

مقاله پژوهشی

## استخراج حلالی روبیدیم از محلول فروشویی کانسنگ‌های ایران مرکزی با استفاده از لیگاندهای درشت حلقه‌ای کرون اتر

سعید علمدار میلانی<sup>۱</sup>، نیما امیدواری<sup>۲</sup>، فاضل ضحاک‌فر<sup>۳\*</sup>

۱. دانشیار پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران- ایران
۲. کارشناسی ارشد دانشکده‌ی مهندسی معدن، دانشگاه یزد، یزد- ایران
۳. استادیار پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران- ایران

دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۲۵ - پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۶

### چکیده

استخراج حلالی (SX) روبیدیم (Rb) از محلول فروشویی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی توسط لیگاندهای درشت حلقه‌ای کرون اتر مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تعدادی کرون اتر به عنوان استخراج‌کننده استفاده شد. روبیدیم به‌طور کمی از محیط پیکرات توسط دی‌سیکلوهگزانو-۱۸-کرون-۶ (DC18-C-6) در کلروفرم استخراج و با استفاده از طیف‌بینی نشری شعله‌ای تعیین مقدار شد. در این جا، عوامل مؤثر بر استخراج حلالی روبیدیم از محلول‌های مصنوعی روبیدیم (حاوی  $100 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم) در محیط سولفوریک اسید شناسایی شدند.  $0.01 \text{ M}$  DC18-C-6 در کلروفرم،  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  پیکریک اسید در فاز آبی، نسبت فاز آبی - به - آبی ۱:۱،  $\text{pH } 5.5$  و زمان اختلاط ۱۵ دقیقه مقادیر بهینه برای عوامل مؤثر هستند. رسوب‌گیری با سدیم هیدروکسید برای حذف/کاهش ناخالصی‌هایی از جمله آهن، منیزیم، آلومینیم از محلول فروشویی انجام شد. استخراج کامل روبیدیم از محلول‌های آبی و استخراج تقریباً کامل (۸۱٪) روبیدیم از محلول زیرصافی متناظر با محلول فروشویی، حاوی  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  پیکریک اسید با استفاده از  $0.01 \text{ M}$  DC18-C-6 در کلروفرم انجام شد. بازیابی کامل Rb از فاز آبی باردار، به ترتیب با  $4 \text{ mol L}^{-1}$  و  $5 \text{ mol L}^{-1}$  هیدروکلریک و نیتریک اسید، با نسبت فاز آبی - به - آبی ۱:۱ به انجام رسید.

### کلمات کلیدی

روبیدیم، محلول فروشویی، سنگ‌های متاسوماتیک، ایران مرکزی، استخراج با حلال، دی سی-۱۸ کرون اتر -۶.

## ۱- مقدمه

روبییدیم، یک عنصر نرم، نقره‌ای - سفید از گروه فلزات قلیایی است؛ به‌طور گسترده در شیشه‌های نوری، مولدهای ترموالکتریک، ساعت‌های اتمی، فوتوسل‌ها، سرمایه‌ها با لیزر<sup>۱</sup>، پزشکی، دارو و به‌عنوان «فلز عصر فضا»<sup>۲</sup> به‌طور گسترده در دفاع ملی، مهندسی ژنتیک، علوم زیست‌محیطی و سایر زمینه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۳]. روبییدیم شانزدهمین عنصر فلزی فراوان در پوسته‌ی زمین است، تقریباً به اندازه‌ی روی و غالب‌تر از فلزات معمول مانند مس، سرب، و عناصر اصلی گروه سزیم و لیتیم. آب دریا حاوی  $125,0 \mu\text{g L}^{-1}$  روبییدیم و (به‌طور متوسط)  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  سزیم است [۴]. همچنین برخی از کانی‌های پتاسیم و کلریدها این عنصر را در مقادیر به‌لحاظ تجاری قابل ملاحظه، دربر دارند [۵]. علاوه بر این، در طی تبلور ماگما و تشکیل کانی پگماتیت، روبییدیم با آنالوگ سنگینش سزیم در فاز مایع متمرکز شده و در نهایت متبلور می‌شود. بنابراین، این کانی حاوی مقادیر قابل‌قبولی سزیم به شکل پولوسیت<sup>۳</sup>  $[(\text{Cs}, \text{Na})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_2\text{O}]$  و لیتیم به شکل لپیدولیت<sup>۴</sup>  $[\text{KRBLi}(\text{FOH})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7]$  است، و روبییدیم به‌عنوان محصول فرعی فراوری آن‌ها تولید می‌شود [۶]. علاوه بر این دو کانی، روبییدیم در لوسیت<sup>۵</sup>  $[\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2]$ ، کارنالیت<sup>۶</sup>  $[\text{KMgCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ ، و زینوالدیت<sup>۷</sup>  $[\text{K}(\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{11}\text{F}_2]$  به شکل اکسید تا ۱٪ یافت می‌شود [۷]. بنابراین، روبییدیم به‌طور طبیعی کانی‌های خاص خود را تشکیل نمی‌دهد و عمدتاً به‌عنوان محصول جانبی در فراوری لیتیم، پتاسیم و سزیم کانی‌های لپیدولیت و زینوالدیت تولید می‌شود [۸، ۹].

محلول فروشویی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی محتوی عناصر زیادی از جمله عناصر با ارزش خاکی نادر، اورانیم، زیرکنیم، هافنیم، روبییدیم و ... است. فرایند فروشویی با استفاده از اسید انجام گرفته و مقدار روبییدیم در محلول‌های فروشویی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی از ۱۵ تا  $120 \text{ mgL}^{-1}$  تغییر می‌کند [۱۰، ۱۱]. جداسازی و خالص‌سازی روبییدیم به دلیل خواص مشابه با سایر فلزات قلیایی که به اتفاق آن‌ها یافت می‌شود، چالش برانگیز است.

کشف کرون اترها<sup>۸</sup> (اترهای تاجی شکل) استخراج فلزات قلیایی با سازوکار استخراج به اصطلاح میهمان - میزبان<sup>۹</sup> را تسهیل نمود. این ترکیبات، پلی‌اترهای حلقه‌ای بزرگ هستند که کاتیون مورد نظر به‌عنوان مهمان در داخل حلقه‌ی آن‌ها (حلقه‌ی میزبان) وارد می‌شود (شکل ۱). تشکیل کمپلکس‌ها با کاتیون‌ها از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی یون- دو قطبی بین کاتیون و اتم اکسیژن الکترون‌دهنده با بار منفی صورت می‌گیرد. سپس، کمپلکس کاتیون- کرون اتر با یک آنیون (که از نظر الکتریکی خنثی است) وارد فاز آلی می‌شود [۱۶-۱۸]. تاکنون دو استخراج‌کننده‌ی معروف (کرون اترهای کالیکسارن<sup>۱۰</sup> و فنل‌های استخلافی) برای استخراج و جداسازی روبییدیم در محلول آبی استفاده شده‌اند. اگرچه کرون اترهای کالیکسارن گزینش‌گری خوبی برای روبییدیم نشان می‌دهند [۱۹-۲۴]. در مقابل، فنل‌های استخلافی استخراج‌کننده‌های امیدوارکننده‌ای هستند. برخی از مطالعات بر استخراج روبییدیم در شوراها توسط فنل ۴-ترت-بوتیل-۲- $(\alpha)$ -متیل بنزیل (فنل (t-BAMBP)) متمرکز شده‌اند [۱۹، ۲۵، ۲۶]. اگرچه بازیابی بالایی از روبییدیم به‌طور کلی حاصل می‌شود، اما مشکل تداخل جدی پتاسیم (به‌طور معمول حدود ۱۰ تا ۲۰٪ پتاسیم هم‌زمان استخراج می‌شود) به‌طور موثر حل نشده است، و نیاز به جداسازی بیش‌تر روبییدیم و پتاسیم دارد. برای جداسازی عناصر مشابه (از لحاظ شیمیایی) با استفاده از استخراج با حلال، تنها استخراج با جریان مخالف چند مرحله‌ای اغلب نمی‌تواند به جدایش کارآمد بیانجامد و یک فرایند شستشوی با جریان

۱ Laser cooling  
۲ The space age metal  
۳ Pollucite  
۴ Lepidolite  
۵ Leucite  
۶ Carnallite  
۷ Zinnwaldite

<sup>۸</sup> Crown ethers

<sup>۹</sup> Host-guest

<sup>۱۰</sup> calixarene

## ۲- مواد و روش کار

### ۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

محلول مصنوعی (حاوی  $100 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم) از انحلال مقدار مشخصی  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (مرک، آلمان) در آب مقطر تهیه شد. پیکریک اسید ( $1$  تا  $11 \text{ mol L}^{-1}$ ) یا پیکریک اسید (رویالکس<sup>۳</sup>) در غلظت‌های  $0.005$  تا  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  برای تولید آنیون‌های حجیم<sup>۴</sup> به محلول مصنوعی اضافه شد. آنالیز محلول فروشویی در جدول ۲ نشان داده شده است. فاز آلی (با غلظت‌های  $0.001$ ،  $0.01$ ، و  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) استخراج‌کننده‌ی کرون اتر [۶-C-۱۸، ۶-C-۱۸-DC و ۶-C-DB۱۸] (مرک، آلمان) در بنزن یا کلروفرم به‌عنوان رقیق‌کننده تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مانند سولفوریک-، نیتریک- و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک تهیه شد. مشخصات استخراج‌کننده‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

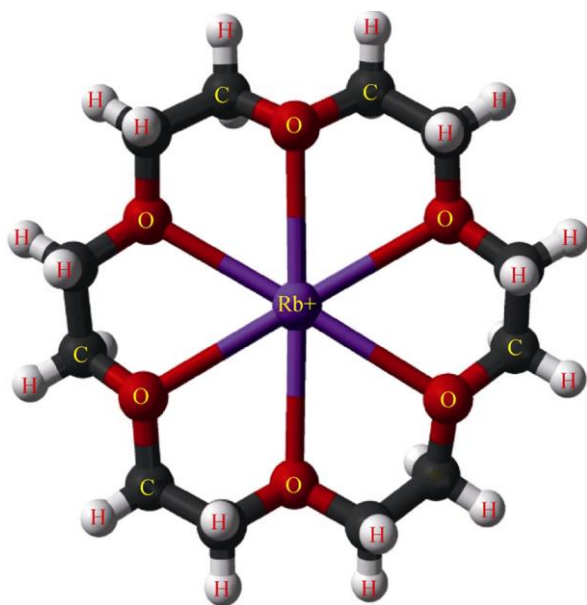
### ۲-۲- روش کار استخراج و استخراج معکوس (عریان‌سازی)

$10 \text{ mL}$  محلول مصنوعی (حاوی  $100 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم) یا محلول زیرصافی با  $10 \text{ mL}$  فاز آلی (استخراج‌کننده‌های کرون اتر رقیق‌شده در بنزن یا کلروفرم) با استفاده از هم‌زن مغناطیسی ( $1500 \text{ rpm}$ ) به مدت  $15$  دقیقه در دماهای مختلف ( $15$  تا  $35$  درجه سانتی‌گراد) مخلوط شد. محتوای هم‌زن برای جداسازی دو فاز آلی و آبی به قیف جداکننده منتقل شد. جدایش کامل در  $20$  دقیقه انجام شد. غلظت  $\text{Rb}$  در فاز آبی با استفاده از تکنیک طیف‌بینی نشری شعله‌ای<sup>۵</sup> (مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان) تعیین شد. در نتیجه، غلظت یون فلزی در فاز آلی از موازنه‌ی جرم به دست آمد. برای استخراج معکوس یون فلزی (عریان‌سازی<sup>۶</sup>) از فاز آلی باردار در فاز آبی تازه، فاز آلی باردار با محلول سولفوریک-، نیتریک- یا هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف به مدت  $10$  دقیقه مخلوط شد.

ضریب توزیع<sup>۷</sup> (D) مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند استخراج با حلال است و به‌صورت نسبت غلظت تعادلی فلز (صرف‌نظر از شکل شیمیایی آن) در فاز آلی به غلظت تعادلی آن (صرف‌نظر از شکل شیمیایی آن) در فاز آبی تعریف می‌شود.

مخالف چند مرحله‌ای معمولاً بعد از استخراج انجام می‌شود. این استخراج جریان مخالف چند مرحله‌ای همراه با شستشو، استخراج بخشی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود، و به‌طور گسترده در جداسازی  $\text{Ni}$  و  $\text{Co}$  و عناصر خاکی نادر به‌کار گرفته شده است [۲۷-۳۱].

مطالعات اخیر نشان داده است که فروشویی با سولفوریک اسید یک روش موثر برای استخراج روبیدیم و سایر عناصر با ارزش از سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی است [۱۰، ۳۲]. به منظور تخریب ساختار کان‌سنگ و دستیابی به حداکثر بازده فروشویی، غالباً غلظت بالای از سولفوریک اسید مورد نیاز است، که منجر به محلول فروشویی با اسیدیت‌های بالا می‌شود ( $1.0/8 \text{ M}$ ). فروشویی اسیدی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی به روش هضم سولفوریک اسیدی برای به دست آوردن محلول فروشویی حاوی روبیدیم، در تحقیقات امیدواری و همکاران انجام شد [۱۰] و استخراج متعاقب روبیدیم از محلول فروشویی کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند، توسط لی‌گندهای درشت حلقه‌ای کرون اتر، با هدف ارزیابی عملکرد استخراجی آن‌ها و بهینه‌سازی فرایند در این مطالعه بررسی شده است. تأثیر عوامل مختلف مؤثر بر استخراج و بازیابی از فاز آلی (استخراج معکوس<sup>۲</sup>) با جزییات در شرایط آزمایش در روش ناپیوسته نیز مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱: کمپلکس روبیدیم-۱۸-کرون-۶ (Rb-۱۸C۶) (سازوکار میهمان - میزبان) [۲۳].

<sup>3</sup> Royalex

<sup>4</sup> Bulky anions

<sup>5</sup> Flame Emission Spectroscopy (FES)

<sup>6</sup> Stripping (back-extraction)

<sup>7</sup> Distribution coefficient

<sup>1</sup> Fractional extraction

<sup>2</sup> Back extraction

جدول ۱: مقایسه مشخصات استخراج کننده‌های کروم اتر استفاده شده در مقاله حاضر

فرمول شیمیایی	نقطه جوش (سانتیگراد)	نقطه ذوب (سانتیگراد)	دانسیته (gcm <sup>-3</sup> )	جرم مولی (g mol <sup>-1</sup> )	استخراج کننده
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	۱۱۶	۳۷ تا ۴۰	۱/۲۳۷	۲۶۴/۳۱۵	۱۸-کرون-۶
C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	۳۸۴ تا ۳۸۰	۱۶۳/۵ تا ۱۶۲/۵	۱/۱	۳۶۰/۴	دی بنزو-۱۸-کرون-۶
C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	۵۰۸	۴۷ تا ۵۰	۱	۳۷۲/۵	دی-سیکلوهگزانو-۱۸-کرون-۶

$$EF = \frac{Q_A}{Q_B} = \beta_{A,B} \left( \frac{Q'_A}{Q'_B} \right) \quad (7)$$

که در آن Q<sub>A</sub> و Q'<sub>A</sub> مقدار نهایی و اولیه‌ی گونه A و Q<sub>B</sub> و Q'<sub>B</sub> مقدار نهایی و اولیه‌ی گونه B هستند.

### ۳-۲- خالص سازی محلول فروشویی

هضم اسیدی کنسانتره‌ی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی با نسبت جامد/ مایع ۳ در ۲۰۰°C، در مدت زمان ماند ۲ ساعت با سولفوریک اسید ۱۰/۸ مولار به‌عنوان عامل فروشویی و نیتریک اسید ۵/۳ مولار به‌عنوان اکسیدان [۱۰]، [۳۲] منجر به استخراج ۹۹/۱۴٪ رویدیدیم شد. نتایج تجزیه‌ی عنصری رویدیدیم و سایر عناصر در محلول فروشویی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی در جدول ۲ نشان داده شده است. در محلول فروشویی، عیار لانتانیدها بسیار پایین و عیار برخی یون‌ها مانند آهن، کلسیم، منیزیم و آلومینیم بسیار بالاست [۱۰] و قبل از استخراج حلالی رویدیدیم، باید به میزان قابل توجهی کاهش یابد. برای انجام این، با علم به این که بیش تر این عناصر مزاحم در pH برابر با ۳/۵ تا ۴ رسوب می‌کنند، رسوب‌گیری در سانتریفوژ با سرعت ۶۰۰۰ rpm در حضور بافر استات با تنظیم pH (با استفاده از NaOH) محیط در ۴ در دمای ۵۰°C، و در مدت ۵ دقیقه به انجام رسید [۳۴]. ترکیب شیمیایی محلول زیرصافی<sup>۳</sup> پس از این مرحله در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۲: ترکیب شیمیایی محلول فروشویی (مقادیر به mg L<sup>-1</sup> هستند)

Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Co	Ti	U
۱۵۰	۵۹۰	۱۹۱۲۰	۲۱۲۰	۹۹۰	۷۴۰	۹۵	۶۶۳۶
۲۸۶۲	۱۱۱	۱۰۲۴	۲۷	۱۵	۹۴	۲	۱۱۱

<sup>3</sup> Filtrate

$$D = \frac{C_o - C}{C} \quad (1)$$

که در آن C<sub>o</sub> و C، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلزی در فاز آبی است.

با استفاده از ضریب توزیع درصد استخراج چنین محاسبه شد [۳۳].

$$E = \frac{100D}{D + V_{aq} / V_{org}} \quad (2)$$

در مواردی که حجم فازهای آلی و آبی (مانند مقاله‌ی حاضر) برابر باشد، معادله‌ی (۲) به صورت معادله‌ی زیر در می‌آید:

$$E = \frac{100D}{1 + D} \quad (3)$$

ضریب جدا سازی<sup>۱</sup> (β)، هنگامی که دو یون فلزی A و B به‌وسیله‌ی همان حلال آلی از یک محلول آبی استخراج می‌شوند، با رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$\beta_{A,B} = \frac{E_A}{E_B} \quad (4)$$

که در آن E کسر استخراج شده است. برحسب D، n، r اینجانب تعداد مراحل و r نسبت فاز است) داریم:

$$\beta_{A,B} = \frac{1 - (1 - rD_A)^n}{1 - (1 - rD_B)^n} \quad (5)$$

در مواردی که حجم فازهای آلی و آبی مساوی و استخراج تک‌مرحله‌ای باشد، رابطه‌ی (۵) به شکل زیر در می‌آید:

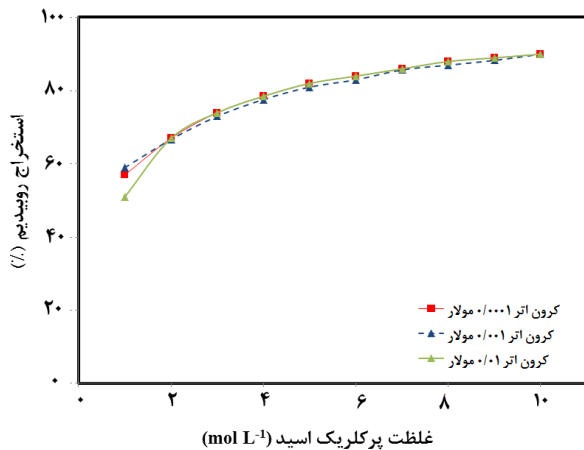
$$\beta_{A,B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (6)$$

ضریب غنی‌سازی<sup>۲</sup> (EF) در استخراج با حلال ضریبی است که با استفاده از آن باید نسبت مقادیر دو ماده در خوراک ضرب شود تا نسبت آن‌ها بعد از عملیات، به دست آید.

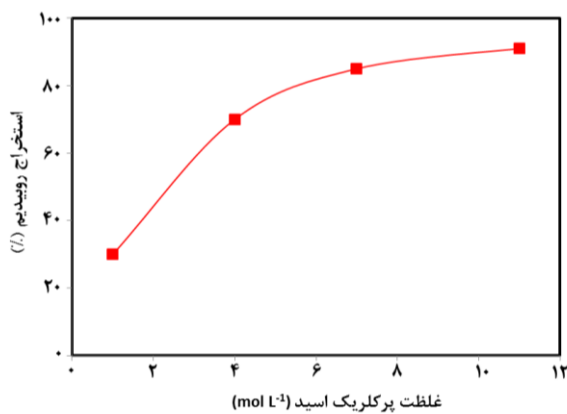
<sup>1</sup> Separation factor

<sup>2</sup> Enrichment factor

حالت، این مطلب را تأیید نمودند). هم‌چنین از این نمودار بر می‌آید که قابلیت استخراج روبیدیم در مورد رقیق‌کننده‌ی کلروفرم بیش‌تر از بنزن است که احتمالاً به دلیل تفاوت در ثابت دی الکتریک و گرانیوی دو رقیق‌کننده است. ثابت دی الکتریک برای این دو رقیق‌کننده به ترتیب برابر  $4/8$  و  $2/83$  و گرانیوی آن‌ها در دمای  $25$  درجه برابر  $0/542 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  و  $0/603$  است.



شکل ۲: تأثیر غلظت پرکلریک اسید بر میزان استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی با غلظت‌های مختلف  $[18-C-6]$  ( $0/001$ ،  $0/001$  M) در بنزن ( $0/01$ )



شکل ۳: تأثیر غلظت پرکلریک اسید بر میزان استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی با  $0/001$  M  $[18-C-6]$  در کلروفرم

### ۳-۱-۱-۲- استخراج با $DC18-C-6$ در محیط پرکلریک اسید

نتایج آزمایش‌های استخراج حلالی با استفاده از  $DC18-C-6$  در کلروفرم در سه غلظت مختلف  $0/001$ ،  $0/001$  و  $0/01 \text{ mol L}^{-1}$  در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پرکلریک اسید، درصد استخراج یون فلزی افزایش می‌یابد و نهایتاً به  $93\%$

جدول ۳: ترکیب شیمیایی محلول حاصل از ترسیب پس از فیلتراسیون (محلول زیرصافی) (مقادیر به  $\text{mg L}^{-1}$  هستند)

Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Co	Ti	U
۱۳۵/۹	۲۰۷/۲	۱۹/۱	۷۷/۰	۷۹/۲	۷۴/۰*	۹۵/۰*	۶۳۶*
Th	La	Ce	Sm	Y	Dy	Rb	Nd
۲۸۶*	۱۰۷/۷	۱۰/۱	۲/۵	۱۵*	۹/۶*	۲۰/۱	۱۶*

\*: اندازه‌گیری نشده

### ۳- نتایج و بحث

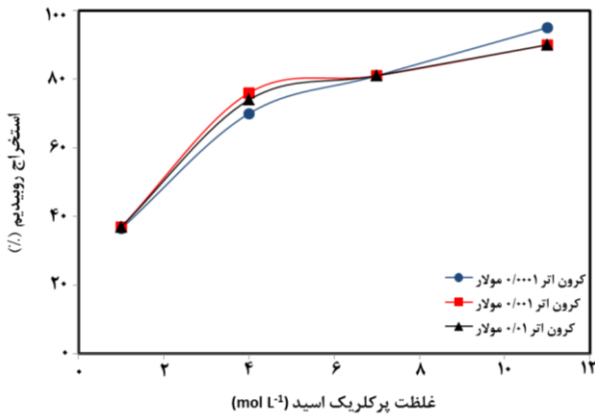
#### ۳-۱- استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی

##### ۳-۱-۱- اثر نوع استخراج‌کننده

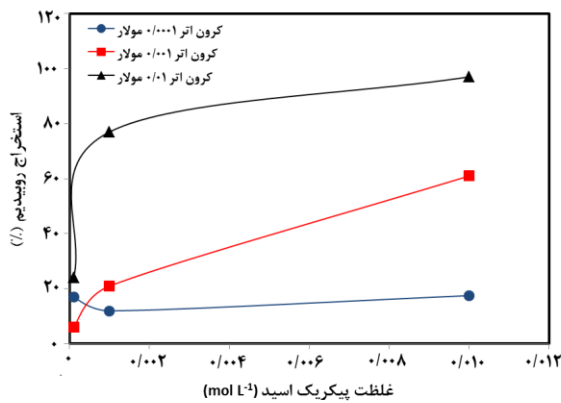
ترکیبات درشت حلقه‌ای (کرون اترها)، به‌ویژه  $18-C-6$ ،  $6-C-18$  (DB) و  $6-C-18$  (DC)، دی بنزو- $18-C-6$ ،  $6-C-18$  (DC) به‌عنوان دی-سیکلوهگزانو- $18-C-6$ ،  $6-C-18$  (DC) به‌عنوان استخراج‌کننده مورد استفاده قرار گرفتند. ویژگی‌های استخراج‌کننده‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

##### ۳-۱-۱-۱- استخراج با $18-C-6$ در محیط پرکلریک اسید

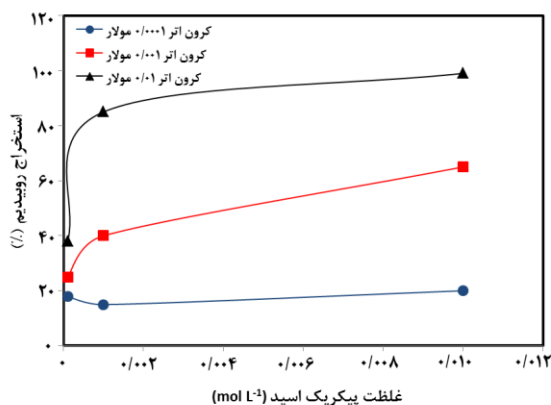
آزمایش‌های استخراج حلالی روبیدیم از فاز آبی (در حضور پرکلریک اسید) با استفاده از فاز آلی  $18-C-6$  رقیق‌شده در رقیق‌کننده‌های مختلف) صورت گرفت که نتایج آن در شکل‌های ۲ و ۳ دیده می‌شوند. شکل ۲ نشان می‌دهد که روبیدیم با استفاده از  $18-C-6$  در بنزن به همراه آنیون پرکلرات تا  $90\%$  استخراج می‌شود. نتیجه‌ی جالب توجه، رسیدن به حد تقریبی  $90\%$  در غلظت‌های حتی کم‌تر این کرون اتر است. این نکته بیان‌گر آن است که احتمالاً در صورت استفاده از پرکلریک اسید، در غلظت‌های بالا (حدود  $11 \text{ mol L}^{-1}$ ) باعث کاهش هیدراسیون کاتیون کرون اتر می‌شود که این مسئله به استخراج بیش‌تر روبیدیم در این حالت کمک می‌کند. با وجود این، تغییرات استخراج در غلظت‌های بیش از  $8 \text{ mol L}^{-1}$  از چشم‌گیر نیست. در شکل ۳ نمودار بازیابی، با استفاده از همان کرون اتر با غلظت  $0/001 \text{ mol L}^{-1}$  ولی این بار در کلروفرم دیده می‌شود. همان‌طور که دیده می‌شود، در این حالت، درصد استخراج در غلظت‌های پایین (بین ۱ تا  $4 \text{ mol L}^{-1}$  اسید) کم‌تر از بنزن است ولی در نهایت باز هم بازیابی در محدوده‌ی  $90\%$  باقی می‌ماند (آزمایش‌های با غلظت‌های کم‌تر کرون‌اتر در این



شکل ۴: تاثیر غلظت پیکریک اسید بر میزان استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی با غلظت‌های مختلف [DC18-C-6] (۰/۰۰۰۱ M، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۱) در کلروفورم



شکل ۵: تاثیر غلظت پیکریک اسید بر میزان استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی با غلظت‌های مختلف [18-C-6] (۰/۰۰۰۱ M، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۱) در کلروفورم



شکل ۶: تاثیر غلظت پیکریک اسید بر میزان استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی با غلظت‌های مختلف [DC18-C-6] (۰/۰۰۰۱ M، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۱) در کلروفورم

می‌رسد. بنابراین، DC18-C-6 در کلروفورم، از قابلیت استخراج بالای ۹۰٪ روبیدیم برخوردار است.

همان‌طور که مشخص است، تغییر غلظت کرون اتر تاثیر ناچیزی بر درصد استخراج روبیدیم دارد که احتمالاً به دلیل این نکته است که مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت واکنش استخراج، واکنش پیکریک اسید و روبیدیم است [۳۵، ۳۶].

### ۳-۱-۱-۳- استخراج با 18-C-6 در محیط پیکریک اسید

به منظور بررسی قابلیت استخراج روبیدیم در حضور آنیون پیکرات، مقادیر مختلفی از این اسید (که به صورت جامد و پودر است) در فاز آبی حل شد. فاز آلی متشکل از کرون اتر 18-C-6 در کلروفورم بود. به دلیل نتایج بهتری که کلروفورم در مراحل قبلی از خود نشان داد، این حلال انتخاب شد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، بازیابی روبیدیم به به دلیل افزایش سایت‌های استخراج غلظت کرون اتر وابستگی شدید داشته و بیش‌ترین میزان استخراج (۹۵٪) مربوط به غلظت  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  کرون اتر 18-C-6 در فاز آلی و غلظت  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  پیکریک اسید در فاز آبی است.

### ۳-۱-۱-۴- استخراج با DC18-C-6 در محیط پیکریک اسید

همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود،  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  از این کرون اتر در کلروفورم، می‌تواند روبیدیم را به‌طور کامل (تا ۱۰۰٪) از محیط آبی حاوی آنیون حجیم پیکرات استخراج کند. لازم به توضیح است که دستگاه طیف‌بینی نشری شعله‌ای، غلظت‌های کم‌تر از  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  را نمی‌تواند اندازه‌گیری کند. از این رو، در مواردی که غلظت فاز آبی پس از استخراج کم‌تر از  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  گزارش شده است، استخراج برابر با ۱۰۰٪ در نظر گرفته شده است.

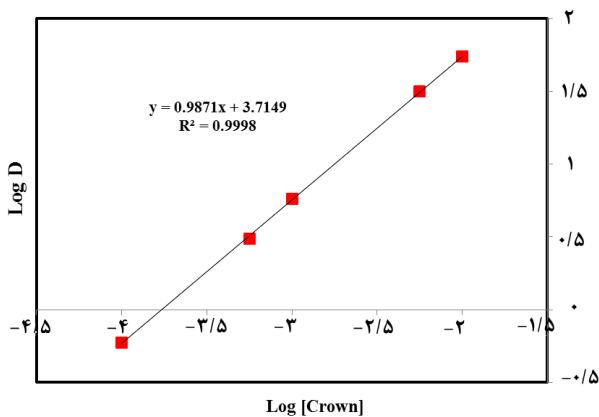
### ۳-۱-۱-۵- استخراج با DB18-C-6 در محیط پیکریک اسید

کرون اتر دیگری که مورد آزمایش قرار گرفت، DB18-C-6 بود که نتایج حاصل از آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل ۷ دیده می‌شود، حداکثر درصد استخراج روبیدیم با این کرون اتر حدود ۸۲ است. در شکل ۸ مقایسه‌ای از استخراج روبیدیم از محیط پیکریکی با غلظت‌های مختلف با استفاده از کلروفورم حاوی  $0.1 \text{ M}$  [DB18-C-6] و [DC18-C-6] نشان داده شده است. نتایج از برتری [DC18-C-6] نسبت به [DB18-C-6] حکایتی دارد.

شد. از طرف دیگر، در گزارش‌های علمی هم اکثراً از همین اسید استفاده شده است [۱۷، ۱۸، ۳۷، ۳۸].

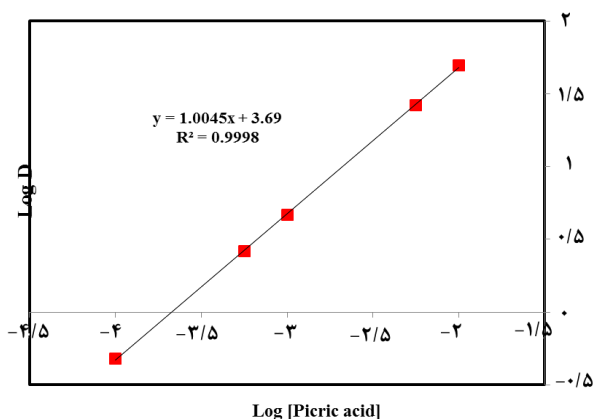
### ۳-۱-۲- طبیعت گونه‌های استخراج شده

ترکیب احتمالی گونه‌های استخراج شده، از نمودار لگاریتم ضریب توزیع (logD) در مقابل لگاریتم غلظت کرون اتر (log [crown ether]) در غلظت ثابت پیکریک اسید (0.01 mol L<sup>-1</sup>) و لگاریتم ضریب توزیع در مقابل لگاریتم غلظت پیکریک اسید (log [picric]) در غلظت ثابت دی‌سیکلوهگزانو-۱۸-کرون-۶ (0.01 mol L<sup>-1</sup>) (شکل‌های به ترتیب ۹ و ۱۰) محقق شد. شیب‌ها، به ترتیب، برابر ۰/۹۸۷۱ و ۱/۰۴۳ است، بنابراین گونه‌های استخراج شده احتمالاً ۱:۱:۱ است. این نتیجه در توافقی با کارهای قبلی [۱۷، ۱۸، ۳۵، ۳۷، ۳۹، ۴۰] است.



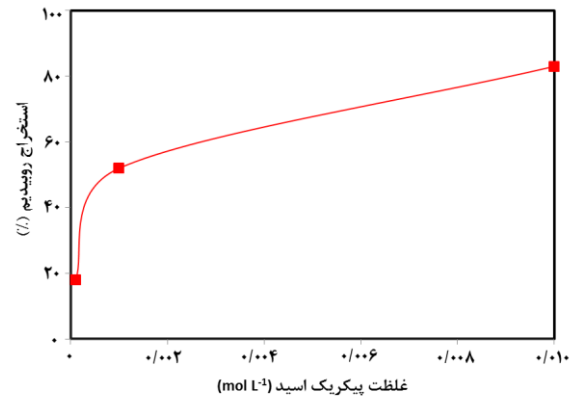
شکل ۹: نمودار لگاریتم ضریب توزیع در مقابل لگاریتم غلظت [۶-DB18-C] .

۰/۰۱ M [پیکریک اسید]

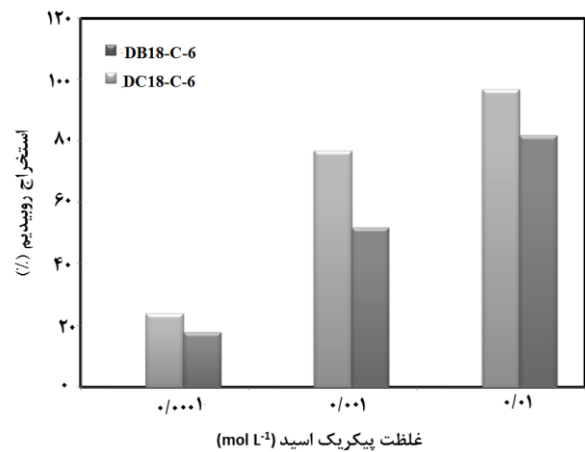


شکل ۱۰: نمودار لگاریتم ضریب توزیع در مقابل لگاریتم غلظت اسید پیکریک.

۰/۰۱ M [۶-DB18-C]



شکل ۷: تاثیر غلظت پیکریک اسید بر میزان استخراج رویدیم از محلول مصنوعی با ۰/۰۱ M [۶-DB18-C] در کلروفورم



شکل ۸: مقایسه تاثیر غلظت پیکریک اسید بر میزان استخراج رویدیم از محلول مصنوعی با ۰/۰۱ M [۶-DB18-C] و [۶-DC18-C] در کلروفورم

بنابراین، بر طبق نتایج این مجموعه از آزمایش، بهترین انتخاب برای بازیابی کامل رویدیم، استفاده از آنیون حجیم پیکریک با غلظت 0.01 mol L<sup>-1</sup> در فاز آبی، و دی-سیکلوهگزانو-۱۸-کرون-۶ (DB18-C-6) در کلروفورم با غلظت 0.01 mol L<sup>-1</sup> به عنوان استخراج کننده است. در تحلیل این نتیجه می‌توان گفت که این کرون اتر در حلال یا رقیق کننده دی‌کلروفورم دارای قطر حفره مناسب برای گیرانداختن رویدیم است، امری که در سایر حالات به طور کامل محقق نمی‌شود و در نتیجه استحصال کامل (۱۰۰٪) رویدیم میسر نخواهد بود.

با توجه به این که استخراج رویدیم، نیازمند غلظت کم‌تری از پیکریک اسید نسبت به پرکلریک اسید (0.01 mol L<sup>-1</sup>) در برابر 11 mol L<sup>-1</sup>) است و پیکریک اسید، هم بسیار ارزان‌تر از پرکلریک اسید است و هم توانایی استخراج کامل (۱۰۰٪) رویدیم را دارد، پیکریک اسید برای استخراج رویدیم، انتخاب

## ۳-۱-۳- تأثیر زمان استخراج

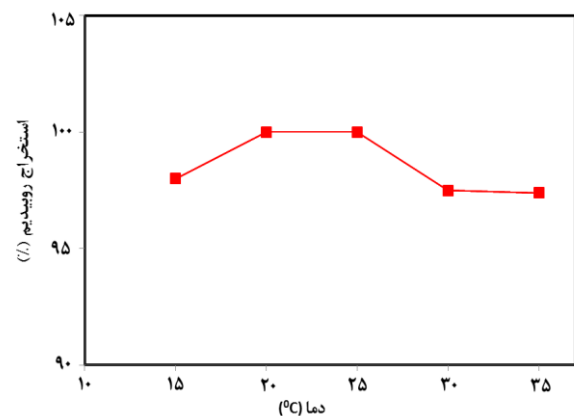
در این مطالعه، اثر زمان استخراج در یک بازه‌ی زمانی ۱ تا ۱۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت درحالی‌که سایر شرایط آزمایشی ثابت نگه داشته شدند. نتیجه آزمایش (جدول ۴) نشان می‌دهد که برای انجام استخراج ۱۲ دقیقه کافی است، با وجود این، به منظور حصول اطمینان از استخراج کامل روبیدیم (رسیدن به شرایط تعادل)، مدت زمان ۱۵ دقیقه برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شد.

جدول ۴: تأثیر زمان بر میزان استخراج روبیدیم

زمان استخراج (دقیقه)	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۲	۱۵
رویدیم (%)	۴۹	۵۶٫۵	۶۴٫۸	۷۷	۸۲٫۱	۹۶	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

## ۳-۱-۴- اثر دما

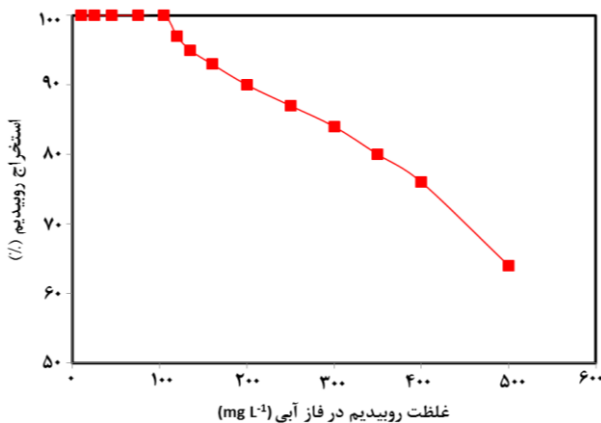
دما در فرایندهای استخراج بسته به این‌که واکنش گرمازا یا گرماگیر باشد، می‌تواند اثرات متفاوتی بر ضریب توزیع و بازده استخراج داشته باشد. اما در اغلب فرایندهای استخراج به دلیل گرمازا بودن واکنش، ضریب توزیع و بازده استخراج با افزایش دما، کاهش می‌یابد و در فرایندهای استخراج معکوس عکس این مطلب اتفاق می‌افتد [۴۱]. شکل ۱۱ اثر دما بر درصد استخراج را ترسیم می‌کند. بنابراین همه‌ی آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شده‌اند (بین ۲۰ تا ۲۵°C).



شکل ۱۱: تأثیر دما بر میزان استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی با  $0.01\text{ M}$  [DC18-C-6] در کلروفرم

## ۳-۱-۵- اثر غلظت یون فلزی

نتایج آزمایش‌های بررسی اثر غلظت یون فلزی روبیدیم، بر درصد استخراج آن، در شرایط بهینه در گستره‌ی غلظتی ۱۰ تا  $500\text{ mg L}^{-1}$  در شکل ۱۲ نموده شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت یون فلزی، تا حدود  $120\text{ mg L}^{-1}$  تغییری در درصد استخراج مشاهده نمی‌شود، ولی با افزایش غلظت کاتیون در ورای این مقدار، به دلیل پرشدن تدریجی سایت‌های استخراج فاز آلی، به تدریج درصد استخراج کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲: تأثیر غلظت اولیه یون فلزی بر درصد استخراج روبیدیم.

## ۳-۲- استخراج روبیدیم از محلول زیرصافی

پس از تهیه محلول زیرصافی با استفاده از رسوب‌گیری که در بخش آزمایش‌ها به آن اشاره شد، آزمایش‌های استخراج از محلول زیرصافی (pH واقعی محلول حدود ۳ بود) حدود ۱۰ بار تکرار و میانگین نتیجه‌ها گزارش شد (جدول ۵). با توجه به نتایج، با اضافه کردن  $0.01\text{ mol L}^{-1}$  از پیکریک اسید به محلول زیرصافی، استخراج روبیدیم (۸۱٪)، پتاسیم (۹۴٪) و استرانسیم (۹۰٫۵٪) توسط  $0.01\text{ M}$  DC18-C-6 در کلروفرم فراهم می‌شود.

## ۳-۳- عریان‌سازی فاز آلی (استخراج معکوس یون فلزی)

نتایج آزمایش‌های استخراج معکوس روبیدیم از فاز آلی باردار در فاز آبی تازه در شکل ۱۳ داده شده است. جهت عریان‌سازی فاز آلی نیاز به غلظت‌های نسبتاً بالای اسید است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سولفوریک اسید  $5\text{ M}$  قابلیت بازیابی حداکثر ۱۸٪ روبیدیم از فاز آلی را دارد ولی هیدروکلریک- و نیتریک اسید در غلظت‌های، به ترتیب، ۴ و  $5\text{ mol L}^{-1}$ ، روبیدیم را به‌طور کامل از فاز آلی بازیابی می‌کنند. با توجه به ارزان‌تر بودن و نیاز به غلظت کم‌تر هیدروکلریک اسید، این اسید به عنوان عریان‌ساز<sup>۱</sup> فاز آلی باردار شده با روبیدیم انتخاب شد.

<sup>۱</sup> Stripper



جدول ۵: نتایج حاصل از استخراج بر روی محلول زیرصافی

عنصر	غلظت در محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )		درصد استخراج
	قبل از استخراج	بعد از استخراج	
Rb	۳۰	۶۳	۷۹
Al	۱۳۶	۱۳۲	۳
Ca	۲۰۷٫۲	۱۸۸٫۵	۹
Fe	۱۹	۱۹	۰
Mg	۵۰٫۸	۴۴۷٫۰۴	۱۲
Mn	۷۹٫۲	۷۴٫۵	۶
La	۱۱	۱۰٫۴	۵٫۲
Ce	۱۰٫۱	۱۰٫۱	۰
Sm	۲٫۵	۲٫۵	۰
Na	۸۳	۷۱	۱۴٫۵
K	۵۷	۳٫۴	۹۴
Sr	۶۸	۶٫۵	۹۰٫۵
Ba	۱۱۲	۱٫۱۲	۹۹
Cs	۳۴	۲۹	۱۶

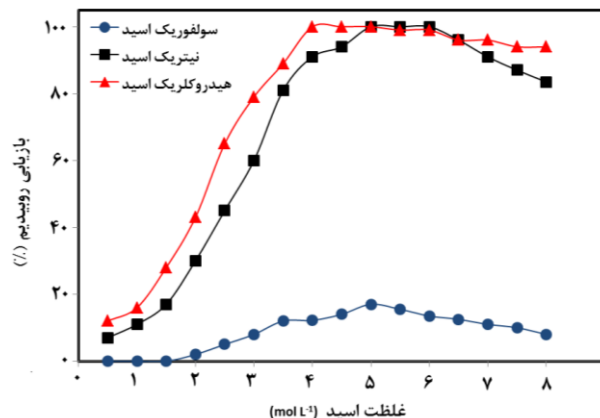
### ۳-۵- بازسازی<sup>۲</sup> استخراج‌کننده

به‌منظور بررسی امکان تکرار بارگیری فاز آلی، چرخه‌ی بارگیری - عریان‌سازی فاز آلی باردار به دفعات تکرار شد. نتایج به دست آمده نشان داد تا ۷ چرخه، تغییر محسوسی در توانایی استخراج فاز آلی مشاهده نمی‌شود، ولی از چرخه‌ی هشتم به بعد به تدریج از قابلیت استخراج آن کاسته شده و در یازدهمین چرخه، فاز آلی دیگر قادر به استخراج یون فازی نیست. این مسئله می‌تواند با از بین رفتن تدریجی حلقه‌های کرون در طول تکرار فرایند بارگیری توجیه شود، به طوری که در نهایت، یون فلزی از فاز آبی گرفته نخواهد شد [۲۱، ۳۶، ۳۷، ۴۰، ۴۲].

### ۳-۶- امکان حذف عناصر مزاحم، با استفاده از سایر کرون اترها

با توجه به این‌که قطر حفره‌ی کرون اترها با تعداد اتم‌های اکسیژن سازنده‌ی حلقه می‌تواند تغییر کند، به نظر می‌رسد می‌توان با استفاده از انواع مختلفی از دیگر کرون اترها به جداسازی هرچه بیشتر عناصر مزاحم استخراج‌شده توسط کرون اتر DC۱۸-C-۶ پرداخت. به‌عنوان مثال ۴-crown-۱۲ دارای حفره‌ی کوچک‌تری نسبت به ۶-crown-۱۸ است و از این‌رو احتمال استخراج کاتیون‌های با قطر کوچک‌تر از روبیدیم (پتاسیم و سدیم) با استفاده از آن بیش‌تر است.

به‌منظور بررسی این قابلیت، آزمایش‌هایی به این صورت طراحی و اجرا شد که در ابتدا از محلول زیرصافی، روبیدیم تحت همان شرایط بهینه و با استفاده از DC۱۸-C-۶ استخراج و سپس با استفاده از محلول ۴ مولار هیدروکلریک اسید به‌عنوان عریان‌ساز، از فاز آلی بازیابی شد. در این حالت در فاز آبی تازه‌ی حاصل از عریان‌سازی، روبیدیم با عناصر مزاحم همراه است که ترکیب متفاوتی از محلول زیرصافی اولیه را داراست (افزایش نسبی روبیدیم نسبت به سایر عناصر



شکل ۱۳: رابطه‌ی بین غلظت عریان‌ساز (اسید) و بازیابی روبیدیم از فاز آلی باردار شده در شرایط بهینه

### ۳-۴- امکان حذف عناصر مزاحم در مرحله‌ی عریان‌سازی

با توجه به این‌که در مرحله‌ی استخراج، بعضی از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی (پتاسیم، استرانسیم و باریوم) به میزان زیادی همراه با روبیدیم وارد فاز آلی می‌شوند، در این مرحله سعی شد تا با تغییر pH محلول مورد استفاده برای استخراج معکوس روبیدیم، حتی‌الامکان از استخراج عناصر مزاحم از فاز آلی باردار جلوگیری شود و تا آن‌جا که امکان دارد، تنها روبیدیم از فاز آلی خارج شود. نتایج این آزمایش‌ها نشان‌دهنده‌ی این واقعیت هستند که عناصر مزاحم در مرحله‌ی عریان‌سازی نیز خواصی خیلی شبیه به روبیدیم از خود نشان

<sup>1</sup> Retention

<sup>2</sup> Regeneration

$$\beta_{\text{Sr/Rb}} = \frac{D_{\text{Sr}} \frac{67.5}{32.5}}{D_{\text{Rb}} \frac{28}{72}} = 5.3$$

- ضریب غنی‌سازی روبیدیم و استرانسیم:

$$E = \frac{67.5}{28} = 1.8$$

- ضریب جداسازی روبیدیم از باریم:

$$\beta_{\text{Ba/Rb}} = \frac{D_{\text{Ba}} \frac{41}{59}}{D_{\text{Rb}} \frac{28}{72}} = 1.8$$

### ۳-۷- تعیین تعداد مراحل استخراج

برای تعیین تعداد مراحل استخراج لازم برای رسیدن به بازیابی مورد نظر، دو روش محاسباتی و نموداری (دیاگرام مک‌کیب-تیل<sup>۱</sup>) وجود دارند [۴۱]. در روش محاسباتی که، از نسبت حجمی فازها، ضرایب توزیع و غلظت‌ها استفاده می‌شود. در این‌جا با توجه به غلظت اولیه  $30 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم در محلول زیرصافی و نسبت فازی ۱ و ضریب توزیع حدود  $3/8$ ، غلظت نهایی روبیدیم در فاز آبی پس از یک مرحله استخراج این است.

$$C_n = 30 \times \left[ \frac{1}{1 + 3/8 \times 1} \right] = 6.25$$

یعنی بعد از یک مرحله، باید حدود  $6.25 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم در محلول زیرصافی باقی‌مانده باشد که با نتایج آزمایش‌های عملی، مطابقت دارد (جدول ۵). غلظت نهایی روبیدیم در فاز آبی پس از دو مرحله استخراج این است.

$$C_n = 30 \times \left[ \frac{1}{1 + 3/8 \times 1} \right]^2 = 1.3$$

یعنی پس از دو مرحله استخراج با شرایط یکسان،  $95/7\%$  روبیدیم استخراج خواهد شد. به همین ترتیب، از معادله‌ی بالا، پس از سه مرحله، به استخراج  $99/1\%$  خواهیم رسید.

با استفاده از دیاگرام مک‌کیب-تیل و با افزودن خط کاری به منحنی ایزوترم می‌توان با رسم خط افقی از بالاترین نقطه‌ی خط کاری در جهتی که منحنی ایزوترم را قطع می‌کند و سپس

مزا(م). اینک با استفاده از محلول  $0.1 \text{ M}$  کروم اتر ۴- (در کلروفورم) پس از انحلال  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  پیکریک اسید در فاز آبی تازه، مرحله‌ی استخراج دوباره انجام شد. نتایج حاکی از استخراج حدود  $86\%$  پتاسیم و در عین حال استخراج  $7/6\%$  روبیدیم بودند. هم‌چنین در این شرایط، کم‌تر از  $2\%$  استرانسیم و باریم استخراج شدند. به این ترتیب می‌توان گفت که کاتیون پتاسیم تا حدود زیادی از روبیدیم جدا شده و روبیدیم به شکل خالص‌تری قابل استحصال خواهد بود. این نتیجه با نتایج برخی مراجع هم‌سویی دارد [۴۳، ۳۷، ۲۱].

آزمایش مشابهی با ۱۵-crown-۵ نیز طراحی و اجرا شد. با این کروم اتر حدود  $54\%$  پتاسیم و  $38/2\%$  روبیدیم وارد فاز آلی شدند که با توجه به قطر بزرگ‌تر حفره‌ی این کروم اتر نسبت به ۴-crown-۱۲، می‌توان گفت که این کروم اتر نسبت به ۴-crown-۱۲، از توانایی کم‌تری برای جداسازی روبیدیم و پتاسیم برخوردار است.

ضرایب جداسازی و غنی‌سازی با استفاده از ۴-crown-۱۲:

- ضریب جداسازی روبیدیم از پتاسیم:

$$\beta_{\text{K/Rb}} = \frac{D_{\text{K}} \frac{86}{14}}{D_{\text{Rb}} \frac{7/6}{92/4}} = 74.7$$

- ضریب غنی‌سازی روبیدیم و پتاسیم:

$$E = \frac{86}{7/6} = 11.3$$

به‌منظور بررسی امکان حذف دو کاتیون استرانسیم و باریم، این بار از کروم اتر بزرگ‌تری استفاده شد. از  $0.1 \text{ M}$  DB24-C-8 در کلروفورم استفاده شد. تحت این شرایط حدود  $67/5\%$  استرانسیم،  $41\%$  باریم، و  $28\%$  روبیدیم وارد فاز آلی شد. این نتایج حاکی از آن است که گرچه قسمت اعظم استرانسیم و مقدار زیادی از باریم استخراج می‌شود، ولی به دلیل ورود مقدار نسبتاً زیادی از روبیدیم (حدود  $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) از  $23/7 \text{ mg L}^{-1}$  به فاز آلی، این کروم اتر برای جداسازی این عناصر مزاحم، چندان مؤثر به نظر نمی‌رسد [۲۱].

ضریب جداسازی و غنی‌سازی با استفاده از ۸-DB24-C:

- ضریب جداسازی روبیدیم از استرانسیم:

<sup>۱</sup> McCabe-Thiele

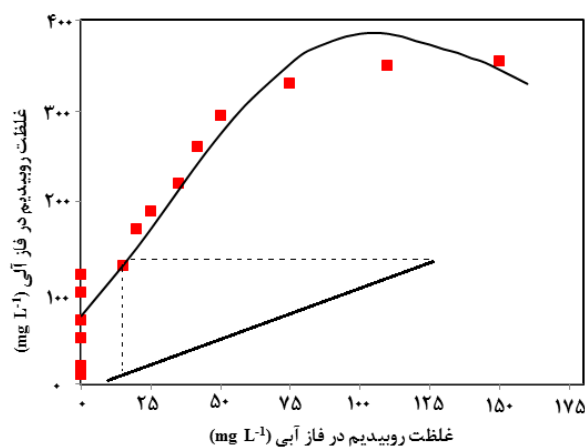
شد. در محلول فروشویی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی مقادیر قابل توجهی روبیدیم فلزی وجود دارد. غلظت روبیدیم در محلول فروشویی در حدود  $120 \text{ mg L}^{-1}$  است [۵۵، ۵۶، ۵۷]. هدف از این مطالعه، استخراج حلالی روبیدیم از محلول زیرصافی حاصل از فرایند حذف پاره‌ای از عناصر مزاحم موجود در محلول فروشویی با استفاده از افزایش pH و رسوب‌گیری است. عوامل مؤثر بر استخراج روبیدیم از محلول‌های سولفات‌های مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج، غلظت پیکریک اسید در انتقال کمپلکس‌های  $\text{Rb-DC18C6}$  به فاز آلی نقش عمده‌ای دارد. با افزودن  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  پیکریک اسید به فاز آبی که حاوی  $100 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم است، ۹۰٪ روبیدیم در فاز آلی حاوی  $0.1 \text{ M DC18C6}$  در کلروفورم استخراج می‌شود. گونه‌ی استخراج شده، حاوی نسبت‌های مساوی (۱:۱:۱) از کرون اتر، یون فلزی و آنیون پیکرات است. از تجزیه و تحلیل شیب تشکیل کمپلکس زوج یون  $[\text{DC18C6-M-A}]$  (که در آن،  $\text{DC18C6}$  کراون اتر،  $\text{M}$  فلز قلیایی از جمله روبیدیم، و  $\text{A}$  یون پیکرات است) تعیین شد. با توجه به غلظت ناخالصی در محلول فروشویی سنگ‌های متاسوماتیک ایران مرکزی مانند آهن، منیزیم و آلومینیم، به ویژه کاتیون‌های رقیب  $\text{K}$  و  $\text{Na}$ ، فرایندهای خالص‌سازی قبل از فرایند استخراج با حلال ضروری هستند. فرایندهای به‌کار گرفته شده شامل رسوب‌گیری با استفاده از سانتریفیوژ است. در طی این مراحل، حذف آهن، منیزیم و آلومینیم و کاهش قابل توجهی در غلظت سدیم اتفاق می‌افتد. با انجام عملیات استخراج روبیدیم از محلول زیرصافی حاوی  $120 \text{ mg L}^{-1}$  روبیدیم تحت شرایط استفاده برای استخراج روبیدیم از محلول مصنوعی حاوی تقریباً همان مقدار روبیدیم، تنها ۸۱٪ روبیدیم در فاز آلی استخراج شد. همراه با روبیدیم، بعضی از عناصر مجاور آن (پتاسیم، استرانسیم و باریم) هم وارد فاز آلی می‌شوند که می‌توان با استفاده از کرون اتر  $0.1 \text{ M}$  ۴-crown-12 پتاسیم را از روبیدیم جدا کرد (ضریب جداسازی ۷۴/۷)، ولی استرانسیم و باریم را نمی‌توان جدا کند. عناصر مزاحمی را که با روبیدیم وارد فاز آلی می‌شوند، نمی‌توان با استفاده از تغییر pH عریان‌ساز از روبیدیم جدا کرد. با استفاده از  $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  با نسبت A/O ۱ تنها ۱۸٪ روبیدیم از فاز آلی باردار خارج شد. این در حالی است که  $4 \text{ M HCl}$  و  $5 \text{ M HNO}_3$  با همان نسبت A/O روبیدیم را به طور کامل از فاز آلی باردار در فاز آبی تازه استخراج نمودند. تا ۷ بار می‌توان فاز آلی را که تحت شرایط بهینه، باردار و سپس عریان‌سازی شده است استفاده کرد، بعد از آن قدرت استخراج این فاز آلی کاهش می‌یابد. با

رسم خط عمودی از آن نقطه به‌طوری که خط کاری را قطع نماید و با شمارش تعداد پله‌های تشکیل شده، به تعداد مراحل لازم برای رسیدن به غلظت نهایی فاز آبی به‌طور نظری پی برد (شکل ۱۴).

به این ترتیب و با در نظر گرفتن حداکثر غلظت گزارش شده برای روبیدیم در محلول فروشویی اصلی ( $120 \text{ mg L}^{-1}$ ) [۴۴] و با مدنظر قرار دادن استخراج ۹۰٪ برای روبیدیم، تعداد مراحل استخراج برای این کاتیون را می‌توان از تعداد پله‌های تشکیل شده در شکل ۱۴ حساب نمود.

همان‌طور که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود و با توجه به این‌که فقط یک پله تشکیل شده، بر اساس نمودار مک‌کیب-تیل می‌توان گفت که یک مرحله استخراج برای رسیدن به استخراج ۹۰٪ با غلظت اولیه‌ی روبیدیم  $120 \text{ mg L}^{-1}$ ، کافی به نظر می‌رسد.

با مقایسه‌ی نتایج حاصل از دو روش محاسباتی و نموداری و از آن‌جا که نتایج محاسبه دقیق‌تر به نظر می‌آید و هم‌چنین با نتایج حاصل از آزمایش‌ها تطابق خوبی دارد و از طرف دیگر با توجه به نظری بودن روش مک‌کیب-تیل [۴۱]، به نظر می‌رسد که نتایج حاصل از محاسبات عددی قابل اطمینان‌تر بوده و می‌توان به این نتایج اطمینان کرد.



شکل ۱۴: نمودار مک‌کیب-تیل برای استخراج روبیدیم از محلول زیرصافی، با غلظت حداکثر

#### ۴- نتیجه‌گیری

توسعه‌ی کاربردهای تجاری فلز قلیایی نادر روبیدیم در سال‌های اخیر به دلیل کشف خواص فیزیکی و شیمیایی خاص آن پژوهش‌گران را برای استخراج روبیدیم از منابع آن ترغیب کرده است. به دلیل منابع محدود کانی‌های حاوی روبیدیم در طبیعت، استخراج روبیدیم از منابع ثانویه در این مقاله ارزیابی

- lithium-bearing minerals," *Hydrometallurgy*, vol. 119, pp. 73-76, 2012.
13. E. S. Rodríguez, E. C. Sáenz, M. Ramírez, F. P. Cardona, and M. P. Labra, "Kinetics of alkaline decomposition and cyaniding of Argentinian rubidium jarosite in NaOH medium," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 43, pp. 1027-1033, 2012.
  14. G. Naidu, T. Nur, P. Loganathan, J. Kandasamy, and S. Vigneswaran, "Selective sorption of rubidium by potassium cobalt hexacyanoferrate," *Separation and Purification Technology*, vol. 163, pp. 238-246, 2016.
  15. G. Naidu, S. Jeong, M. A. H. Johir, A. G. Fane, J. Kandasamy, and S. Vigneswaran, "Rubidium extraction from seawater brine by an integrated membrane distillation-selective sorption system," *Water research*, vol. 123, pp. 321-331, 2017.
  16. Y. Takeda, R. Taguchi, and S. Katsuta, "Study on solute-solvent and solute-solute interactions for the dibenzo-24-crown-8-alkali metal picrate extraction system," *Journal of molecular liquids*, vol. 115, pp. 139-147, 2004.
  17. J. Dozol, Z. Asfari, F. Arnaud-Neu, J. Vicens, and P. Thuery, "Extraction of rubidium and caesium from strongly alkaline media," *Radiochimica Acta*, vol. 92, pp. 175-182, 2004.
  18. A. Sadakane, T. Iwachido, and K. Tôei, "The extraction of alkali metal picrates with dibenzo-18-crown-6," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 48, pp. 60-63, 1975.
  19. M. T. Mohammadi, S. J. Koleini, S. Javanshir, H. Abolghasemi, and M. Abdollahy, "Extraction of rubidium from gold waste: Process optimization," *Hydrometallurgy*, vol. 151, pp. 25-32, 2015.
  20. W. Xiaolin, L. Yinong, and F. Yibei, "Solvent extraction separation of rubidium with a crown ether for neutron activation analysis in rock samples," *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, vol. 189, pp. 127-132, 1995.
  21. B. Mohite and S. Burungale, "Separation of rubidium from associated elements by solvent extraction with dibenzo-24-crown-8," 1999.
  22. A. H. Bond, M. L. Dietz, and R. Chiarizia, "Incorporating size selectivity into synergistic solvent extraction: a review of crown ether-containing systems," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 39, pp. 3442-3464, 2000.
  23. M. R. T. Mohammadi, S. M. J. Koleini, S. Javanshir, H. Abolghasemi, and M. Abdollahy, "Solvent extraction of rubidium from gold waste using conventional SX and new CFE methods," *Rare Metals*, vol. 34, pp. 818-828, 2015.
  24. B. Ertan and Y. Erdoğan, "Separation of rubidium from boron containing clay wastes using solvent extraction," *Powder Technology*, vol. 295, pp. 254-
- استفاده از روش محاسباتی، می‌توان پس از انجام ۳ بار استخراج بر روی محلول زیرصافی حاصل از محلول فروشویی اصلی، به استخراج ۹۹/۱٪ رویبیدیم دست یافت. نتایج حاصل از نمودار مک‌کیب-تیل با نتایج آزمایش‌ها تطابق نداشت.
- ### منابع
1. M. Hosseini, B. M. Sparkes, G. Campbell, P. K. Lam, and B. C. Buchler, "High efficiency coherent optical memory with warm rubidium vapour," *Nature communications*, vol. 2, pp. 1-5, 2011.
  2. V. Eremyashev, D. Zherebtsov, L. Osipova, and E. Danilina, "Thermal study of melting, transition and crystallization of rubidium and cesium borosilicate glasses," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 18368-18372, 2016.
  3. P. C. Harikesh, H. K. Mulmudi, B. Ghosh, T. W. Goh, Y. T. Teng, K. Thirumal, *et al.*, "Rb as an alternative cation for templating inorganic lead-free perovskites for solution processed photovoltaics," *Chemistry of Materials*, vol. 28, pp. 7496-7504, 2016.
  4. E. Bolter, K. K. Turekian, and D. F. Schutz, "The distribution of rubidium, cesium and barium in the oceans," *Geochimica et cosmochimica Acta*, vol. 28, pp. 1459-1466, 1964.
  5. W. A. Hart, O. Beumel, and T. P. Whaley, *The chemistry of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and francium: pergamon texts in inorganic chemistry* vol. 7: Elsevier, 2013.
  6. W. C. Butterman and R. Reese Jr, "Mineral Commodity Profiles--Rubidium," 2331-1258, 2003.
  7. M. Wise, "Trace element chemistry of lithium-rich micas from rare-element granitic pegmatites," *Mineralogy and Petrology*, vol. 55, pp. 203-215, 1995.
  8. D. E. Garrett, *Handbook of lithium and natural calcium chloride*: Elsevier, 2004.
  9. I. Paukov, Y. Kovalevskaya, I. Kiseleva, and T. Shuriga, "A low-temperature heat capacity study of natural lithium micas: Heat capacity of zinnwaldite," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 99, pp. 709-712, 2010.
  10. N. Omidvari, "Surveying the ability of recovery of rubidium from leach solution of anomaly No. 5 of Saghand area, by solvent extraction," M.Sc., Shahid bahonar University of Kerman, 2007.
  11. N. Zhang, D. L. Gao, M. M. Liu, and T. L. Deng, "Rubidium and cesium recovery from brine resources," in *Advanced Materials Research*, 2014, pp. 417-420.
  12. J. Jandova, P. Dvořák, J. Formánek, and H. N. Vu, "Recovery of rubidium and potassium alums from

- drainage by sequential selective precipitation with control of pH," *Catena*, vol. 148, pp. 11-16, 2017.
35. Y. Takeda, "Synergistic Solvent Extraction of Alkali Metal Picrates by Crown Ethers," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, pp. 526-529, 1981.
  36. S. Banerjee, K. Mukhopadhyay, B. Mukhopadhyay, and S. Lahiri, "Extraction separation of  $^{86}\text{Rb}$  from  $^{85}\text{Sr}$  in trace level with 18-crown-6 in nitrobenzene," *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, vol. 252, pp. 157-160, 2002.
  37. B. Mohite and S. Khopkar, "Solvent extraction separation of rubidium with dicyclohexano-18-crown-6," *Talanta*, vol. 32, pp. 565-567, 1985.
  38. D. A. Laidler, J. F. Stoddart, F. Vögtle, E. Weber, C. L. Liotta, I. Goldberg, *et al.*, "Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues (1981): Supplement E: Part, Volume."
  39. P. Danesi, H. Meider-Gorican, R. Chiarizia, and G. Scibona, "Extraction selectivity of organic solutions of a cyclic polyether with respect to the alkali cations," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 37, pp. 1479-1483, 1975.
  40. K. Kimura, T. Maeda, and T. Shono, "Extraction of alkali metal picrates with poly-and bis (crown ether) s," *Talanta*, vol. 26, pp. 945-949, 1979.
  41. F. Habashi, *A textbook of hydrometallurgy* vol. 1: Métallurgie Extractive, 1999.
  42. U. Eliav and H. Levanon, "Formation of ion pairs in rubidium-tetrahydrofuran crown ether solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, pp. 842-847, 1980.
  43. S. Patai, *Chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulphur analogues*: Wiley, 1980.
  44. M. Kiaei, "Probability assessment of uranium, thorium, rare earth elements & ferit ores processing if Saghand area (anomaly 5)," M. Sc., shahid Bahonar university of Kerman, 2000.
  45. H. R. Jahromi, "Recovery of rare earth elements from Sagand Metasomatite Mineral Leach liquor by extraction chromatography," Atomic Energy Organization of Iranian (AEOI), 2000.
  25. S.-m. Liu, H.-h. Liu, Y.-j. Huang, and W.-j. Yang, "Solvent extraction of rubidium and cesium from salt lake brine with t-BAMBP-kerosene solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, pp. 329-334, 2015.
  26. J. Wang, D. Che, and W. Qin, "Extraction of rubidium by t-BAMBP in cyclohexane," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 1110-1113, 2015.
  27. N. E. Thomas, M. Smutz, and L. Burkhart, "Separation of thulium and ytterbium in acidic chloride solutions by fractional solvent extraction," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 10, pp. 453-458, 1971.
  28. P. Tsakiridis and S. Agatzini, "Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272," *Minerals Engineering*, vol. 17, pp. 535-543, 2004.
  29. W. Li, X. Wang, S. Meng, D. Li, and Y. Xiong, "Extraction and separation of yttrium from the rare earths with sec-octylphenoxy acetic acid in chloride media," *Separation and purification technology*, vol. 54, pp. 164-169, 2007.
  30. R. D. Abreu and C. A. Morais, "Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents," *Minerals Engineering*, vol. 61, pp. 82-87, 2014.
  31. Y. Wang, F. Li, Z. Zhao, Y. Dong, and X. Sun, "The novel extraction process based on CYANEX® 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit," *Separation and purification technology*, vol. 151, pp. 303-308, 2015.
  32. S. Alamdar Milani, M. Akbari, and M. Kiaei, "Processing of Metasomatite Deposit of Saghand Anomaly No. 5 by Sulphuric Acid Digestion," *Journal of Nuclear Science and Technology (JonSat)*, vol. 35, pp. 23-31, 2014.
  33. A. K. De, S. M. Khopkar, and R. A. Chalmers, "SOLVENT EXTRACTION OF METALS," 1970.
  34. E. Seo, Y. Cheong, G. Yim, K. Min, and J. Geroni, "Recovery of Fe, Al and Mn in acid coal mine 260, 2016.