3+</sup>، Eu<sup>3+</sup> و یون اورانیل (UO)<sup>2+</sup> را از ماتریس کاغذ صافی سلولزی تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار داد.

SFE لاتانیدها از نمونه های زیست محیطی آبی نیز مورد تحقیق قرار گرفته است. لین و وی استخراج La<sup>3+</sup>، Lu<sup>3+</sup> و Eu<sup>3+</sup> از محلول بافر استات با pH=۴ را مورد مطالعه قرار داده اند.

بیشترین بازده استخراج زمانی حاصل می شود که CO<sub>2</sub> فوق بحرانی همراه با مخلوط لیگاندهای TTA و TBP در فشار ۱۵۰ اتمسفر و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد استفاده شود. مشاهده شده است که بازده استخراج به وسیله ی TBP یا TTA به تنهایی انجام می شود، بازده ضعیفی را حاصل می کند. مطالعات مشابهی توسط لیتنر و تاجی کلون در مورد اثر افزایشی ۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد حجمی TBP به عنوان اصلاح گر CO<sub>2</sub> فوق بحرانی اشباع شده به وسیله ی TTA برای استخراج Yb<sup>3+</sup>، Ce<sup>3+</sup>، La<sup>3+</sup>، Dy<sup>3+</sup>، Gd<sup>3+</sup>، Lu<sup>3+</sup>، Sm<sup>3+</sup> و

به‌عنوان ماتریس استفاده شد. برای تهیه محلول شستشو از نیتریک اسید ۶۵ درصد مرک استفاده شد.

با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت Fluka خریداری شدند. از کاغذ صافی خریداری شده از شرکت مرک با قطر ۵ سانتی متر



شکل ۱- نمایی از دستگاه استخراج SFE، ۱- مخزن کربن دی اکسید، ۲- پمپ اصلی، ۳- پمپ اصلاح گر، ۴- مخزن اصلاح گر، ۵- سل استخراجی، ۶- حمام، ۷- ظرف جمع آوری کننده، ۸ و ۹- خروجی و ورودی ژاکت حرارتی، ۱۰- شیر مکانیکی.

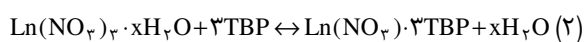
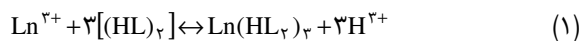
مسیر جریان کربن دی اکسید قرار گرفته و نمونه آماده استخراج به‌وسیله سیال فوق بحرانی می‌باشد. در این مطالعه، ابتدا از استخراج استاتیکی و سپس از استخراج دینامیکی استفاده شده است. نمایی از دستگاه استفاده شده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.

### تجزیه عنصری

بعد از اتمام استخراج، محتویات درون سل شامل کاغذ صافی و دانه‌های شیشه‌ای درون آن به وسیله نیتریک اسید ۱ مولار مورد شستشو قرار گرفته و بعد از رساندن به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر، برای تعیین میزان غلظت هر یک از یون‌های لاتانیدی از ICP استفاده شده است. برای انجام تجزیه‌های مربوط از استانداردهای ppm ۱۰،۵،۲،۱ برای هر یک از یون‌های لاتانیدی استفاده شده است.

### طراحی آزمایش‌ها

تشکیل کمپلکس بین لاتانیدهای سه ظرفیتی با سیانکس‌ها و تری بوتیل فسفات مطابق رابطه‌های زیر است [۲۰ و ۲۱]:



### دستگاه استخراج

به منظور استخراج با سیال فوق بحرانی، دستگاه SFE شرکت THAR Design استفاده شد. کربن دی اکسید با عبور از یک مبدل حرارتی به دمایی در حدود ۵ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. پمپ  $\text{CO}_2$  را با فشار زیادی وارد سل استخراج که درون یک حمام گرمایی قرار دارد، می‌کند. در این مطالعه از سل استخراجی با حجم ۱۰ سانتی متر مکعب ( $L=12/7$  cm,  $d=1$  cm) استفاده شده است. به‌منظور کاهش حجم مرده سل از دانه‌های شیشه‌ای برای پر کردن حجم مرده سل استخراجی استفاده شد.

فشار سل استخراج با دقت ۱ اتمسفر و دمای آن با دقت ۱ درجه سانتی‌گراد تنظیم می‌شود. پس از سل استخراج یک شیر مکانیکی قرار دارد که در زمان استخراج استاتیک این شیر بسته است و نمونه در تماس با سیال فوق بحرانی در دما و فشار مناسب قرار می‌گیرد. در زمان استخراج دینامیک با باز کردن شیر مذکور عبور پیوسته سیال از سل فراهم می‌شود.

روش کار بدین صورت می‌باشد که میزان ۵۰  $\mu\text{lit}$  یون‌های لاتانیدی از محلول ذخیره ppm ۲۰۰۰۰ روی کاغذ صافی spiked شده و اجازه می‌دهیم تا در دمای اتاق خشک شود. کاغذ صافی حاوی نمونه‌ها را درون سل قرار داده و سپس لیگاند سیانکس ۳۰۲ و تری بوتیل فسفات را به‌وسیله سرنگ Hamilton به سل استخراج اضافه کرده و حجم باقی مانده سل را از شیشه پر کرده و درون حمام قرار می‌دهیم. سل درون حمام در

یک از لاتانیدها با سیانکس و تری بوتیل فسفات تشکیل می‌دهند به ترتیب ۶ و ۳ برابر میزان مول یون لاتانیدی است. جدول ۲- شرایط عملیاتی برای استخراج یون‌های لاتانیدی.

زمان استخراج دینامیکی	۲۵ دقیقه
زمان استخراج استاتیک	۲۰ دقیقه
دمای حمام	۶۰ درجه سانتی‌گراد
دبی خروجی	۲ میلی لیتر بر دقیقه

$Ln^{3+}$  نشان دهنده یون‌های لاتانیدی ۳ ظرفیتی و HL نشان دهنده لیگانند سیانکس است. مشاهده می‌شود کمپلکسی که هر جدول ۱- مقدارهای سطوح بالا (+) و پایین (-) برای هر یک از فاکتورها.

Factors	(-)	(+)
A: Pressure (atm)	۱۳۰	۲۲۰
B: Ligand ( $\mu$ lit)	۶۰	۱۲۰
C: TBP ( $\mu$ lit)	۲۰	۵۰

جدول ۳- مقدارهای استخراج هر یک از یون‌های لاتانیدی.

Run	Experimental Factors			Extraction (wt %)		
	A	B	C	La <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>
۱	-	-	-	۰٫۱۹۷	۰٫۳۷	۰٫۵۰
۲	+	-	-	۱۸٫۰۹	۳۰٫۲۱	۵۰٫۲۸
۳	-	+	-	۲۰٫۴۶	۲۹٫۷۰	۳۶٫۵۷
۴	-	-	+	۲۲٫۰۸	۲۶٫۶۲	۳۶٫۶۰
۵	+	+	-	۱۳٫۷۷	۲۲٫۴۰	۲۷٫۱۸
۶	+	-	+	۱۰٫۳۵	۲۵٫۴۰	۲۸٫۴۷
۷	-	+	+	۱۵٫۷۸	۷٫۷۵	۵٫۱۰
۸	+	+	+	۲۳٫۴۰	۴۲٫۴۹	۵۸٫۴۱

گروه که دارای تفاوت عدد اتمی زیادی باشند امکان‌پذیر است به طوری که کاتیون سنگین تر بیشتر استخراج می‌شود.

### نتیجه‌های حاصل از آنالیز نمونه‌ها

با استفاده از نرم افزار Minitab ۱۳ تاثیر هر یک از فاکتورها به دست می‌آید. مقدارهای تاثیر هر یک از فاکتورها بر استخراج عنصرهای لاتانیدی در جدول ۴ ارایه شده است. با توجه به تاثیر یکسان هر یک از فاکتورها بر میزان استخراج یون‌های لاتانیدی، توضیحات برای یون دیسپرسیم ارایه شده است و برای دو فلز دیگر نیز مشابه آن است.

قدر مطلق اندازه هر یک از تاثیرات بیانگر چگونگی تاثیر آن عامل بر پاسخ است. علامت مثبت برای این تاثیرها بدین معنی است که آن عامل در گستره‌ی سطوح انتخاب شده روی پاسخ اثر افزایشی دارد و علامت منفی بدین معنی است که عامل مورد بررسی در گستره‌ی سطوح انتخاب شده روی پاسخ اثر کاهش‌ی دارد.

سطوح بالا و پایین انتخاب شده برای سه فاکتور اصلی در جدول ۱ و سایر شرایط آزمایش‌ها در جدول ۲ ارایه شده اند.

### نتیجه‌ها و بحث

#### میزان استخراج یون‌های لاتانیدی

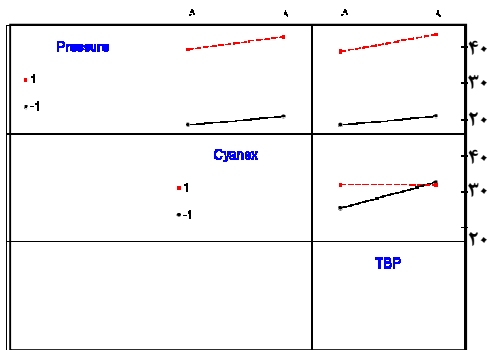
میزان درصد بازده استخراج برای سه کاتیون لاتانیدی در شرایط متفاوت در جدول ۳ ارایه شده است. از نتیجه‌های استخراج به دست آمده مشاهده می‌شود که در حالتی که هر سه فاکتور اصلی در سطح بالای خود هستند، بیشترین میزان استخراج به دست می‌آید به طوری که میزان استخراج  $La^{3+}$ ،  $Nd^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  ۴۲٫۴۹ و ۵۸٫۴۱ درصد به ترتیب برای  $La^{3+}$ ،  $Nd^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  حاصل می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش عدد اتمی لاتانیدها، میزان تاثیر هر یک از فاکتورها بر تابع پاسخ افزایش می‌یابد. در بهترین آزمایش (آزمایش شماره ۸)، انتخاب‌پذیری  $Dy^{3+}$  به  $Nd^{3+}$ ،  $La^{3+}$  و  $La^{3+}$  به  $Dy^{3+}$  و  $La^{3+}$  به  $Nd^{3+}$  ۱٫۳۷ و ۲٫۵۰ و ۱٫۸۲ است. با توجه به آنچه گفته شد، استخراج گزینشی دو فلز از این

لاتانیدی مشاهده می شود که ترم ABC دارای بالاترین تاثیر بر میزان استخراج است.

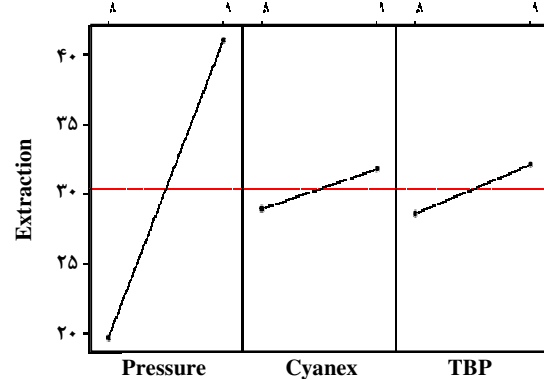
از نتیجه‌های به دست آمده مشاهده می گردد که هر سه عامل فشار، میزان لیگاند و TBP دارای تاثیر مثبت بر استخراج سه کاتیون لاتانیدی هستند. همچنین برای هر سه کاتیون

جدول ۴- میزان تاثیر هریک از فاکتورها بر بازده استخراج کاتیونهای لاتانیدی.

Term	Effect		
	La <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	Dy <sup>3+</sup>
A	۱,۷۷۳	۱۴,۰۵	۲,۳۹۲
B	۵,۶۷۳	۴,۹۳۵	۲,۸۵۳
C	۴,۷۷۳	۴,۸۹۵	۳,۵۱۲
AB	-۱,۳۰۸	-۰,۲۹۵	۰,۵۶۸
AC	-۳,۸۲۸	۲,۷۴۵	۱,۱۹۷
BC	-۲,۲۹۸	-۵,۸۲۵	-۳,۶۳۲
ABC	۱۰,۹۸۳	۱۰,۹۸۳	۳۰,۱۵۳



شکل ۳- برهم کنش‌های دو تایی بر استخراج دیسپرسیم.



شکل ۲- چگونگی تاثیر فاکتورهای اصلی بر میزان استخراج کاتیون دیسپرسیم.

همانطور که انتظار می رود و از شکل ۲ نیز مشاهده می شود، با افزایش فشار، میزان استخراج افزایش می یابد. قدرت حلالیت سیال فوق بحرانی مربوط به چگالی سیال در ناحیه فوق بحرانی است که با افزایش فشار، چگالی سیال فوق بحرانی نیز افزایش می یابد. با افزایش فشار قدرت حل کنندگی و بارگیری سیال فوق بحرانی به قدرت حل کنندگی مایع نزدیک شده و در بسیاری از موردها میزان انحلال از میزان انحلال به وسیله‌ی حلال مایع به علت داشتن خواص بهتر انتقال جرم، بالاتر می رود.

### میزان لیگاند

### بررسی اثر فاکتورهای اصلی

فاکتورهای اصلی که در این آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند عبارت‌اند از: فشار (A)، میزان لیگاند (B) و میزان تری بوتیل فسفات (C). شکل ۲ نشان دهنده چگونگی تاثیر هر یک از فاکتورهای اصلی از سطح پایین (-) به سطح بالا (+) بر میزان استخراج یون دیسپرسیم است. برای یون دیسپرسیم فشار بالاترین تاثیر را بر بازده استخراج می گذارد. دو عامل دیگر تاثیر کمتری را بر بازده استخراج نشان می دهند.

### اثر فشار

واکنش میان ماده مورد نظر و عامل کمپلکس کننده افزایش یافته و به دنبال آن میزان استخراج فلز افزایش می‌یابد. برای رسیدن به استخراج‌های مناسب‌تر و بالاتر، میزان لیگاند باید در سطح بالا نگه داشته شود. باید توجه داشت که با توجه به مسایل اقتصادی و مشاهده می‌شود، که خطوط با یکدیگر تداخل دارند که دلالت بر وجود ابرهم‌کنش بین این دو عامل است. برهم‌کنش بیانگر این موضوع است که اثر هر عامل به سطحی که برای عامل انتخاب شده است، بستگی دارد.

### نتیجه‌گیری نهایی

به طور کلی از آزمایش‌های انجام شده می‌توان نتیجه‌های زیر را بیان کرد:

- از بین فاکتورهای اصلی مورد بررسی، هر سه عامل فشار، میزان لیگاند و TBP دارای تاثیر مثبت بر استخراج سه کاتیون  $La^{3+}$ ،  $La^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  مطابق جدول ۴ هستند.
- در آزمایش شماره ۸ که در آن هر سه فاکتور اصلی در سطح بالای خود می‌باشند، بیشترین میزان استخراج مشاهده گردید به طوری که میزان استخراج ۲۳/۴۰، ۴۲/۴۹ و ۵۸/۴۱ درصد به ترتیب برای  $La^{3+}$ ،  $La^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  حاصل شود.
- با افزایش عدد اتمی لانتانیدها میزان تاثیر هر یک از فاکتورها بر تابع پاسخ افزایش می‌یابد. در آزمایش شماره ۸ انتخاب پذیری  $Dy^{3+}$  به  $Nd^{3+}$ ، ۱/۳۷ و  $Dy^{3+}$  به  $La^{3+}$ ، ۲/۵۰ و  $Nd^{3+}$  به  $La^{3+}$ ، ۱/۸۲ می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۲/۲/۸۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۶/۷/۲۳

در استخراج فلزها با توجه به نیاز به خنثی سازی بار برای استخراج مطلوب فلزات به وسیله‌ی  $CO_2$  فوق بحرانی، بدون استفاده از لیگاند مناسب نمی‌توان به استخراج مطلوبی دست یافت. با توجه به شکل ۲ با افزایش میزان لیگاند، امکان برخورد و زیست محیطی، استفاده از سطح بالای لیگاند مطلوب نیست. به عبارت دیگر طراحی آزمایش‌ها باید به صورتی باشد که با نگه داشتن میزان لیگاند در سطح پایین و تغییر سایر پارامترها، بتوان به میزان مناسب استخراج دست یافت.

### میزان تری بوتیل فسفات

از شکل ۲ مشاهده می‌شود که TBP نیز دارای تاثیر مثبت بر میزان استخراج یون دیسپرسیم است. تری بوتیل فسفات دارای اثر افزایش با لیگاندها است. با توجه به بالا بودن عدد کوئوردیناسیون برای لانتانیدهای سه ظرفیتی (۸ تا ۹)، تری بوتیل فسفات به احتمال با ماتریس برای مکان‌های خالی کوئوردیناسیونی به وسیله‌ی تشکیل ترکیب اضافی با کمپلکس سیانکس  $CO_2-302$  فوق بحرانی رقابت می‌کند که باعث افزایش بازده استخراج می‌شود. علت استفاده از TBP در استخراج به وسیله‌ی مخلوط لیگاندها را می‌توان قطبیت بالا و حلالیت بالای آن در  $CO_2$  فوق بحرانی دانست.

### بررسی برهم‌کنش‌های دوتایی

برهم‌کنش‌های دوتایی فاکتورهای مورد بررسی در شکل ۳ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خطوط برخی نمودارها تقریباً موازی هستند که این امر دلالت بر عدم وجود برهم‌کنش‌های بین دو عامل مورد بررسی دارد. در مورد اثر AC

### مراجع

- [۱] ابوالقاسمی، حسین؛ عروج، رضا؛ طبسی، محسن؛ بررسی عوامل موثر بر استخراج فلزات (کبالت، مس، جیوه و اورانیم) با استفاده از سیال فوق بحرانی، *مجله مهندسی شیمی*، شماره ۲۳، ص ۲۲ (۱۳۸۵).
- [2] Seung Nam Joung, Sang Jun Yoon, Sun Young Kim, Ki-Pung Yoo, Extraction of Lanthanide Ions from Aqueous Solution by Modified Supercritical  $CO_2$ :tri-n-butylphosphate +  $CO_2$  and bis-2-ethylhexyl phosphoric acid +  $CO_2$ , *Journal of Supercritical Fluids*, **18**, 157 (2000).
- [3] Mark A. Mchugh and Val J. Krakonis, "Supercritical Fluid Extraction", Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering (1994).

- [4] Yoshihiro Meguro, Shuichi Iso, Jin Ougiyangi and Zenko Yoshida, Extraction of Uranium and Lanthanide (III) Ions into Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid Containing  $\beta$ -Diketone and Tributylphosphate, *Analytical Sciences*, **17**, i721 (2001).
- [5] Yuehe Lin, Chien M. Wai, Fred M. Jean and Russ D. Brauer, Supercritical Fluid Extraction of Thorium and Uranium Ions from Solid and Liquid Materials with Fluorinated  $\beta$ -Diketones and Tributyl Phosphate, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1190 (1994).
- [6] Richard A. Ferrieri, Supercritical Fluids in Medical Radioisotope Processing and Chemistry, Part I: Technology Instrumentation and Methodology, *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceutical*, **46**, 893 (2003).
- [7] Yuehe Lin and Wai, C.M., Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated  $\beta$ -Diketone and Tributylphosphate, *Anal. Chem.*, **66**, 1971 (1994).
- [8] Gervais, F., Perre, C., Sarrade, S., Barna, L., Moszkowicz, P. and Barges, S., Coefficients of Cobalt Chelates and Chelating Agents between Aqueous Solutions and Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, **27**, 157 (2003).
- [9] Juncheng Lin, Wei Wang and Ganzuo Li, A New Strategy for Supercritical Fluid Extraction of Copper Ions, *Talanta*, **53**, 1149 (2001).
- [10] Laintz, K. E., Wai, C. M., Yonker, C. R. and Smith, R. D., Extraction of Metal Ions from Liquid and Solid Materials by Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.*, **64**, 2875 (1992).
- [11] Can Erkey, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Metals from Aqueous Solutions: A Review, *Journal of Supercritical Fluids*, **17**, 259 (2000).
- [12] Ashraf-Khorassani, M. and Larry T. Taylor, Supercritical Fluid Extraction of Mercury(II) Ion via in situ Chelating and Pre-formed Mercury Complex's from Different Matrices, *Analytica Chimica Acta*, **379**, 1 (1999).
- [13] Neil G. Smart, Thomas E. Carleson, Sadik Elshani, Shaofen Wang and Chien M. Wai, Extraction of Toxic Heavy Metals Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide Containing Organophosphorus Reagents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1819 (1997).
- [14] Yuehe Lin, Chongxuan Liu, Hong Wu, Supercritical Fluid Extraction of Toxic Heavy Metals and Uranium from Acidic Solution with Sulfur-Containing Organophosphorus Reagents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1400 (2003).
- [15] Shamsipur, M., Ghiasvand, A.R. and Yamini, Y., Extraction of Uranium from Solid Matrices Using Modified Supercritical Fluid CO<sub>2</sub>, *Journal of Supercritical Fluids*, **20**, 163 (2001).
- [16] Haxel, G.B., Hedrick J.B., Orris, G.J, Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology, U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02 (2002).
- [17] Lundi, R., Wilson, J.R, Rare Earth Metals Find Interesting New Uses Despite Lack of Engineering Data, *Imperial College Press*, (2002).
- [18] Wai, C.M., Shaofen Wang, Supercritical Fluid Extraction: Metals as Complexes, *Journal of Chromatography*, **785**, 369 (1997).
- [19] Montgomery, D.C., "Design and Analysis of Experimental", John Wiley & Sons, Fourth Edition.

- [20] Muhammad Idiris Saleh, Md. Fazlul Bari, and Bahruddin Saad, Solvent Extraction of Lanthanum (III) from Acidic Nitrate-Acetato Medium by Cyanex 272 in Toluene, *Hydrometallurgy*, **63**, 75 (2000).
- [21] Dongbei Wu, Chunji Niu, Deqian Li, and Yan Bai, Solvent Extraction of Scandium(III), Yttrium(III), Lanthanum(III) and Gadolinium(III) Using Cyanex 302 in Heptane from Hydrochloric Acid Solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, **374**, 442 (2004).