

Experimental study and optimization of effective parameters on extraction Praseodymium and Neodymium from simulated NdFeB magnet-leaching solutions using Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid

Hesamoddin Gorzin¹, *Ahad Ghaemi², Ali Maleki³

1- Phd student, School of Chemistry Engineering, Iran university of science and technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, School of Chemistry Engineering, Iran university of science and technology, Tehran, Iran.

3- Professor, School of Chemistry Engineering, Iran university of science and technology, Tehran, Iran.

Citation: Gorzin H, Ghaemi A, Maleki A. Experimental study and optimization of effective parameters on extraction Praseodymium and Neodymium from simulated NdFeB magnet-leaching solutions using Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid. Metallurgical Engineering 2020; 23(3): 182-195 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.130043.1290>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.130043.1290>

ABSTRACT

Praseodymium (Pr) and neodymium (Nd) are among the rare earth elements that have received significant attention due to their many applications. In this research, the separation of Pr and Nd from simulated NdFeB magnet leaching solutions with Cyanex 272/kerosene was modeled and optimized. Response surface methodology (RSM) based on the central composite design (CCD) was applied to fit the polynomial equation to the experimental data. The effects of variables such as concentration of Cyanex 272 (0.23-0.57 mol.L⁻¹), pH (2.0-5.0) and O/A (1-3) on the extraction efficiency and separation factor of Pr and Nd were studied. The order of the effect of the variables on the extraction efficiency was opposite to the effect of the variables on the separation factor. The numerical optimization was performed to maximize the operational selectivity of the studied system. The calculated results for Nd and Pr extraction percentages were 71.7% and 62.5%, respectively and the separation factor was 1.54. Also, it was found the stripping of Pr and Nd ions from the loaded organic phase can be effectively conducted under the 0.1 mol/L hydrochloric acid solution within a contact time of 5 min conditions. The studied system showed an efficient performance in both extraction and stripping processes of Pr and Nd at investigated condition.

Keywords: Solvent extraction, Praseodymium, Neodymium, Chloride solution, Cyanex 272, Response surface methodology.

Received: 28 June 2020 | Accepted: 19 January 2021

■ ■
* *Corresponding Author:*

Ahad Ghaemi, PhD

Address: School of Chemistry Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 73228751

E-mail: aghaemi@iust.ac.ir

مطالعه تجربی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر استخراج پرازئودیمیم و نئودیمیم از محلول شبیه‌سازی شده لیچ آهن‌ربای نئودیمیم-آهن-بور با سیانکس ۲۷۲

حسام الدین گرزین^۱، احد قائمی^۲، علی ملکی^۳

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۳- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

عناصر پرازئودیمیم (Pr) و نئودیمیم (Nd) جزو دسته عناصر نادر خاکی سبک هستند که به دلیل کاربردهای فراوان بسیار مورد توجه بوده‌اند. در این تحقیق استخراج پرازئودیمیم و نئودیمیم از محلول شبیه‌سازی لیچ آهن‌ربای نئودیمیم-آهن-بور با مخلوط سیانکس ۲۷۲/کروزن مدل‌سازی تجربی و بهینه‌سازی گردید. برای مدل‌سازی تجربی فرایند، از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح مرکب مرکزی استفاده گردید. در انجام آزمایش‌های تجربی، اثر متغیرهای غلظت سیانکس ۲۷۲ در فاز آلی (۰/۵۷ mol/L - ۰/۲۳ mol/L)، pH (۲/۰ - ۵/۰) و نسبت فاز آلی به آبی (۱-۳) بر پاسخ‌های بازدهی استخراج Nd، بازدهی استخراج Pr و فاکتور جداسازی مطالعه گردید و معادلات پیش‌بینی‌کننده پاسخ‌های مورد نظر ارائه گردیدند. ترتیب میزان اثرگذاری متغیرها بر بازدهی استخراج برخلاف ترتیب اثرگذاری آن‌ها بر فاکتور جداسازی حاصل گردید. در نهایت نیز بهینه‌سازی سیستم مورد مطالعه با هدف دستیابی به بیش‌ترین گزینش‌پذیری عملیاتی انجام گردید که نتایج برای بازدهی استخراج Nd و Pr و فاکتور جداسازی به ترتیب برابر ۶۲/۵٪، ۷۱/۷٪ و ۱/۵۴ بدست آمد. همچنین مطالعه فرایند دفع فاز آلی بارگیری شده با یون‌های Pr و Nd نشان داد که بازیابی تقریباً کامل فاز آلی تحت شرایط غلظت اسید هیدروکلریک برابر ۰/۱ mol/L و زمان تماس ۵ دقیقه امکان پذیر است. در واقع سیستم مورد مطالعه عملکرد مناسبی را هم در فرایند استخراج و هم در فرایند دفع Pr و Nd در شرایط مورد بررسی نشان داد.

واژه‌های کلیدی: استخراج حلالی، پرازئودیمیم، نئودیمیم، محلول کلریدی، سیانکس ۲۷۲.

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۰۸ | پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۳۰

۱. مقدمه

مانند رسوبدهی جزئی، کریستالیزاسیون، استخراج حلالی و جداسازی غشایی استفاده می‌گردد. روش استخراج حلالی با توجه به انعطاف‌پذیری بالا، سادگی تجهیزات مورد استفاده، بارگیری حجم بالای یون‌های فلزی، سرعت نسبتاً بالا و توانایی رسیدن به خلوص بالای محصولات بسیار مورد توجه قرار داشته است [۴-۶].

پژوهشگران سیستم‌های استخراجی مختلفی را به منظور جداسازی و استخراج Pr و Nd در فرایند استخراج حلالی مورد بررسی قرار داده‌اند. باندا و همکاران [۷] به منظور جداسازی Pr و Nd از محلول کلریدی حاوی لانتانیم (La) از سیانکس ۲۷۲ صابونی استفاده نمودند. با افزایش درجه صابونی از

عناصر نادر خاکی با توجه به خواص منحصر بفردی که دارند دارای کاربردهای فراوانی در فن‌آوری‌های پیشرفته نظیر خودروهای هیبریدی، توربین‌های بادی، تلویزیون‌های با صفحه نمایش صاف، تلفن‌های همراه و فن‌آوری‌های دفاعی هستند که به صورت مختلط یا مجزا در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. عناصر پرازئودیمیم (Pr) و نئودیمیم (Nd) جزو دسته عناصر نادر خاکی سبک هستند که کاربرد اصلی Pr در تولید آهن‌ربای دائمی، سرامیک، شیشه و رنگ و کاربرد اصلی Nd نیز در تولید آهن‌ربای دائمی، کاتالیز، فیلتر فرسوخ، رنگدانه برای شیشه و لیزر است [۲، ۳]. به منظور جداسازی و استخراج عناصر نادر خاکی از روش‌هایی

1. Banda et al

2. Cyanex 272

* نویسنده مسئول:

دکتر احد قائمی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی.

تلفن: ۷۳۲۲۸۷۵۱ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: aghaemi@iust.ac.ir

پارامتر در حال تغییر است، بقیه پارامترها در یک سطح مشخص، ثابت نگه داشته می‌شوند. ایراد عمده این روش عدم لحاظ نمودن برهم‌کنش میان متغیرهای مورد مطالعه است که در نتیجه توانایی ارائه اثرهای کامل متغیر بر پاسخ را ندارد [۱۹]. به منظور غلبه بر این مشکل، بهینه‌سازی با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره انجام می‌گردد. از جمله روش‌های چند متغیره مناسب در بهینه‌سازی تجزیه‌ای، روش سطح پاسخ^{۱۳} است [۲۰]. استفاده از این روش در مدل‌سازی تجربی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی موثر بر فرآیند استخراج حلالی موثر واقع گردیده است [۲۱-۲۶]. گرزین و همکاران [۲۱] بهینه‌سازی هم‌استخراجی Pr و Nd از محلول حاصل از لیچینگ آهن ربای نتودیمیم-آهن-بور با آلکات ۳۳۶ را انجام دادند. مقدارهای بهینه شده متغیرهای غلظت آلکات ۳۳۶، pH، نسبت فاز آلی به آبی و غلظت یون نیترات به ترتیب برابر ۰/۵۲ mol/L، ۲/۰، ۳ و ۳/۱ mol/L حاصل گردید. عباسی و همکاران [۲۵] نیز بهینه‌سازی متغیرهای موثر نظیر غلظت خوراک، غلظت استخراج‌کننده، pH و زمان ماند بر بازدهی استخراج گادولینیوم را با استفاده از روش سطح پاسخ انجام دادند که مقدار بیشینه استخراج برابر ۹۵/۵٪ حاصل گردید.

در پژوهش حاضر، یک مدل‌سازی ریاضی-آماری با استفاده از داده‌های تجربی بر فرآیند استخراج Pr و Nd از محلول شبیه‌سازی شده حاصل از لیچینگ آهن ربای نتودیمیم-آهن-بور با سیانکس ۲۷۲ انجام پذیرفت. در این راستا از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح مرکب مرکزی برای این منظور بکارگیری گردید. میزان و نحوه اثرگذاری برهم‌کنش دوتایی میان متغیرهای غلظت سیانکس ۲۷۲، pH و نسبت فاز آلی به آبی^{۱۴} بر پاسخ‌های بازدهی استخراج و فاکتور جداسازی بررسی گردید. همچنین پارامترهای موثر بر فرآیند مورد مطالعه با استفاده از روش تابع مطلوبیت^{۱۵} بهینه گردید. در نهایت نیز دفع یون‌های فلزی بارگیری شده در فاز آلی انجام پذیرفت.

۲. مواد و روش تحقیق

مواد

سیانکس ۲۷۲^{۱۶} از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری گردید و از کروژن تهیه شده از شرکت فلوکا به منظور رقیق‌سازی استخراج‌کننده استفاده شد. از نمک‌های پرازئودیمیم-نیترات-شش‌آبه (۹۹/۹٪) و نتودیمیم-نیترات-شش‌آبه (۹۹/۹٪) خریداری شده از شرکت سیگما نیز به منظور تهیه فاز آبی در محیط اسید هیدروکلریک استفاده گردید. همچنین به منظور تنظیم pH اولیه فاز آبی از آمونیاک/اسید هیدروکلریک استفاده شد.

۱۰٪ به ۵۰٪، میزان درصد استخراج La کاهش یافت و در نهایت به صفر رسید. در نتیجه هدف مورد نظر حاصل گردید. لیو و همکاران^۳ [۸] از مخلوط سه تایی سیانکس ۲۷۲، آل‌امین ۳۳۶ و تری‌بوتیل فسفات^۵ برای استخراج Pr و Nd استفاده نمودند که افزودن تری‌بوتیل فسفات سبب افزایش آگریزی گونه‌های استخراجی و بهبود بازدهی استخراج گردید. پادهان و سارانگی^۶ [۹] از مایع یونی عامل‌دار شده بر پایه آلکات ۳۳۶ و سیانکس ۲۷۲ برای بازیابی Pr و Nd استفاده نمودند. بازدهی استخراج‌کننده مایع یونی حتی از بازدهی استخراج‌کننده دپا^۸ نیز بیش‌تر بود. عدم آزادسازی یون‌های هیدروژن در طول فرآیند از عوامل موثر در دست‌یابی به این بازدهی استخراج بالا دانسته شد.

کوماری و همکاران^۹ [۱۰] استخراج Pr، Nd و دی‌سپرسیم (Dy) از محلول لیج حاصل از آهن ربا نتودیمیم-آهن-بور را با استفاده از فرم نیترات استخراج‌کننده مکسترال ۳۳۶^{۱۱} در حضور و عدم حضور اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید (EDTA)^{۱۱} مورد بررسی قرار دادند. ترتیب استخراج این عناصر با مکسترال ۳۳۶ برابر است با Pr، Nd و Dy ولی ترتیب تشکیل کمپلکس‌های پایدار این عناصر با EDTA برابر است با: Dy، Nd و Pr. هم‌افزایی این دو عامل سبب حصول فاکتور جداسازی بیش‌تر گردید که برای Pr و Nd برابر ۲/۹ بدست آمد. صف‌زاده و همکاران^{۱۲} [۱۱] برای مطالعه تاثیر متغیرهای کمی و کیفی بر فاکتور جداسازی Pr و Nd، از طراحی تاگوچی استفاده نمودند. بیش‌ترین فاکتور جداسازی برابر ۲/۷۲ بدست آمد که مربوط به محیط اسیدی هیدروکلریک اسید در pH برابر ۵، غلظت دپا برابر ۳۰ میلی‌مولار و غلظت یون‌های فلزی برابر ۳۰ ppm بود. در مطالعه حاضر از سیانکس ۲۷۲ به عنوان استخراج‌کننده استفاده گردید. برخی از مطالعات انجام شده در زمینه فرآیند استخراج حلالی عناصر نادر خاکی با سیانکس ۲۷۲ در جدول (۱) ارائه گردیده است.

بررسی این مطالعات نشان می‌دهد که شرایط عملیاتی تاثیر عمده‌ای بر بازدهی یک فرآیند استخراجی دارد، بنابراین بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فرآیند مورد مطالعه می‌تواند سبب بهبود عملکرد سیستم و در نتیجه دست‌یابی به پاسخ مناسب گردد [۱۷، ۱۸]. به طور سنتی، بهینه‌سازی در شیمی تجزیه توسط دنبال نمودن تاثیر یک فاکتور در یک زمان بر روی پاسخ آزمایشگاهی انجام شده است. در حالی که یک

3. Liu Y. et al
4. Alamin 336
5. Tributyl phosphate (TBP)
6. Padhan and Sarangi
7. Aliquat 336
8. D2EHPA
9. Kumari et al
10. Mextral 336
11. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)
12. Safarzadeh et al

13. Response surface methodology (RSM)
14. Organic to aqueous phase ratio (O/A)
15. Desirability function strategy
16. Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid

جدول ۱. برخی از مطالعات انجام شده در زمینه استخراج حلالی عناصر نادر خاکی با سیانکس ۲۷۲

استخراج کننده	رقیق کننده	فلزات	محلول اسیدی	پارامترهای بررسی شده	مرجع
سیانکس ۲۷۲ صابونی	اسکید ۱۱۰ ^۱	Nd و Pr, La	کلرید	غلظت استخراج کننده، نسبت فاز آلی به آبی و درجه صابونی	[۷]
سیانکس ۲۷۲ و آلومین ۳۳۶	اسکید ۱۱۰	Nd و Pr, La	کلرید	غلظت استخراج کننده، افزودن استخراج کننده های کاتیونی، آنیونی و خنثی به سیانکس ۲۷۲، نسبت فاز آلی به آبی	[۱۲]
سیانکس ۲۷۲ و آلومین ۳۳۶	کروزن	Nd و Pr	کلرید	غلظت استخراج کننده، pH، Cl ⁻ تعادلی و نوع رقیق کننده	[۱۳]
سیانکس ۲۷۲، آلومین ۳۳۶ و TBP	کروزن	Nd و Pr	کلرید	افزودن TBP به مخلوط دوتایی، غلظت pH، Cl ⁻ تعادلی و نوع رقیق کننده	[۸]
سیانکس ۲۷۲ و یونکوست ۸۰۱	نفثا	Nd, Pr, Ce, Dy, Tb, Sm, Yb, Er, Ho و Lu	کلرید	pH، غلظت و هم افزایی استخراج کننده ها	[۱۴]
مابع یونی بر پایه سیانکس ۲۷۲ و آلکات ۳۳۶	کروزن تقطیری	Nd و Pr	کلرید	غلظت استخراج کننده، pH تعادلی و دما	[۹]
سیانکس ۲۷۲	نرمال هپتان	Nd و Pr	نیترات	غلظت سیانکس ۲۷۲، DTPA [*] و H ⁺	[۱۵]
سیانکس ۲۷۲	اسکید ۱۱۰	Nd و Pr, La	کلرید	pH، غلظت استخراج کننده و EDTA	[۱۶]

* دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید^۲

1. Escaid 110

2. diethylenetriaminepentaacetic acid

القا طیف سنجی انتشار نوری پلاسما^{۱۷} بدست آمد. غلظت یون های Nd و Pr فاز آلی نیز از طریق موازنه جرم محاسبه گردید. پاسخ های بازدهی استخراج و فاکتور جداسازی Nd و Pr در این پژوهش مطالعه شدند. بازدهی استخراج بدین صورت تعریف می گردد:

$$\text{معادله (۱)} \quad \%E = \frac{[M^{3+}]_0 - [M^{3+}]_{eq}}{[M^{3+}]_0} \times 100$$

که M^{3+} نشان دهنده یون های سه ظرفیتی Pr یا Nd و زیرونده های "O" و "eq" به ترتیب مربوط به غلظت فاز خوراک و باقی مانده خوراک می باشد. فاکتور جداسازی نیز بدین صورت بیان می گردد:

$$\text{معادله (۲)} \quad SF_{Nd/Pr} = \frac{D_{Nd}}{D_{Pr}}$$

که برابر نسبت ضریب توزیع Nd (D_{Nd}) به ضریب توزیع Pr (D_{Pr}) است. ضریب توزیع نیز برابر غلظت یون فلزی در فاز آلی به غلظت همان یون فلزی در فاز آبی تعریف می گردد.

17. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)

آزمایش تجربی

از مخلوط سیانکس ۲۷۲ و کروزن برای تهیه فاز آلی استفاده شد. نسبت های این دو ماده در هر آزمایش با توجه به غلظت سیانکس ۲۷۲ در آزمایش های طراحی شده با ماتریس طرح مرکب مرکزی تنظیم گردید. غلظت یون های Nd و Pr موجود در محلول شبیه سازی شده حاصل از لیچینگ آهن ربای نئودیمیم-آهن-بور با اسید هیدروکلریک، به ترتیب برابر مقدارهای ۲۰۰ و ۴۰۰ ppm در نظر گرفته شد. در واقع محلول سنتزی حاوی یون های Nd و Pr در محیط اسید هیدروکلریک، بر مبنای محلول لیچینگ حاصل از آهن ربای نئودیمیم-آهن-بور پس از جداسازی یون های Fe و B با روش رسوب دهی ساخته شده است [۲۱]. با توجه به آزمایش های اولیه انجام شده، زمان تعادل برای سیستم سیانکس ۲۷۲/کروزن برابر ۱۰ دقیقه بدست آمد، در همین راستا زمان تماس فازهای آبی و آلی در هر آزمایش ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد تا از رسیدن به تعادل اطمینان حاصل گردد. از یک همزن مکانیکی به منظور تماس فازها با نرخ ۴۰۰ rpm استفاده گردید. بعد از اتمام فرآیند استخراج، دو فاز بوسیله قیف جدا کننده از یکدیگر جداسازی شده و غلظت یون های Nd و Pr در فاز آبی (قبل و بعد از استخراج) از طریق آنالیز

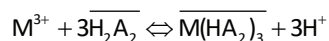
جدول ۲. متغیرها و سطح‌های مورد استفاده به منظور طراحی آزمایش با استفاده از طرح مرکب مرکزی

متغیر	نماد	سطح			واحد
		-۱	۰	۱	
غلظت سیانکس ۲۷۲	[C272]	۰/۲۳	۰/۴۰	۰/۵۷	mol/L
pH اولیه فاز آبی	pH	۲/۰	۳/۵	۵/۰	-
نسبت فاز آلی به آبی	O/A	۱	۲	۳	-

شیبمی استخراج حلالی

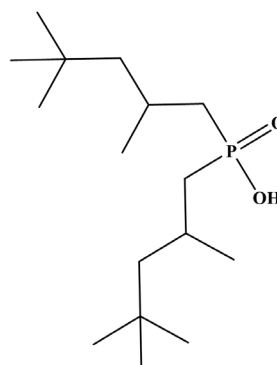
سیانکس ۲۷۲ یک استخراج کاتیونی است که واکنش استخراج یون‌های سه ظرفیتی با فرم دیمری این استخراج کننده‌ها بدین قرار است:

معادله (۴)

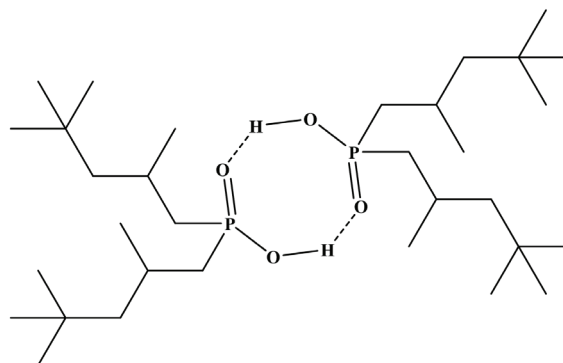


که H_2A_2 فرم دیمری اسید آلی و علامت $(-)$ نشان‌دهنده ترکیبات موجود در فاز آلی است. همان‌طور که مشخص است پیشرفت واکنش با افزایش اسیدیته فاز آبی همراه است [۱]. ساختار مولکولی مونومر و دیمر سیانکس ۲۷۲ در شکل ۱ ارائه گردیده است.

(الف)



(ب)



شکل ۱. ساختار مولکولی: (الف) مونومر سیانکس ۲۷۲ و (ب) دیمر سیانکس ۲۷۲

طراحی آزمایش

مخلوط سیانکس ۲۷۲/کروزن برای استخراج Pr و Nd از محلول لیچ آهن‌ربای نتودیمیم-آهن-بور مورد استفاده قرار گرفت. از نرم افزار Design Expert 11 برای اعمال روش سطح پاسخ بر مبنای طرح مرکب مرکزی جهت طراحی آزمایش، مدل‌سازی تجربی و بهینه‌سازی فرآیند مورد نظر استفاده گردید. شکل استاندارد مدل مرتبه دوم طرح مرکب مرکزی بدین صورت تعریف می‌گردد [۱۷]:

معادله (۳)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum_{i=1}^p \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq p} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

که P نشان‌دهنده تعداد متغیرها، x_i متغیرها و ε باقی‌مانده مربوط به آزمایش‌ها است. همچنین $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ و β_{ij} به ترتیب نشان‌دهنده ترم ثابت، ضریب پارامترهای خطی، ضریب پارامترهای درجه دوم و ضریب پارامترهای برهم‌کنش است. طراحی آزمایش با استفاده از متغیرهای غلظت سیانکس ۲۷۲، pH و O/A با توجه به سطوح موجود در جدول (۲) انجام گردید. آلفا برابر یک در نظر گرفته شد، بنابراین آزمایش‌ها در سه سطح شامل سطح بالا (+۱)، سطح میانی (۰) و سطح پایین (-۱) انجام گردید. علت عدم انتخاب سطح‌های پایین‌تر برای متغیر pH جلوگیری از مصرف بالای اسید هیدروکلریک و عدم انتخاب سطح‌های بالاتر متغیر pH جلوگیری از تشکیل رسوب Pr و Nd در حین فرآیند استخراج بوده است. علت عدم انتخاب سطح‌های بالاتر متغیرهای غلظت سیانکس ۲۷۲ و نسبت O/A نیز اختلاط مطلوب فازها در فرآیندهای پیوسته و جلوگیری از تشکیل امولسیون موقت بین فازهای در مرحله جداسازی فازهای آبی و آلی در بعد از استخراج بوده است. تشکیل این امولسیون سبب بروز مشکلات در فرآیندهای پیوسته می‌گردد.

جدول (۳) مربوط به شرایط انجام آزمایش‌ها به همراه پاسخ‌های تجربی بر مبنای طرح مرکب مرکزی است. آزمایش‌های شماره ۱ تا ۱۵ بر اساس ماتریس طرح مرکب مرکزی دارای شرایط متفاوت هستند. آزمایش‌های شماره ۱۵ تا ۲۰ نیز دارای شرایط یکسان و مربوط به نقطه مرکزی است که به منظور بررسی فقدان برازش^{۱۸} و تکرارپذیری

18. Lack-of-fit

جدول ۳. طراحی آزمایش مبنای طرح مرکب مرکزی به همراه پاسخهای تجربی و پیش‌بینی شده

شماره آزمایش	متغیرها			پاسخ‌ها	
	غلظت سیانکس ۲۷۲ (mol/L)	pH	O/A	بازدهی استخراج Nd	بازدهی استخراج Pr
۱	۰/۲۳	۲/۰	۱	۲۱/۰۴	۱۳/۱۰
۲	۰/۵۷	۲/۰	۱	۴۸/۳۰	۳۸/۰۵
۳	۰/۲۳	۵/۰	۱	۴۵/۲۰	۳۵/۲۸
۴	۰/۵۷	۵/۰	۱	۶۷/۲۱	۵۷/۶۷
۵	۰/۲۳	۲/۰	۳	۳۵/۳۶	۲۶/۶۸
۶	۰/۵۷	۲/۰	۳	۶۳/۳۸	۵۴/۰۸
۷	۰/۲۳	۵/۰	۳	۵۸/۶۰	۴۹/۹۷
۸	۰/۵۷	۵/۰	۳	۷۸/۴۲	۷۱/۶۰
۹	۰/۲۳	۳/۵	۲	۴۵/۵۶	۳۵/۴۵
۱۰	۰/۵۷	۳/۵	۲	۷۱/۷۴	۶۲/۲۳
۱۱	۰/۴۰	۲/۰	۲	۴۵/۴۱	۳۵/۶۷
۱۲	۰/۴۰	۵/۰	۲	۶۵/۴۶	۵۶/۲۳
۱۳	۰/۴۰	۳/۵	۱	۵۳/۳۵	۴۲/۶۹
۱۴	۰/۴۰	۳/۵	۳	۶۶/۱۷	۵۷/۶۳
۱۵	۰/۴۰	۳/۵	۲	۶۳/۷۳	۵۳/۷۵
۱۶	۰/۴۰	۳/۵	۲	۶۲/۸۹	۵۲/۶۵
۱۷	۰/۴۰	۳/۵	۲	۶۴/۶۵	۵۴/۶۲
۱۸	۰/۴۰	۳/۵	۲	۶۲/۴۰	۵۲/۴۶
۱۹	۰/۴۰	۳/۵	۲	۶۳/۵۵	۵۳/۵۱
۲۰	۰/۴۰	۳/۵	۲	۶۳/۴۹	۵۲/۸۹

با توجه به اینکه اختلاف R^2 -تنظیم و R^2 -پیش‌بینی کمتر از ۰/۲ است، می‌توان اظهار نمود که توافق منطقی بین‌شان وجود دارد. عملکرد پارامتر آماری مقدار p موجود در جدول (ض-۱) بدین صورت تعریف می‌گردد که مقدارهای کمتر از ۰/۰۵ آن نشان‌دهنده معنی‌داری و مقدارهای بیش‌تر از ۰/۱ آن بی‌معنی بودن ترم مورد نظر در مدل را می‌رساند. طبق این تعریف ترم‌های $[C_{272}]$ ، pH ، O/A ، $[C_{272}]$ ، pH^2 و $[C_{272}]^2$ جزو ترم‌های معنی‌دار مدل هستند. همچنین ترتیب اثرگذاری متغیرها بر بازدهی استخراج Nd با توجه به پارامتر آماری مقدار F -برابر $[C_{272}]$ $pH < O/A < [C_{272}]$ حاصل گردید. این ترتیب برای برهم‌کنش‌های میان متغیرها نیز برابر $[C_{272}]$ $pH < [C_{272}]$ $(O/A) < [C_{272}]$ بدست آمد. همان‌طور که بیان شد تنها برهم‌کنش معنی‌دار مربوط به غلظت سیانکس ۲۷۲ با pH است.

معادله (۵) به منظور پیش‌بینی بازدهی استخراج Nd با استفاده از متغیرهای مورد مطالعه ارائه گردیده است:

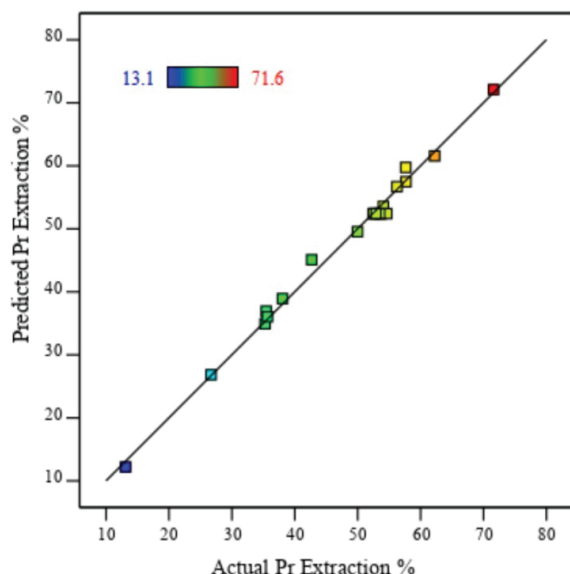
آزمایش‌ها انجام شده‌اند. از آنالیز واریانس به عنوان یک روش قابل اطمینان به منظور بررسی کیفیت یک مدل برازش شده استفاده می‌گردد. در همین راستا آنالیز واریانس مربوط به سه پاسخ مورد نظر یعنی بازدهی استخراج Nd ، بازدهی استخراج Pr و فاکتور جداسازی به ترتیب در جدول‌های (ض-۱) تا (ض-۳) در ضمیمه ارائه گردیده است.

۳. نتایج و بحث

معادله پیش‌بینی کننده بازدهی استخراج نئودیمیم (مدل ۱)

آنالیز واریانس برای پاسخ درصد استخراج Nd در جدول (ض-۱) ضمیمه ارائه گردیده است. مقادیر R^2 ، R^2 -تنظیم و R^2 -پیش‌بینی در مدل درجه دوم ارائه شده برای پاسخ بازدهی استخراج Nd به ترتیب برابر ۰/۹۹۵، ۰/۹۹۰ و ۰/۹۷۴ حاصل گردید که نشان از دقت و قابلیت پیش‌بینی بسیار بالای مدل در بازه‌های مربوط به متغیرهای مورد مطالعه است. همچنین

میزان مطابقت داده‌های تجربی با داده‌های حاصل از معادله (۶) در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. تطابق داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای پاسخ بازدهی استخراج Pr.

معادله پیش‌بینی کننده فاکتور جداسازی (مدل ۳)

آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم مربوط به پاسخ فاکتور جداسازی در جدول (ض-۳) ضمیمه ارائه گردیده است. مقادیر R^2 ، تنظیم R^2 و پیش‌بینی به ترتیب برابر ۰/۹۵۵، ۰/۹۱۵ و ۰/۸۲۴ حاصل گردید که نشان از دقت کم‌تر مدل در برازش و قابلیت پیش‌بینی داده‌های تجربی نسبت به مدل‌های پیشنهادی برای پاسخ‌های بازدهی استخراج دارد. اختلاف میان کم‌ترین (۱/۴۴) و بیش‌ترین مقدار (۱/۵۶) داده‌های تجربی برای پاسخ فاکتور جداسازی در حدود ۰/۱۲ بدست آمد که حساسیت این پاسخ را حتی در قبال خطاهای کوچک موجود نیز زیاد می‌کند و به همین دلیل مدل ارائه شده دقت کم‌تری نسبت به مدل‌های بازدهی استخراج دارد. ترم‌های معنی‌دار مدل با توجه به مقدار p -برابر $[C272]$ ، pH ، O/A و $[C272]^2$ بدست آمد. ترتیب اثرگذاری پارامترها بر پاسخ فاکتور جداسازی با توجه به مقدار F -برابر $O/A < pH < [C272]$ حاصل گردید. نکته جلب توجه این می‌باشد که این ترتیب اثرگذاری دقیقاً در جهت عکس ترتیب اثرگذاری پارامترها بر پاسخ‌های بازدهی استخراج قرار دارد. معادله (۷) به منظور پیش‌بینی فاکتور جداسازی با استفاده از متغیرهای مورد مطالعه ارائه گردیده است:

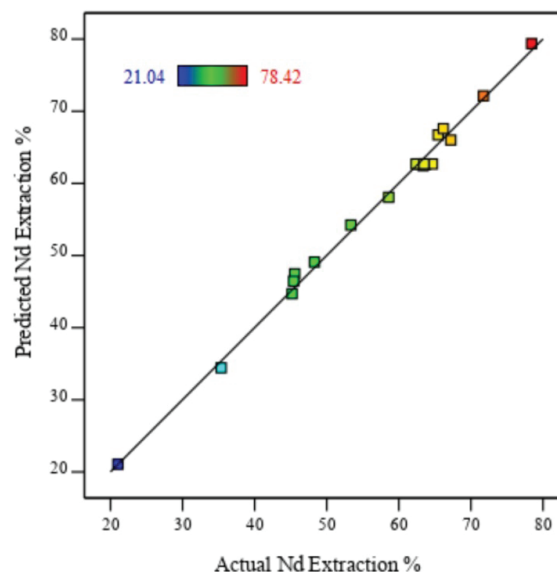
معادله (۷)

$$SF_{Nd/Pr} = +1.563 - 0.159 \times [C272] + 0.042 \times pH - 0.029 \times (O/A) + 0.024 \times [C272] \times pH - 0.009 \times pH^2$$

معادله (۵)

$$\begin{aligned} \%E_{Nd} = & -68.99 + 175.70 \times [C272] + 28.40 \times \\ & pH + 13.82 \times (O/A) - 6.59 \times [C272] \times \\ & pH - 100.13 \times [C272]^2 - 2.71 \times pH^2 - \\ & 1.78 \times (O/A)^2 \end{aligned}$$

میزان مطابقت داده‌های تجربی با داده‌های حاصل از معادله (۵) در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. تطابق داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای پاسخ بازدهی استخراج Nd.

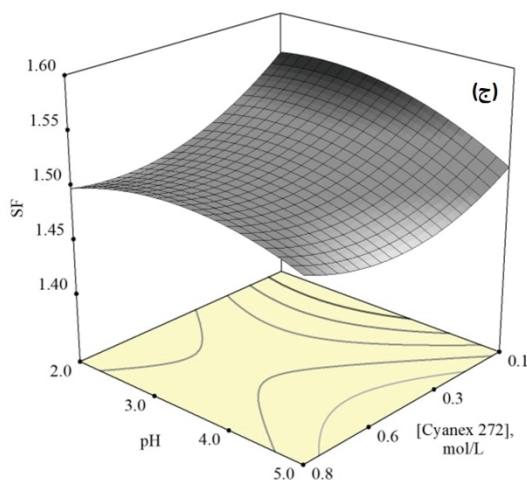
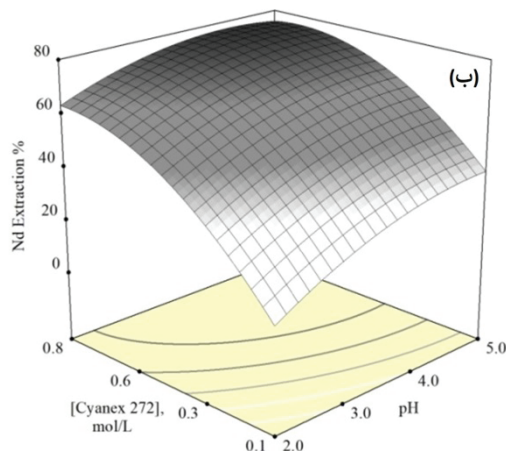
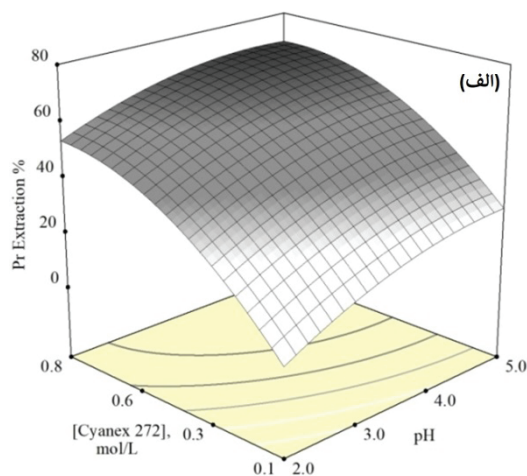
معادله پیش‌بینی کننده بازدهی استخراج پرازئودیمیم (مدل ۲)

آنالیز واریانس برای پاسخ بازدهی استخراج Pr در جدول (ض-۲) ضمیمه ارائه گردیده است که مقدار R^2 آن برابر ۰/۹۹۵ بدست آمد. همچنین مقادیر تنظیم R^2 و پیش‌بینی نیز در مدل درجه دوم ارائه شده به ترتیب ۰/۹۹۰ و ۰/۹۷۱ حاصل گردید که در تطابق منطقی با هم قرار دارند. پارامترهای معنی‌دار مدل ارائه شده با توجه به مقدار p -برابر $[C272]$ ، pH ، O/A ، $[C272]^2$ و pH^2 حاصل گردید. ترتیب اثرگذاری متغیرها و برهم‌کنش‌های میان آن‌ها بر بازدهی استخراج Pr (با توجه به مقدار F) دقیقاً مشابه ترتیب بیان شده برای بازدهی استخراج Nd حاصل گردید. معادله (۶) به منظور پیش‌بینی بازدهی استخراج Pr با استفاده از متغیرهای مورد مطالعه ارائه گردیده است:

معادله (۶)

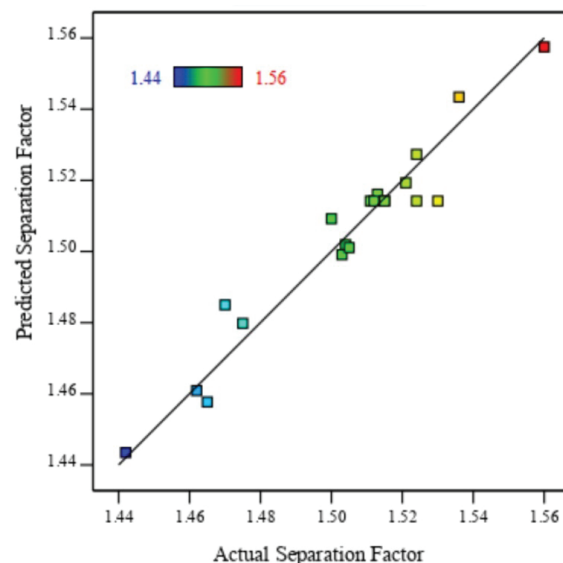
$$\begin{aligned} \%E_{Pr} = & -71.47 + 174.36 \times [C272] + 27.35 \times pH + 7.32 \times \\ & (O/A) - 4.08 \times [C272] \times pH - 109.54 \times [C272]^2 - \\ & 2.69 \times pH^2 \end{aligned}$$

شکل ۶-ج مربوط به پاسخ فاکتور جداسازی است. همان‌طور که مشخص است افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ سبب کاهش فاکتور جداسازی می‌گردد که دقیقاً برعکس نحوه اثرگذاری این متغیر بر بازدهی استخراج می‌باشد. همچنین اثر pH بر فاکتور جداسازی به صورت یک منحنی با یک نقطه بیشینه ظاهر شده است.



شکل ۵. اثر برهم‌کنش غلظت سیانکس ۲۷۲ و pH بر (الف) بازدهی استخراج Pr، (ب) بازدهی استخراج Nd و (ج) فاکتور جداسازی: $O/A = 2$

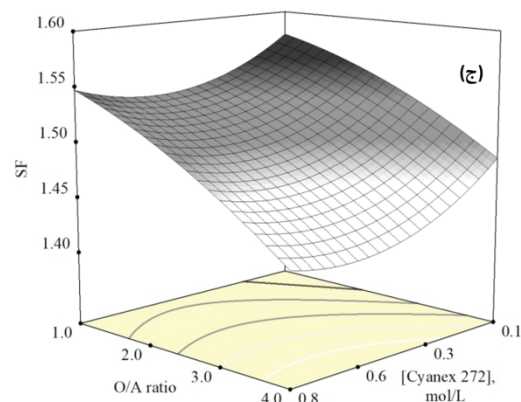
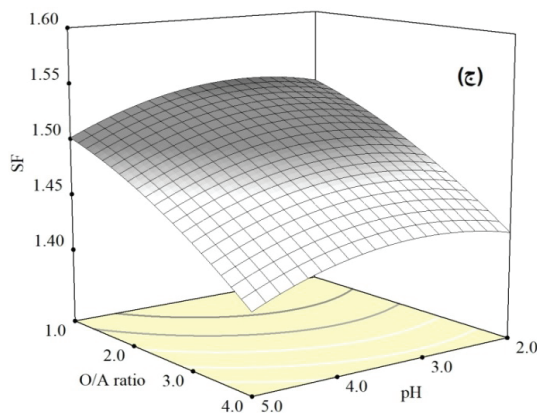
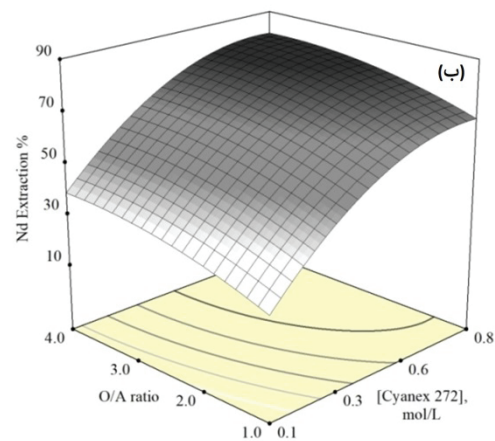
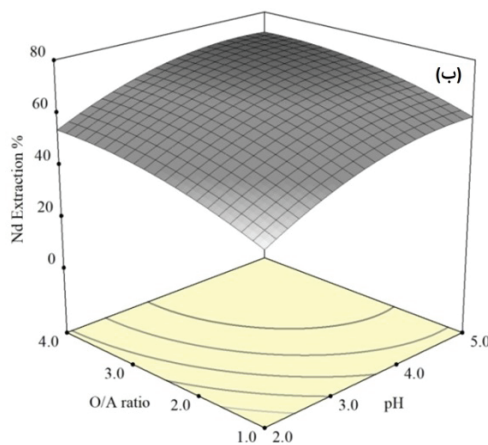
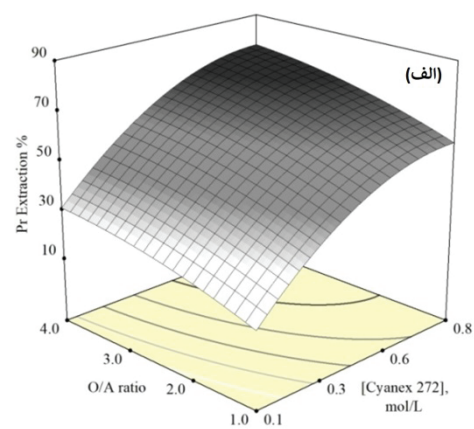
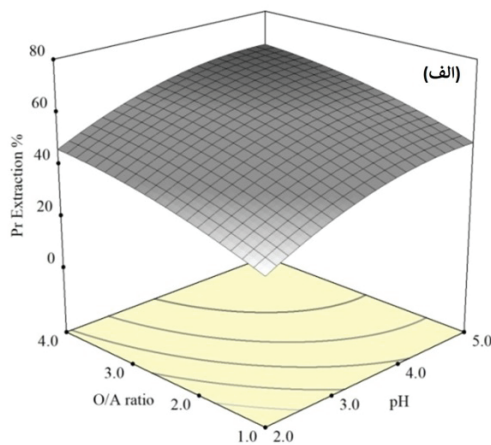
میزان مطابقت داده‌های تجربی با داده‌های حاصل از معادله (۷) در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. تطابق داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای پاسخ فاکتور جداسازی.

اثر برهم‌کنش غلظت سیانکس ۲۷۲ و pH بر بازدهی استخراج و فاکتور جداسازی

شکل ۶ اثر برهم‌کنشی غلظت سیانکس ۲۷۲ و pH بر پاسخ‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. پارامتر ثابت نسبت O/A در سطح میانی در نظر گرفته شد. شکل ۶-الف و ۶-ب به ترتیب مربوط به پاسخ‌های درصد استخراج Pr و Nd است. بازدهی بیش‌تر استخراج Nd نسبت به Pr در تمامی شرایط عملیاتی کاملاً مشخص است. چراکه سیانکس ۲۷۲ یک استخراج‌کننده کاتیونی است که نسبت به یون فلزی با عدد اتمی بیش‌تر (در اینجا Nd) تمایل بیش‌تری دارد [۱]. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، هم متغیر غلظت سیانکس ۲۷۲ و هم pH با بازدهی استخراج Pr و Nd رابطه مستقیم دارد، بدین معنی که افزایش هر یک از این متغیرها سبب افزایش بازدهی استخراج می‌گردد. افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ سبب افزایش تعداد مولکول‌های سیانکس ۲۷۲ شرکت‌کننده در واکنش استخراج و در نتیجه بارگیری بیش‌تر یون‌های Pr و Nd و افزایش بازدهی استخراج می‌گردد. همچنین بر طبق معادله (۴) واکنش استخراج Pr و Nd با سیانکس ۲۷۲ همراه با آزادسازی یون‌های هیدروژن در محلول آبی همراه است. به همین دلیل افزایش pH باعث کاهش یون‌های هیدروژن در محلول آبی و پیشروی واکنش استخراج به سمت راست می‌گردد که در نتیجه با بهبود بازدهی استخراج همراه است. با توجه به برهم‌کنش موثر میان این دو متغیر نیز مشاهده می‌گردد که از سطح پایین تا سطح بالای غلظت سیانکس ۲۷۲، از شدت اثر متغیر pH بر بازدهی استخراج Pr و Nd کاسته می‌شود.



شکل ۷. اثر برهم‌کنش pH و نسبت O/A بر (الف) بازدهی استخراج Pr، (ب) بازدهی استخراج Nd و (ج) فاکتور جداسازی: $[C_{272}] = 0.40 \text{ mol/L}$

شکل ۸. اثر برهم‌کنش غلظت سیانکس ۲۷۲ و نسبت O/A بر (الف) بازدهی استخراج Pr، (ب) بازدهی استخراج Nd و (ج) فاکتور جداسازی: $Ph = 3/5$

که نوع عملکرد این متغیرها متفاوت از یکدیگر می‌باشد. چرا که متغیر غلظت سیانکس ۲۷۲ بر برهم‌کنش میان مولکول‌های استخراج‌کننده و رقیق‌کننده نیز موثر است. شکل ۶-ج مربوط به پاسخ فاکتور جداسازی است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد افزایش نسبت O/A سبب کاهش فاکتور جداسازی می‌گردد که در جهت عکس اثر این متغیر بر بازدهی استخراج است. هم‌چنین برهم‌کنش موثری میان غلظت سیانکس ۲۷۲ و نسبت O/A مشاهده نگردید.

اثر برهم‌کنش غلظت سیانکس ۲۷۲ و نسبت O/A بر بازدهی استخراج و فاکتور جداسازی

شکل ۷ اثر برهم‌کنشی غلظت سیانکس ۲۷۲ و نسبت O/A بر پاسخ‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. پارامتر ثابت pH در سطح میانی در نظر گرفته شد. متغیر نسبت O/A به مانند متغیر غلظت سیانکس ۲۷۲ مرتبط با تعداد مولکول‌های سیانکس ۲۷۲ شرکت‌کننده در واکنش استخراج است. در نتیجه دارای رابطه مستقیم بر بازدهی استخراج می‌باشد. البته لازم به ذکر است

جدول ۴. شرایط بهینه‌سازی به همراه مقادیر بهینه شده متغیرها و پاسخ‌ها

ترم	هدف	حد پایین	حد بالا	اهمیت	شرایط بهینه
غلظت سیانکس ۲۷۲ (مول بر لیتر)	در محدوده	۰/۱	۰/۸	-	۰/۸
pH فاز آبی	در محدوده	۲/۰	۵/۰	-	۳/۹
نسبت فاز آلی به آبی	در محدوده	۱/۰	۴/۰	-	۱/۳
بازدهی استخراج Nd (%)	بیشینه	-	-	۵	۷۱/۷
بازدهی استخراج Pr (%)	در محدوده	-	-	-	۶۲/۵
فاکتور جداسازی	بیشینه	-	-	۳	۱/۵۴
مطلوبیت	-	-	-	-	۰/۸۶

آمده در فاکتور جداسازی در اثر تغییر پارامترهای مورد مطالعه را می‌توان ناشی از تغییر شرایط مولکول‌های سیانکس ۲۷۲ و در نتیجه تغییر در گزینش‌پذیری آن دانست.

بهینه‌سازی

همان‌طور که نشان داده شد، استخراج‌کننده سیانکس ۲۷۲ نسبت به Nd گزینش‌پذیرتر و دارای ضریب توزیع بیش‌تری می‌باشد. با توجه به این مهم، به منظور دستیابی به بیش‌ترین گزینش‌پذیری عملیاتی سیستم استخراجی مورد مطالعه، بهینه‌سازی عددی در روش سطح پاسخ با هدف خروجی حداکثری پاسخ‌های درصد استخراج Nd و فاکتور جداسازی انجام گردید. از روش تابع مطلوبیت^{۱۹} برای انجام این بهینه‌سازی چند پاسخ‌ه بکارگیری شد. شرایط و نتایج حاصل از بهینه‌سازی در جدول (۴) آورده شده است. مقدار مطلوبیت برابر ۰/۸۶ بدست آمد که با توجه به تعریف کیفی هرینگتون^{۲۰} قابل قبول و خوب است [۱۷]. مقادیر بهینه‌شده برای بازدهی استخراج Nd و Pr به ترتیب برابر ۷۱/۷٪ و ۶۲/۵٪ و فاکتور جداسازی نیز برابر ۱/۵۴ بدست آمد. این پاسخ‌ها در مقدارهای غلظت سیانکس ۲۷۲ برابر با ۰/۸۰ مول بر لیتر، pH برابر با ۳/۹ و نسبت O/A برابر ۱/۳ حاصل گردید. به منظور بررسی درستی پاسخ‌های بدست آمده در شرایط بهینه، یک آزمایش تجربی در این شرایط انجام گردید. مقدارهای درصد استخراج Pr و Nd به ترتیب برابر ۷۲/۶٪ و ۶۳/۷٪ حاصل گردید و فاکتور جداسازی نیز برابر ۱/۵۳ بدست آمد. مقایسه نتایج حاصل از آزمایش تجربی با نتایج حاصل از مدل‌سازی تجربی به روش سطح پاسخ همچنان

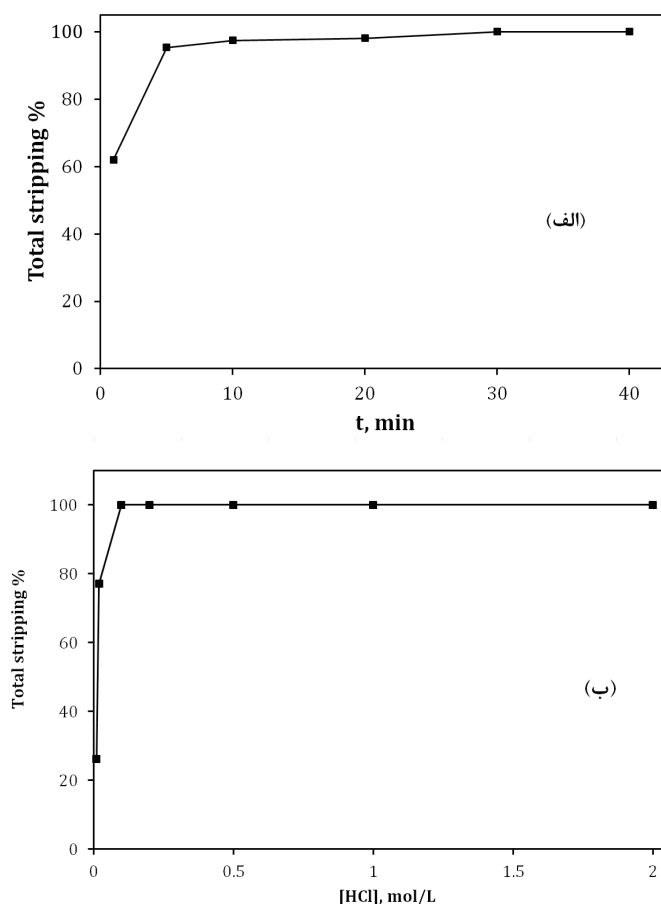
اثر برهم‌کنش میان pH و نسبت O/A بر بازدهی استخراج و فاکتور جداسازی

شکل ۷ اثر برهم‌کنشی pH و نسبت O/A بر پاسخ‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. پارامتر ثابت غلظت سیانکس ۲۷۲ در سطح میانی در نظر گرفته شد. برهم‌کنش موثری بین این دو متغیر مشاهده نمی‌گردد و هم‌چنین اثرگذاری کم‌تری بر بازدهی استخراج نسبت به متغیر غلظت سیانکس ۲۷۲ دارند. علت این امر می‌تواند ناشی از ماهیت فرآیند مورد مطالعه و هم‌چنین بازه‌های مورد بررسی متغیرها در پژوهش حاضر باشد. لازم به ذکر است که به طور کلی در زمینه استخراج عناصر نادر خاکی، استفاده از استخراج‌کننده سیانکس ۲۷۲ با کاهش بازدهی استخراج و افزایش گزینش‌پذیری همراه است [۷، ۱۳]. علت بازدهی پایین استخراجی سیانکس ۲۷۲ ناشی از ثابت تفکیک اسیدی بالای این ماده ($pK_a = 6/37$) می‌باشد [۲۷]، ولی همان‌طور که مشخص است، عملکرد سیستم مورد مطالعه برای استخراج عناصر Pr و Nd در غلظت‌های بکار رفته کاملاً مطلوب ارزیابی می‌گردد.

شکل ۶-ج مربوط به پاسخ فاکتور جداسازی است که فاقد برهم‌کنش موثر می‌باشند. لازم به ذکر است که فاکتور جداسازی به طور عمده به دو عامل وابسته است. عامل اول نسبت ثابت‌های تعادل دو یون فلزی در واکنش استخراج است که نشان‌دهنده گزینش‌پذیری استخراج‌کننده می‌باشد. عامل دوم نیز مربوط به ثابت‌های پایداری در فاز آبی است که وابسته به نسبت کسری تعداد یون‌های آزاد Pr و Nd به غلظت کل هر یک از این دو یون فلزی است. در یک محلول کلریدی، عامل دوم تقریباً برابر مقدار واحد است و بنابراین فاکتور جداسازی به طور عمده وابسته به گزینش‌پذیری استخراج‌کننده می‌باشد [۲۸]. بنابراین علت تغییرات بوجود

19. Desirability function

20. Harrington



شکل ۸. اثر الف) زمان تماس و ب) غلظت اسید هیدروکلریک بر درصد دفع کل.

گردید. زمان تماس فاز آلی بارگیری شده با فاز آبی دفع به منظور اطمینان از حصول به تعادل برابر ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشخص است، با افزایش غلظت HCl، بازدهی دفع افزایش می‌یابد، به طوری که حتی در غلظت ۰/۱ mol/L بازایی کامل فاز آلی حاصل می‌گردد. به طور خلاصه می‌توان بیان نمود که سیستم استخراجی مورد مطالعه خصوصیات مطلوبی برای بازیابی مجدد فاز آلی را دارا می‌باشد.

۴. نتیجه‌گیری

استخراج Pr و Nd از محلول لیج شبیه‌سازی شده آهن‌ربای نتودیمیم-آهن-بور بوسیله سیانکس ۲۷۲/کروزن با استفاده از روش سطح پاسخ مدل‌سازی و بهینه‌سازی گردید که از طرح مرکب مرکزی به منظور طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. ترتیب میزان اثرگذاری متغیرها بر بازدهی استخراج برابر غلظت سیانکس ۲۷۲ < pH < O/A بدست آمد و این در حالی است که ترتیب اثرگذاری متغیرها بر فاکتور جداسازی کاملاً در جهت عکس این روال حاصل گردید. در بازه‌های مورد مطالعه، افزایش هر سه متغیر سبب افزایش بازدهی استخراج گردید. افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲ و O/A سبب کاهش فاکتور جداسازی

نشان از دقت و قابلیت پیش‌بینی مناسب معادلات پیشنهادی (معادلات ۶، ۷ و ۸) داشته است.

بررسی دفع فاز آلی بارگیری شده

فرآیند دفع یون‌های Pr و Nd بارگیری شده با هدف بازیابی مجدد فاز آلی مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا آزمایش‌های دفع با محلول آبی اسید هیدروکلریک (HCl) در بعد از استخراج به منظور دستیابی به زمان تعادلی تماس و غلظت مناسب HCl انجام پذیرفت. فاز آلی بارگیری شده در آزمایش‌های مربوط به نقطه مرکزی طراحی آزمایش (جدول ۲ مشاهده گردد) برای این منظور استفاده گردید. نسبت فاز آلی به آبی در تمامی آزمایش‌های دفع ۱:۱ در نظر گرفته شد. شکل (۸-الف) اثر زمان تماس بر بازدهی دفع کل را نشان می‌دهد که در زمان‌های تماس ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه انجام پذیرفت. غلظت HCl برابر ۱ mol/L در محلول آبی دفع تنظیم گردید. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، افزایش زمان تماس سبب افزایش بازدهی دفع می‌گردد و در زمان تماس ۵ دقیقه به تعادل می‌رسد. شکل (۸-ب) اثر غلظت HCl بر بازدهی دفع کل را نشان می‌دهد که در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۲، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ انجام

همچنین زمان تماس و غلظت مناسب اسید هیدروکلریک به منظور دفع Pr و Nd بارگیری شده در فاز آلی به ترتیب برابر ۵ دقیقه و ۰/۱ mol/L حاصل گردید. سیستم مورد مطالعه عملکرد مناسبی را هم در فرآیند استخراج و هم در فرآیند دفع Pr و Nd در شرایط مورد بررسی نشان داد و استفاده از آن برای فرآیندهای صنعتی استخراج یون‌های فلزی در غلظت‌های پایین پیشنهاد می‌گردد.

شد و اثر pH بر فاکتور جداسازی نیز صورت یک منحنی با یک نقطه بیشینه ظاهر گردید. نتایج حاصل از بهینه‌سازی با هدف دستیابی به بیش‌ترین گزیش‌پذیری عملیاتی سیستم مورد مطالعه، برای بازدهی استخراج Nd و Pr به ترتیب برابر ۷۱/۷٪ و ۶۲/۵٪ و برای فاکتور جداسازی نیز برابر ۱/۵۴ حاصل گردید. این پاسخ‌ها در شرایط عملیاتی غلظت سیانکس ۲۷۲ برابر با ۰/۸۰ مول بر لیتر، pH برابر با ۳/۹ و O/A برابر ۱/۳ بدست آمد.

References

- [1] Xie F, Zhang TA, Dreisinger D, Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner Eng.* 2014;56:10-28.
- [2] Naumov A. Review of the world market of rare-earth metals. *Russ J Non-Ferr Met.* 2008;49(1):14-22.
- [3] 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.* 2020;74(12):4193-201.
- [4] Zhang J, Zhao B, Schreiner B. Separation hydrometallurgy of rare earth elements. Berlin: Springer; 2016.
- [5] Saneie M, Aboutalebi M, Moghaddam J. Investigation on the Zn separation behavior from aqueous solution containing Mg from a leaching solution of zinc filter cake by Solvent Extraction. *Metall Eng.* 2019;22(2):96-103.
- [6] Khanmohammadi S, Ojaghi-Ilkhchi M, Farrokhi-Rad M. An Overview on the Recycling of Lithium-Ion Batteries via Hydrometallurgical Method. *Metall Eng.* 2016;19(4):260-72.
- [7] Banda R, Jeon HS, Lee MS. Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272. *Hydrometallurgy.* 2012;121:74-80.
- [8] Liu Y, Jeon HS, Lee MS. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions using ternary extractant system of Cyanex 272, Alamine 336 and TBP. *J Ind Eng Chem.* 2015;31:74-9.
- [9] Padhan E, Sarangi K. Recovery of Nd and Pr from NdFeB magnet leachates with bi-functional ionic liquids based on Aliquat 336 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy.* 2017;167:134-40.
- [10] Kumari A, Sahu KK, Sahu SK. Solvent Extraction and Separation of Nd, Pr and Dy from Leach Liquor of Waste NdFeB Magnet Using the Nitrate Form of Mextral® 336At in the Presence of Aquo-Complexing Agent EDTA. *Metals.* 2019;9(2):269.
- [11] Safarzadeh MS, Agarwal V, Hayes L. New insights into the separation of Nd from Pr in hydrochloric and sulfuric acid solutions. *Polyhedron.* 2018;153:82-7.
- [12] Banda R, Jeon H, Lee M. Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. *Sep Purif Technol.* 2012;98:481-7.
- [13] Liu Y, Jeon HS, Lee MS. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants. *Hydrometallurgy.* 2014;150:61-7.
- [14] Quinn JE, Soldenhoff KH, Stevens GW, Lengkeek NA. Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures. *Hydrometallurgy.* 2015;157:298-305.
- [15] Matsuyama H, Azis A, Fujita M, Teramoto M. Analysis of extraction rate and selectivity of Pr/Nd separation by solvent extraction in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid in aqueous phase. *J Chem Eng Japan.* 1995;28(6):830-6.
- [16] Banda RJ, Jeon HS, Lee MS. Extraction behavior of REEs (La, Pr, and Nd) in the presence of EDTA from chloride solutions. *Korean J Met Mater.* 2013;51(6):421-7.
- [17] Bezerra MA, Ferreira SLC, Novaes CG, dos Santos AMP, Valasques GS, da Mata Cerqueira UMF, et al. Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry-A review. *Talanta.* 2019;194:941-59.
- [18] Saeidi M, Ghaemi A, Tahvildari K, Derakhshi P. Exploiting response surface methodology (RSM) as a novel approach for the optimization of carbon dioxide adsorption by dry sodium hydroxide. *J Chin Chem Soc.* 2018;65(12):1465-75.
- [19] Lundstedt T, Seifert E, Abramo L, Thelin B, Nyström Å, Petersen J, et al. Experimental design and optimization. *Chemom Intell Lab Syst.* 1998;42(1-2):3-40.
- [20] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 2008;76(5):965-77.
- [21] Gorzin H, Ghaemi A, Hemmati A, Maleki A. Equilibrium and kinetics of praseodymium and neodymium extraction from NdFeB magnet-leaching solutions with [R4N+][NO3-] using single drop column. *J Mol Liq.* 2020;318:114376.
- [22] Kumar A, Thakur A, Panesar PS. A comparative study on experimental and response surface optimization of lactic acid synergistic extraction using green emulsion liquid membrane. *Sep Purif Technol.* 2019;211:54-62.
- [23] Kashi E, Habibpour Z, Maleki A, Gorzin H. Effective parameters interaction study for cerium extraction from sulfuric media using Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Chem Chem Technol.* 2017;11:144-51.
- [24] Molaei A, Kökkılıç O, Waters KE. Selective removal of copper and nickel ions from synthetic process water using pre-dispersed solvent extraction. *Can J Chem Eng.* 2019;97(1):247-55.
- [25] Abbasi A, Rahbar-Kelishami A, Ghasemi MJ. Development of a microfluidic-chip system based on parallel flow for intensified Gd (III) extraction from nitrate media using cationic extractant. *J Rare Earth.* 2018;36(11):1198-204.
- [26] Hemmati A, Ghaemi A, Asadollahzadeh M. RSM and ANN modeling of hold up, slip, and characteristic velocities in standard systems using pulsed disc-and-doughnut contactor column. *Sep Sci Technol.* 2020:1-16.
- [27] Ayanda OS, Adekola FA, Baba AA, Ximba BJ, Fatoki OS. Application of Cyanex® extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction. *Int J Phys Sci.* 2013;8(3):89-97.
- [28] Goto T, Smutz M. Separation factors for solvent extraction processes: The system of 1 M di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid (in amso 125-82)-Pr-Nd salts as an example. *J Inorg Nucl Chem.* 1965;27(6):1369-79.

ضمیمه

جدول ض-۱. آنالیز واریانس برای پاسخ بازدهی استخراج Nd

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار-F	مقدار-p
مدل	۳۴۶۷/۳۵	۹	۳۸۵/۲۶	۲۱۷/۴۸	< ۰/۰۰۰۱
C[۲۷۲]	۱۵۲۰/۰۴	۱	۱۵۲۰/۰۴	۸۵۸/۰۵	< ۰/۰۰۰۱
pH	۱۰۲۸/۲۰	۱	۱۰۲۸/۲۰	۵۸۰/۴۱	< ۰/۰۰۰۱
O/A	۴۴۶/۶۲	۱	۴۴۶/۶۲	۲۵۲/۱۲	< ۰/۰۰۰۱
C[۲۷۲]:pH	۲۲/۶۱	۱	۲۲/۶۱	۱۲/۷۶	۰/۰۰۵۱
C[۲۷۲]:(O/A)	۰/۲۵۵۶	۱	۰/۲۵۵۶	۰/۱۴۴۳	۰/۷۱۲۰
O/A):pH)	۲/۸۷	۱	۲/۸۷	۱/۶۲	۰/۲۳۲۰
C[۲۷۲] ^۲	۲۳/۰۳	۱	۲۳/۰۳	۱۳/۰۰	۰/۰۰۴۸
pH ^۲	۱۰۲/۶۲	۱	۱۰۲/۶۲	۵۷/۹۳	< ۰/۰۰۰۱
(O/A) ^۲	۸/۷۵	۱	۸/۷۵	۴/۹۴	۰/۰۵۰۵
باقی مانده	۱۷/۷۱	۱۰	۱/۷۷	-	-
فقدان برازش	۱۴/۷۷	۵	۲/۹۵	۵/۰۱	۰/۰۵۰۷
خطای خالص	۲/۹۵	۵	۰/۵۸۹۲	-	-
کل	۳۴۸۵/۰۶	۱۹	-	-	-

انحراف معیار = ۱/۳۳

متوسط = ۵۷/۳۰

ضریب تغییر = ۲/۳۲

$R^2 = ۰/۹۹۴۹$

R^2 -تنظیم = ۰/۹۹۰۳

R^2 -پیش‌بینی = ۰/۹۷۳۵

جدول ض-۲. آنالیز واریانس برای پاسخ بازدهی استخراج Pr

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار-F	مقدار-p
مدل	۳۴۷۸/۹۷	۹	۳۸۶/۵۵	۲۱۰/۶۹	< ۰/۰۰۰۱
C[۲۷۲]	۱۵۱۶/۵۹	۱	۱۵۱۶/۵۹	۸۲۶/۶۲	< ۰/۰۰۰۱
pH	۱۰۶۴/۴۰	۱	۱۰۶۴/۴۰	۵۸۰/۱۵	< ۰/۰۰۰۱
O/A	۵۳۵/۳۸	۱	۵۳۵/۳۸	۲۹۱/۸۱	< ۰/۰۰۰۱
C[۲۷۲]:pH	۸/۶۷	۱	۸/۶۷	۴/۷۳	۰/۰۵۴۸
C[۲۷۲]:(O/A)	۰/۳۵۷۰	۱	۰/۳۵۷۰	۰/۱۹۴۶	۰/۶۶۸۵
O/A):pH)	۰/۱۲۲۵	۱	۰/۱۲۲۵	۰/۰۶۶۸	۰/۸۰۱۳
C[۲۷۲] ^۲	۱۹/۴۹	۱	۱۹/۴۹	۱۰/۶۲	۰/۰۰۸۶
pH ^۲	۸۴/۷۸	۱	۸۴/۷۸	۴۶/۲۱	< ۰/۰۰۰۱
(O/A) ^۲	۴/۹۵	۱	۴/۹۵	۲/۷۰	۰/۱۳۱۳
باقی مانده	۱۸/۳۵	۱۰	۱/۸۳	-	-
فقدان برازش	۱۵/۰۶	۵	۳/۰۱	۴/۵۹	۰/۰۶۰۰
خطای خالص	۳/۲۸	۵	۰/۶۵۶۸	-	-
کل	۳۴۹۷/۳۱	۱۹	-	-	-

انحراف معیار = ۱/۳۵

متوسط = ۴۷/۸۱

ضریب تغییر = ۲/۸۳

$R^2 = ۰/۹۹۴۸$

R^2 -تنظیم = ۰/۹۹۰۰

R^2 -پیش‌بینی = ۰/۹۷۰۷

جدول ض-۳. آنالیز واریانس برای پاسخ فاکتور جداسازی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار-F	مقدار-p
مدل	۰/۰۱۴۸	۹	۰/۰۰۱۶	۲۳/۵۸	< ۰/۰۰۰۱
C[۲۷۲]	۰/۰۰۱۷	۱	۰/۰۰۱۷	۲۴/۶۰	۰/۰۰۰۶
pH	۰/۰۰۲۲	۱	۰/۰۰۲۲	۳۰/۹۸	۰/۰۰۰۲
O/A	۰/۰۰۸۵	۱	۰/۰۰۸۵	۱۲۲/۲۳	< ۰/۰۰۰۱
C[۲۷۲]:pH	۰/۰۰۰۳	۱	۰/۰۰۰۳	۴/۱۳	۰/۰۶۹۶
C[۲۷۲]:(O/A)	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	۰/۴۵۸۷	۰/۵۱۳۶
O/A):pH)	۴/۷۵-۶	۱	۴/۷۵-۶	۰/۰۶۴۵	۰/۸۰۴۷
C[۲۷۲] ^۲	۰/۰۰۰۱	۱	۰/۰۰۰۱	۱/۶۴	۰/۲۲۸۹
pH ^۲	۰/۰۰۱۲	۱	۰/۰۰۱۲	۱۶/۶۴	۰/۰۰۲۲
(O/A) ^۲	۰/۰۰۰۱	۱	۰/۰۰۰۱	۱/۰۰	۰/۳۴۰۱
باقی مانده	۰/۰۰۰۷	۱۰	۰/۰۰۰۱	-	-
فقدان برازش	۰/۰۰۰۴	۵	۰/۰۰۰۱	۱/۴۷	۰/۳۴۲۳
خطای خالص	۰/۰۰۰۳	۵	۰/۰۰۰۱	-	-
کل	۰/۰۱۵۵	۱۹	-	-	-

انحراف معیار = ۰/۰۰۸۴

متوسط = ۱/۵۰

ضریب تغییر = ۰/۵۵۵۲

$R^2 = ۰/۹۵۵۰$

R^2 -تنظیم = ۰/۹۱۴۵

R^2 -پیش بینی = ۰/۸۲۳۹