



Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

***Separation of some Individual Rare Earth Elements
from Monazite Acidic Leach Liquor using Ion
exchange resins***

**A Thesis
Submitted for *phD. Degree of Science in Chemistry***

By

Rania Ahmed Roshdy Ezz Eldeen

**B.Sc. Chemistry 2003
M. Sc. In-Organic Chemistry 2011
Nuclear Materials Authority**

2017



Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

***Separation of some Individual Rare Earth Elements
from Monazite Acidic Leach Liquor using Ion
exchange resins***

Rania Ahmed Roshdy Ezz Eldeen
(M. Sc. In-Organic Chemistry 2011)

Submitted for PhD. Degree of Science in Chemistry

Supervision

Prof. Dr. Mostafa Mohamed Hassan Khalil

Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams university

Prof. Dr. Mohamed Shaban Atrees

Prof. of Physical Chemistry, Nuclear Materials Authority

Dr. Mohamed Demerdash Hashem

Assoc. Prof. of inorganic chemistry, Nuclear Materials Authority



Faculty of Science

Approval sheet
Title of Ph. D thesis

***Separation of some Individual Rare Earth Elements
from Monazite Acidic Leach Liquor using Ion
exchange resins***

By
Rania Ahmed Roshdy Ezz Eldeen

Submitted for PhD. Degree of Science in Chemistry
Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University

Approved by:

Prof. Dr. Mostafa Mohamed Hassan Khalil

Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University

Prof. Dr. Mohamed Shaban Atrees

Prof. of Physical Chemistry- Nuclear Materials Authority

Dr. Ahmed Yahia Abd El-rahman

Prof. of Physical Chemistry-National Center for Metals

Dr. Adly Abdallah Hanna

Prof. of Inorganic Chemistry- National Research Center

Head of department

Prof. Dr. Ibrahim H. A. Badr



Ain shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

Qualification

Name/ Rania Ahmed Roshdy Ezz Eldeen

Scientific degree/ ph. D

Department/ Chemistry

University/ Ain Shams University

B.Sc. / 2003

M.Sc. / 2011

Job/ chemist at nuclear materials authority

ACKNOWLEDGEMENTS

*Above all, praise to **ALLAH**, the lord of the world, by whose grace this work has been completed and never leaving me during this stage.*

*My deep thanks also to **Prof. Mostafa M.H.Khalil**, Prof. of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, Ain shams University for his supervision, guidance, valuable advice and patience through the duration of this study.*

*My deep thanks also to **Prof. Dr. Mohamed Shaban Atrees**, Prof. of Physical Chemistry, Nuclear Materials Authority, for suggesting the present topic of study and for continuous advice, supervision and valuable guidance during the progress of this work, without his efforts this work would not be possible.*

*I express my sincere gratitude to **Prof. Dr. Kamal Abdel Baky** Head of production sector, Nuclear Materials Authority, for his supervision, guidance, his help in the interpretation of the results, his support, dedication and true concern for his students has enabled me to maximize my learning experience. For that, I am most grateful.*

*I am very grateful my supervisor **Dr. Mohamed Demerdash Hashem, Dr. Aziza Ibrahim Lutfi, and Dr. Hend Salem** Nuclear Materials Authority and I wish to thank them deeply for their valuable efforts, constant advice, continuous enthusiasm, helpful discussions and numerous helps during the course of this work,*

My thanks and best wishes are extended to all members of Rare Earth Elements Separation Project, for their support and huge facilities offered in different ways during the progress of this work.

Of course, my life at NMA would not have been so colourful and cheerful without my great friends who have my days at NMA full of sweet.

I cannot thank my husband and my family enough for their encouragement, and counsel. To my parents, I owe everything. They have taught me many things. So I thank all my family members for their support, kindness, love and encouragement.

Rania Roshdy



كلية العلوم

فصل بعض العناصر الارضية النادرة من الوسط الحامضي الناتج من
اذابة خامة المونازيت باستخدام راتنجات التبادل الايوني

رسالة مقدمة من

رانيا احمد رشدى عز الدين
(ماجستير الكيمياء ٢٠١١)

درجة دكتوراة الفلسفة في العلوم تخصص "الكيمياء غير العضوية"

تحت إشراف:

أ.د/ مصطفى محمد حسن خليل

أستاذ الكيمياء غير العضوية - كلية العلوم - جامعة عين شمس

أ.د/ محمد شعبان عتريس

استاذ الكيمياء الفيزيائية - هيئة المواد النووية

د/ محمد دمرداش هاشم

استاذ مساعد الكيمياء غير العضوية - هيئة المواد النووية



كلية العلوم

فصل بعض العناصر الارضية النادرة من الوسط الحامضي الناتج
من اذابة خامة المونازيت باستخدام راتنجات التبادل الايوني

إعداد

رانيا احمد رشدى عز الدين
(ماجستير الكيمياء ٢٠١١)

للحصول علي

درجة نكتوراة الفلسفة في العلوم تخصص "الكيمياء غير العضوية"

قسم الكيمياء

كلية العلوم – جامعة عين شمس

٢٠١٧



كلية العلوم
قسم الكيمياء

عنوان الرسالة:

"فصل بعض العناصر الأرضية النادرة من الوسط الحامضي الناتج من اذابة خامه
راتنجات التبادل الايوني المونازيت باستخدام"

اسم الطالب / رانيا احمد رشدى عز الدين

الدرجة العلمية / الدكتورة

القسم / الكيمياء

الكلية / العلوم

الجامعة / عين شمس

سنة المنح / ٢٠١٧



كلية العلوم

شكر

أشكر الأساتذة الذين قاموا بالإشراف وهم:

أ.د/ مصطفى محمد حسن خليل

استاذ الكيمياء غير العضوية - كلية العلوم - جامعة عين شمس

أ.د/ محمد شعبان عتريس

استاذ الكيمياء الفيزيائية - هيئة المواد النووية

د/ محمد دمرداش هاشم

استاذ مساعد الكيمياء غير العضوية - هيئة المواد النووية

ثم الأساتذة الذين تعاونوا معي في البحث وهم:

أ.د/ كمال عبد الباقي علي ربيع

رئيس قطاع الانتاج - هيئة المواد النووية

د/ عزيزة ابراهيم لطفي

استاذ مساعد الكيمياء غير العضوية - هيئة المواد النووية

وكذلك الهيئات الآتية:

١ - مشروع فصل العناصر الأرضية النادرة - قسم مواد المفاعلات - هيئة المواد النووية.

٢ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عين شمس.



كلية العلوم

رسالة / الدكتوراة

اسم الطالب/ رانيا احمد رشدى عز الدين

عنوان الرسالة / فصل بعض العناصر الارضية النادرة من الوسط الحامضي الناتج من اذابة خامه المونازيت باستخدام راتنجات التبادل الايونى

تحت إشراف:

أ.د/ مصطفى محمد حسن خليل أستاذ الكيمياء غير العضوية -كلية العلوم -جامعة عين شمس

أ.د/ محمد شعبان عتريس أستاذ الكيمياء الفيزيائية- هيئه المواد النوويه

د/ محمد دمرداش هاشم أستاذ مساعد الكيمياء غير العضوية- هيئه المواد النوويه

لجنة التحكيم:

أ.د/ مصطفى محمد حسن خليل أستاذ الكيمياء غير العضوية -كلية العلوم -جامعة عين شمس

أ.د/ محمد شعبان عتريس أستاذ الكيمياء الفيزيائية- هيئه المواد النوويه

أ.د/ احمد يحيى عبد الرحمن أستاذ الكيمياء الفيزيائية- مركز بحوث وتطوير الفلزات.

أ.د/ عدلي عبدالله حنا أستاذ الكيمياء غير العضوية- المركز القومي للبحوث.

ختم اللاهارة:

الدرسات العليا:

لميزت الرسالة بتاريخ: / / ٢٠١٧

موافقة مجلس الجامعة: / / ٢٠١٧

موافقة مجلس الكلية: / / ٢٠١٧

CONTENTS

ACKNOWLEDGMENTS	i
ABSTRACT	iii
CONTENTS	v
LIST OF FIGURES	x
LIST OF TABLES	xvii
AIM OF WORK	xviii

CHAPTER I

LITERATURE SURVEY

1.1. Rare Earth Elements	1
1.2. Mineral Recourses	3
1.2.1. Monazite	4
1.2.2. Bastnasite	6
1.2.3. Xenotime	7
1.3. Properties of the Atoms and Ions	7
1.3.1. Lanthanide Contraction	7
1.3.2. Electronic Configuration and Position in the Periodic table	9
1.3.3. Oxidation States	11
1.3.4. Magnetic Properties	11
1.3.5. Characteristics of Rare Earth Elements Absorption Spectra	11
1.3.6. Complexation of Lanthanides	13
1.3.7. Eh-pH (Pourbaix) Diagrams	15
1.4. Ore Processing.	16
1.4.1. Physical processing of black sands	16
1.4.2. Chemical treatment	19
1.5. Group and Individual Separation of Rare Earths	23
1.5.1. Fractional Crystallization	23
1.5.2. Fractional Precipitation	24
1.5.3. Selective Redox Approach (Separation Based on Valence Change)	24

1.5.4. Ion Exchange	27
1.5.4.1. Chemistry of REE extraction by ion exchange resins	28
1.5.4.2. Current practice for REE extraction by ion exchange	29
1.5.5. Solvent Extraction	30
1.5.6. Most Recent Separation Techniques	33
1.6. Uses and applications of REEs.	34
1.6.1. Metallurgy	35
1.6.2. Catalysis	35
1.6.3. Energy Production	35
1.6.4. Glass and ceramics	36
1.6.5. Magnets	36
1.6.6. Phosphors	38
1.6.7. Reactor technology	38
1.6.8. Other applications	38
1.7. Biological Effects of Rare Earth Elements	38
1.8. Economic Aspects	38
1.8.1. Producers	38
1.8.2. World Mine Production and Reserves	39
1.8.3. REE Resources in Egypt	40
1.8.4. Consumption	41
1.9. Methods of Analysis and Determination of REE	41
1.9.1. Spectrophotometric Methods	41
1.9.2. Optical Emission Spectroscopy	44
1.9.3. X-ray Fluorescence and X-ray Absorption Spectroscopy	45
1.9.4. Neutron activation analysis	46
1.9.5. Ion Chromatography (IC)	46

CHAPTER II

MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES

2.1. Chemicals and Reagents	47
2.1.1. Chemicals	47
2.1.2. Reagents	48
2.2. Instruments and Equipment	48
2.3. Materials	51

2.3.1. Egyptian monazite mineral beach black sand	51
2.3.2. Preparation of rare earth, thorium and uranium cakes from Egyptian monazite (85%, -125 mesh)	52
2.3.3. Preparation of the chitosan acryloyl thiourea (CATU) derivative	57
2.4. Analytical Procedures	59
2.5. Thorium Analysis	59
2.5.1. Oxalic Acid Hexamine Precipitation Method	59
2.5.2. Determination of Thorium Using Arsenazo III	60
2.6. Rare Earth Elements Analysis	60
2.6.1. Oxalate Precipitation Method	60
2.6.2. Determination of Total REEs Using Arsenazo III	61
2.7. Determination of U (VI)	61
2.8. Identification of the Produced Cake Concentrates	62
2.9. Experiments of different constituent's precipitation from leach liquor	63
2.9.1. Studying of Thorium Precipitation Efficiency	63
2.9.2. Studying of Rare Earths Precipitation Efficiency	64
2.9.3. Studying Uranium Precipitation Efficiency	64
2.10. Ion exchange REEs' separation procedure	65
2.10.1. Ion exchange REEs' separation procedure using citrate eluting agent.	65
2.10.2. Ion exchange REEs' separation procedure using chitosan acryloyl thiourea (CATU) derivative	66
2.11. Chitosan extraction	66
2.12. Uptake measurements	66
2.12.1. Adsorption Studies	66
2.12.2. Adsorption kinetics	67
2.12.3. Adsorption isotherms	67
2.13. Elution experiments	68

CHAPTER III

RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Characterization of the Monazite Ore	70
3.1.1. Chemical analysis of monazite ore	70
3.1.2. Digestion of monazite by sulphuric acid	71
3.2. Separation of crude thorium concentrate	75
3.2.1 Purification stages	76
3.2.2. Purification of thorium from nitric acid media	79
3.2.3. Purification of thorium from hydrochloric acid media	81
3.2.4. Purification of thorium from sulfuric acid media	82
3.2.5. Thorium content separation and purification balanced pathway	82
3.2.6. Up-scaling experiment and pre-conceptual pilot unit	84
3.3. Uranium recovery	85
3.4. Group and Individual REEs Isolation and Precipitation from effluent solutions	87
3.4.1. REEs group purification	87
3.4.1. a. Hydrochloric Acid Dissolution	87
3.4.1. b. Selective Precipitation	87
3.4.2. REEs individual isolation and precipitation	87
3.4.2. a. Oxidation and precipitation of cerium	88
3.4.2. b. Dissolution of Ln (III) with nitric acid	90
3.4.2. c. Lanthanum and didymium separation	93
3.5. REEs separation from Rosetta Monazite Concentrate using acryloyl thiourea (CATU) derivative	100
3.5.1. Characteristics of the synthesized acryloyl thiourea (CATU) derivative	100
3.5.2. Uptake studies using batch method	103
3.5.3. Effect of adsorbent dose on sorption	105
3.5.4. The Effects of Initial Concentration of Metal	106
3.5.5. Effect of equilibration time on the adsorption process of La (III)	107
3.5.6. Equilibrium adsorption isotherm	109