

## استحصال سریم اکسید از مخلوط عناصر نادر خاکی حاصل از کنسانتره فسفات اسفوردی

سعید مهدی یانی<sup>۱</sup>، محمود عبدالهی<sup>۲\*</sup>، فراز سلطانی<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
۲- استاد، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران  
۳- استادیار، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی اراک، اراک

(دریافت ۱۳۹۸/۰۹/۱۲، پذیرش ۱۳۹۹/۰۲/۱۷)

### چکیده

یکی از چالش‌های تولید عناصر نادر خاکی (REE)، دشواری جدایش آنها از یکدیگر است. از این رو در تحقیق پیش‌رو امکان جداسازی و تولید اکسید سریم خالص از کنسانتره کربناتی مخلوط REE حاوی ۲۲/۷۵ درصد سریم، ۹/۴ درصد لانتانیم و ۸/۶ درصد نیودیمیم (مجموع REE ۴۱/۵۱ درصد) حاصل از فرآوری کنسانتره فسفات اسفوردی بررسی شد. دو روش برای جدایش سریم از سایر REE استفاده شد. در روش اول، با توجه به انحلال پذیری کم  $Ce^{4+}$ ، کلسیناسیون کنسانتره کربناتی و تبدیل کربنات سریم به اکسید سریم و انحلال انتخابی سایر REE بررسی شد. در روش دوم، قبل از ترسیب REE به فرم کربناتی، امکان اکسیداسیون سریم در محلول سولفات با پتاسیم-پرمنگنات و جدایش انتخابی آن از سایر REE بررسی شد. نتایج کلسیناسیون کنسانتره کربناتی نشان داد که در صورت لیچینگ کلسین با اسید نیتریک ۱ مولار در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت، تنها ۳۵ و ۴۵ درصد از لانتانیم و نیودیمیم حل شد. با لیچینگ کلسین توسط اسید نیتریک ۴ مولار در دمای ۸۰ درجه و زمان ۲ ساعت، اگرچه بیش از ۹۰ درصد عناصر لانتانیم و نیودیمیم حل شد اما ۳۵ درصد از سریم نیز به صورت محلول درآمد (لیچینگ انتخابی نبود). در روش دوم با استفاده از پتاسیم پرمنگنات با نسبت استوکیومتری ۱/۵ برابر سریم،  $pH=3.5$  و مدت زمان ۱ ساعت، ۹۸ درصد سریم محلول به صورت  $Ce(OH)_4$ ، به همراه کمتر از ۱ درصد از سایر REE رسوب کرد. هیدروکسید حاصل برای تولید  $CeO_2$  در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شد و در نهایت با خلوص ۹۹ درصد به دست آمد.

### کلمات کلیدی

فسفات اسفوردی، کنسانتره کربناتی مخلوط عناصر نادر خاکی، اکسید سریم، پرمنگنات پتاسیم.

## ۱- مقدمه

عناصر نادر خاکی (REE)<sup>۱</sup>، ۱۷ عنصر از جدول تناوبی شامل ۱۵ عنصر از گروه لانتانیدها و ۲ عنصر ایتريم و اسکاندیم است. سریم، فراوانترین و کمیابترین و تولید، کمیابترین عنصر نادر خاکی است. برخلاف فلزات معمول مانند مس و سرب که در ذخایر طبیعی متمرکز شده‌اند، عناصر نادر خاکی بسیار پراکنده و غیرمتمرکز هستند و فرآیندهای کمپلکس‌سازی و کانی‌زایی آنها بسیار کم است. شاید به همین دلیل به‌عنوان عناصر کمیاب نامیده می‌شوند [۱].

این عناصر در کانی‌های مختلفی از جمله سیلیکات‌ها، هالیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و غیره یافت می‌شوند. باستانزیت<sup>۲</sup>، مونازیت، زنونیم و آپاتیت، مهم‌ترین کانی‌های نادر خاکی هستند [۲]. ذخایر فسفاتی یکی از مهم‌ترین ذخایر ثانویه حاوی عناصر نادر خاکی هستند [۳]. ذخایر فسفاتی به دو گروه آذرین و رسوبی تقسیم می‌شوند که کانسنگ‌های آذرین ۱۰ تا ۱۵ درصد کل ذخایر دنیا را تشکیل می‌دهند [۴]. عیار REE در کانسنگ‌های فسفاتی آذرین حدود ۱-۲ درصد و خیلی بیشتر از کانسنگ‌های فسفاتی رسوبی است [۳، ۴]. در اغلب ذخایر فسفاتی، آپاتیت با فرمول شیمیایی  $(Ca, REE, \dots)_5 (PO_4)_3 (F, OH, Cl)$ ، مهم‌ترین کانی حاوی فسفر و REE است [۵].

مطالعات محدود انجام‌شده برای اکتشاف منابع REE در ایران، حاکی از آن است که کانسنگ‌های فسفاتی ایران مرکزی، یکی از اصلی‌ترین منابع برای این عناصر در داخل کشور به‌شمار می‌رود [۶]. یکی از مهم‌ترین ذخایر فسفات و REE ایران با منشأ آذرین، معدن فسفات اسفوردی (استان یزد، بافق) است [۷]. کانسنگ استخراجی از این معدن در کارخانه فلوتاسیون مجاور معدن، پرعیار و از آن کنسانتره فسفاتی حاوی ۱۶٫۳۱ درصد فسفر و ۱٫۲ درصد REE تولید می‌شود [۸].

تحقیقات قبلی نویسندگان، نشان داده است که برای بازیابی فسفات و REE از کنسانتره فسفات اسفوردی، باید ابتدا کلسیم و فسفر موجود در کنسانتره توسط اسید نیتریک یا اسید فسفریک حل شود تا عیار مجموع عناصر نادر خاکی در پسماند لیچینگ از ۱٫۲ تا ۱۷٫۵ درصد افزایش یابد. در اینصورت، عناصر نادر خاکی را می‌توان به‌صورت اقتصادی از پسماند، بازیابی و پس از مراحل پخت اسیدی، لیچینگ با آب و ترسیب کربناتی، کنسانتره خالصی از مجموع REE تولید کرد [۹-۱۱]. در اغلب کنسانتره‌های مخلوط عناصر نادر خاکی،

اولین مرحله در جدایش عناصر نادر خاکی، جدایش سریم است تا مقدار عناصر در محلول افزایش یابد و به‌روش استخراج حلالی، جدایش بهتری اتفاق افتد [۱۲]. به دنبال تحقیقات قبلی نویسندگان، در این پژوهش پس از تولید کنسانتره مخلوط REE از فسفات اسفوردی (با استفاده از روش اجرا شده توسط نویسندگان در تحقیقات گذشته)، امکان جداسازی عنصر سریم از کنسانتره مخلوط عناصر نادر خاکی با استفاده از روش ترسیب بررسی شده است.

اغلب مطالعات و بررسی‌های انجام‌شده بر روی بازیابی عناصر نادر خاکی، برای فراهم کردن محلول حاوی چند عنصر نادر خاکی و عاری از ناخالصی و یا برای بازیابی و جدایش عناصر نادر از محلول‌های سنتز شده بوده است [۱۳، ۱۴]. از این‌رو، نوآوری این پژوهش در استفاده از محلول واقعی و بررسی جدایش کامل سریم از دیگر عناصر نادر خاکی و در نهایت تولید اکسید سریم است.

## ۲- پیشینه تحقیق

جداسازی عناصر نادر خاکی به‌دلیل شباهت در خواص آنها، بسیار دشوار و شامل کریستالیزاسیون و رسوب‌دهی جزبه‌جز، تبادل یونی و استخراج حلالی هستند [۱۳]. همان‌طور که بیان شد، اولین مرحله در جدایش عناصر نادر خاکی شامل جداسازی سریم با استفاده از روشی مناسب است [۱۵]. اکسیداسیون سریم در حالت چهار ظرفیتی رایج‌ترین روش برای جدایش آن از سایر لانتانیدها است. سریم می‌تواند توسط عوامل اکسند از قبیل هیپوکلریت،  $H_2O_2$ ، اکسیژن اتمسفر، یا به‌صورت الکترولیتی در pH مناسب، اکسیدشده و به‌صورت هیدروکسید سریم (IV) رسوب کند [۱۳]. در کارخانه، پس از فرآیند مولی کورپ<sup>۳</sup>، از مونتین برای جدایش سریم استفاده می‌شود که این فرآیند شامل کلسیناسیون کنسانتره فلوتاسیون باستانزیت در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد است تا سریم، اکسید شود. سپس، از اسید هیدروکلریک ۳۰ درصد استفاده می‌شود تا عناصر نادر خاکی سه‌ظرفیتی حل شود و سریم (Ce) به صورت نامحلول باقی بماند [۱۵]. میدوسکی<sup>۴</sup> و همکاران (۱۹۸۸) ابتدا کنسانتره هیدروکسیدی عناصر نادر خاکی را در حضور هوا و دمای ۱۲۰ تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده و سپس از اسید نیتریک برای انحلال هیدروکسید عناصر نادر خاکی سه‌ظرفیتی استفاده کرده‌اند [۱۶]. موریس و آبرو<sup>۵</sup> (۲۰۱۰)

نوآوری تحقیق پیش رو، بررسی جدایش انتخابی سریم از کنسانتره مخلوط (جامد) و محلول سولفاتی حاوی غلظت های کم از عنصر سریم است.

### ۳- مواد، روش و تجهیزات

#### ۳-۱- مشخصات نمونه کنسانتره فسفات اسفوردی

نمونه مورد استفاده در این تحقیق، کنسانتره فسفات اسفوردی با  $d_{80}$  برابر با ۵۴ میکرون است که در تحقیقات قبلی نویسندگان استفاده شده و در آزمایشگاه موجود بوده است. نتایج تحقیقات گذشته نویسندگان نشان داد که کنسانتره فسفات اسفوردی حاوی ۱۶٫۳۱ درصد فسفر، ۳۷٫۱۳ درصد کلسیم، ۱٫۲ درصد مجموع عناصر نادر خاکی، ۲٫۹۱ درصد آهن، ۳ درصد فلور و ۰٫۳ درصد کلر است. کانی های موجود در کنسانتره عبارتند از آپاتیت (۸۸٫۶۸ درصد)، مونازیت (۱٫۲ درصد)، زنونیم (۰٫۲۳ درصد)، همتیت و مگنتیت (۴٫۷۵ درصد)، کلسیت و دولومیت (۲٫۳۴ درصد) و سایر کانی ها از جمله کانی های سیلیکاته (۲٫۸ درصد) [۱۰]. علاوه بر این، تحقیق قبلی نویسندگان روی نمونه یکسان نشان داد که کانی آپاتیت در کنسانتره فسفات اسفوردی به شکل  $(PO_4)_3(Ca,REE,...)_2(OH)_3$  است [۱۰].

#### ۳-۲- تولید کنسانتره کربناتی مخلوط عناصر نادر خاکی و جداسازی سریم از سایر عناصر نادر خاکی

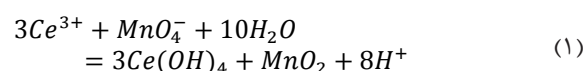
تحقیق پیش رو را می توان به دو مرحله تقسیم بندی کرد:

- مرحله اول: مطابق شکل ۱، با استفاده از روشی که توسط سلطانی و همکاران ارائه شده است [۱۱، ۱۰]، از کنسانتره فسفات اسفوردی، کنسانتره کربناتی مخلوط عناصر نادر خاکی حاوی ۴۱٫۱۵ درصد مجموع عناصر نادر خاکی تولید شد.
- مرحله دوم: اکسیداسیون سریم از محلول حاصل از پخت اسیدی و لیچینگ با آب (قبل از تولید کنسانتره کربناتی) و جدایش انتخابی سریم از کنسانتره مخلوط عناصر نادر خاکی (شکل ۱).

#### ۳-۲-۱- اکسیداسیون سریم در محلول سولفاتی قبل از ترسیب کربناتی عناصر نادر خاکی

برای اکسیداسیون سریم موجود در محلول سولفاتی حاصل از پخت اسیدی - لیچینگ با آب، از پتاسیم پرمنگنات (با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک) استفاده شد.

بیان کرده اند که  $Ce^{3+}$  در معرض حباب های هوا در محیط قلیایی به  $Ce^{4+}$  تبدیل می شود. در محیط اسیدی نیز، استفاده از اکسند های قوی می تواند سبب تبدیل  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  شود [۱۷]. Shilov و همکاران (۲۰۱۳) از گاز اوزون برای ترسیب انتخابی سریم از محلول استفاده کردند [۱۸]. Zou و همکاران (۲۰۱۴) با استفاده از هوای مرطوب در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، زمان ۴ ساعت و pH برابر با ۱۳، توانستند ۹۷ درصد  $Ce^{3+}$  را به  $Ce^{4+}$  اکسید کنند [۱۹]. Nevalchev و همکاران (۲۰۱۵)، از پراکسید هیدروژن برای تبدیل  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  استفاده کردند و توانستند ۹۷٫۴ درصد از کل سریم موجود در خوراک اولیه را بازیابی کنند [۲۰]. Ho و همکاران (۲۰۱۴)، از هیپوکلریت سدیم برای اکسیداسیون سریم موجود در محلول کلریدی استفاده کردند و توانستند آن را به صورت انتخابی به شکل هیدروکسید رسوب دهند [۲۱]. Abreu و Morais (۲۰۱۰) پرمنگنات پتاسیم در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و نسبت استوکیومتری ۱ به ۱ را برای ترسیب  $CeO_2$  با خلوص ۹۹ درصد از محلول سولفاتی حاصله از هضم مونازیت به کار بردند [۱۷]. واکنش پرمنگنات در محیط اسیدی در رابطه ۱ نشان داده شده است. تغییر انرژی آزاد واکنش مورد اشاره، ۱۸۳٫۶۹ - کیلوژول بر مول است که نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش است [۱۵].



McNeice و همکاران (۲۰۱۹ و ۲۰۲۰)، از ۴ اکسند پراکسید هیدروژن، هیپوکلریت سدیم، پرمنگنات پتاسیم و اسید کارو برای اکسیداسیون  $Ce^{3+}$  در محیط کلریدی در محدوده pH ۱ تا ۴، دمای ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتی گراد و نسبت های استوکیومتری اکسند/سریم مختلف استفاده کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که پرمنگنات پتاسیم و اسید کارو، بهترین اکسند ها برای سریم در محیط کلریدی هستند. نتایج آزمایش های این محققان نشان داد که هرچه غلظت سریم در محلول بیشتر باشد، نرخ اکسیداسیون و ترسیب افزایش می یابد و در غلظت های بیشتر از ۸ گرم در لیتر، اکسیداسیون به صورت کامل انجام می شود و دما، اثر قابل توجهی در فرآیند اکسیداسیون ندارد [۱۵، ۱۲].

از آنجا که بیشتر تحقیقات مرتبط با جدایش انتخابی سریم در محیط های کلریدی و نیتراتی بوده است، یکی از جنبه های

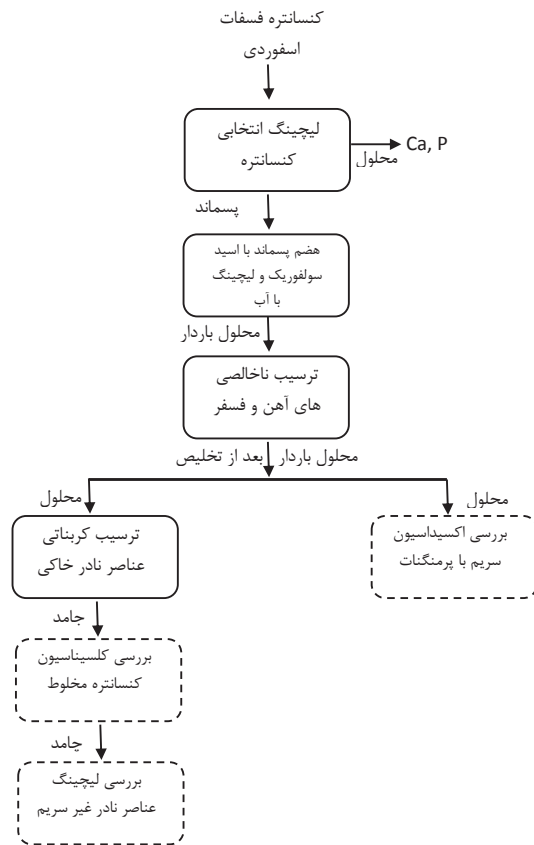
کلسیم (CaO) و منگنز ( $MnO_2$ ) و سایر ناخالصی‌ها در کنسانتره سریم تولیدشده (پس از کلسیناسیون)، روش تجزیه شیمیایی ذوب قلیایی و سپس آنالیز ICP-OES به کار گرفته شد. برای مشخص کردن دقت روش تعیین خلوص اکسیدسریم، پس از دریافت نتایج آزمایش کنسانتره اکسیدسریم خالص، از موازنه جرم سریم در محلول سولفاتی بعد از اکسیداسیون با پرمنگنات پتاسیم و سریم موجود در کنسانتره سریم تولیدشده، استفاده شد. به عبارتی، سریم موجود در محلول سولفاتی قبل از اکسیداسیون با پرمنگنات، باید با مجموع سریم در کنسانتره تولیدشده و سریم موجود در محلول بعد از اکسیداسیون، برابر باشد.

### ۲-۲-۲- کلسیناسیون کنسانتره کربناتی مخلوط عناصر نادر خاکی و لیچینگ انتخابی عناصر نادر خاکی غیرسریم (سه ظرفیتی‌ها)

برای کلسیناسیون کنسانتره کربناتی عناصر نادر خاکی در فشار اتمسفر و محیط هوا، وزن مشخصی از جامد، درون بوته ریخته شد و در کوره با دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار گرفت. پس از سرد شدن، نمونه به مدت ۲ ساعت با اسیدنیتریک در غلظت‌های ۱ و ۴ مولار، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد لیچ شد. برای بررسی اثر فرآیند کلسیناسیون و هم‌چنین لیچینگ انتخابی عناصر نادر خاکی غیرسریم، مقدار سریم، لانتانیم و نئودیمیم موجود در محلول، قبل و بعد از انجام عملیات اکسیداسیون به روش ICP-OES (دستگاه Varian مدل VISTA-PRO موجود در آزمایشگاه ICP دانشگاه تربیت مدرس) اندازه‌گیری شد.

### ۳-۲-۳- رسم نمودار Eh-pH

برای تحلیل شرایط ترمودینامیکی در روش اکسیداسیون سریم در محلول سولفاتی قبل از ترسیب کربناتی عناصر نادر خاکی، با در نظر گرفتن گونه‌های آرایه‌شده در جدول ۱، از نرم‌افزار تحلیل ترمودینامیکی Spana© (نسخه اول ۲۰۱۵) که در دانشگاه KTH سوئد توسعه داده شده است، استفاده شد [۲۲]. برای گونه‌های  $Ce(OH)_{4(am)}$ ،  $Ce_2(SO_4)_{3(s)}$  و  $Ce_2(SO_4)_{3(s)}.8H_2O$  که اطلاعات مربوط به ثابت تعادل آنها در نرم افزار وجود نداشت، ابتدا تغییر انرژی آزاد گیبس مربوط به واکنش تشکیل، محاسبه و سپس با استفاده از رابطه ۲ [۲۳]، ثابت تعادل معلوم و به نرم‌افزار اضافه شد.



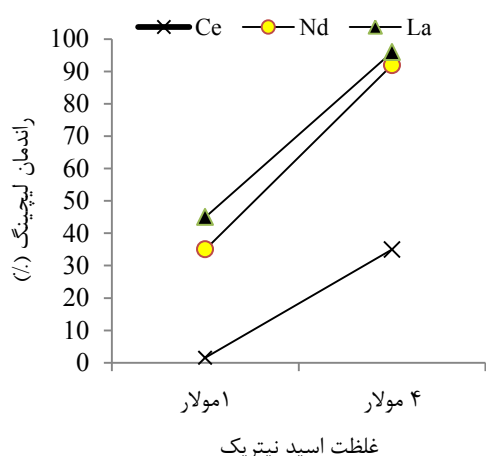
شکل ۱: طرح واره انجام مراحل تحقیق (خطوط پر، مرحله‌ای که براساس تحقیقات گذشته نویسندگان انجام شده است و خط چین‌ها، مراحل انجام‌شده در تحقیق پیش‌رو را نشان می‌دهند).

آزمایش‌های این بخش در نسبت استوکیومتری ۱/۵ به ۱ از پرمنگنات پتاسیم به سریم موجود در محلول، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و pH برابر با ۳/۵ انجام شد. برای تنظیم pH از NaOH (با خلوص آزمایشگاهی بیشتر از ۹۵ درصد ساخت شرکت دکتر مجلی) استفاده شد. برای محاسبه راندمان اکسیداسیون، مقدار سریم موجود در محلول، قبل و بعد از انجام عملیات اکسیداسیون به روش ICP-OES (دستگاه Varian مدل VISTA-PRO ساخت ایالات متحده آمریکا موجود در آزمایشگاه ICP دانشگاه تربیت مدرس) اندازه‌گیری شد. هم‌چنین، برای شناسایی رسوب حاصل از این مرحله، از آزمایش XRD (دستگاه XRD Philips مدل X'Pert MPD ساخت هلند موجود در دانشگاه تربیت مدرس) استفاده شد. به منظور تعیین خلوص اکسیدسریم تولیدشده از روش تجزیه مولتی اسید و به کارگیری هضم میکروویو و سپس آنالیز ICP-OES (شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما) استفاده شد. برای تعیین ناخالصی‌های

محلول رقیق اسیدنیتریک (۱مولار)، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت به منظور پرعیارسازی اکسیدسربیم باقی‌مانده در جامد و انحلال ترکیبات اکسیدی سایر عناصر نادر خاکی. ۲. روش دوم: انحلال کلسین با محلول غلیظ اسید نیتریک (۴مولار) و استخراج حلالی با TBP برای جدایش سربیم؛ در صورت مناسب‌نبودن خلوص اکسیدسربیم در روش قبل.

نتایج آنالیز محلول به‌دست آمده از لیچینگ کلسین با اسید نیتریک ۱ مولار نشان داد که بازیابی عناصر سربیم، لانتانیم و نئودیمیم به‌ترتیب برابر ۱،۵، ۳۵ و ۴۵ درصد است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، میزان بازیابی سربیم پایین بود اما عناصر لانتانیم و نئودیمیم نیز به‌طور کامل، لیچ نشدند. به‌همین دلیل روش اول به‌دلیل اتلاف بیشتر از ۵۰ درصد عناصر لانتانیم و نئودیمیم و هم‌چنین عدم امکان تولید اکسیدسربیم خالص در پسماند، برای ادامه کار مناسب تشخیص داده نشد.

لیچینگ کلسین با هدف انحلال کامل کنسانتره اکسید عناصر نادر خاکی در شرایط غلظت ۴ مولار اسید نیتریک، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت پی‌گیری شد. بعد از اتمام فرآیند و آنالیز محلول همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، بیش از ۹۰ درصد عناصر لانتانیم و نئودیمیم و ۳۵ درصد سربیم موجود وارد محلول شده‌اند.



شکل ۲: انحلال کلسین حاصل از کلسیناسیون کنسانتره مخلوط عناصر نادر خاکی در اسید نیتریک با غلظت‌های ۱ و ۴ مولار، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

که در آن:

$\Delta G_r^0$ : تغییر انرژی آزاد استاندارد واکنش بر حسب کیلوژول بر مول  
 R: ثابت جهانی گازها برابر با ۰٫۰۰۸۳۱۴ کیلوژول بر مول بر درجه کلوین  
 T: دما بر حسب درجه کلوین است.

جدول ۱:  $\Delta G_{f,298K}^0$  مربوط به گونه‌های مهم در سیستم سربیم-سولفات آب [۲۴،۲۳]

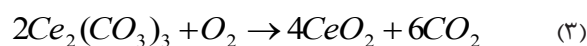
گونه	$\Delta G_{f,298K}^0$	گونه	$\Delta G_{f,298K}^0$
Ce	۰	$Ce_2(OH)_3^{5+}$	-۱۷۵۴٫۹
$Ce^{3+}$	-۶۷۷٫۰	$Ce_3(OH)_3^{5+}$	-۳۰۱۰٫۴
$Ce^{4+}$	-۵۰۸٫۵	$Ce(OH)_{4(s)}$	-۱۴۲۸٫۷
$CeOH^{2+}$	-۸۷۷٫۸	$Ce_2(SO_4)_3(s)$	-۸۶۱٫۱
$Ce(OH)_{3(s)}$	-۱۲۷۱٫۵	$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O(s)$	-۵۵۳۳٫۸
$Ce(OH)_2^{2+}$	-۹۸۶٫۰	$CeSO_4^+$	-۱۴۴۱٫۹
$Ce_2(OH)_2^{4+}$	-۱۷۲۹٫۷	$Ce(SO_4)_2^-$	-۲۱۹۱٫۹
$Ce_2(OH)_6^{6+}$	-۱۵۱۴٫۹		
$\Delta G_{f,298K}^0$ : تغییر انرژی آزاد تشکیل گونه در دمای ۲۹۸٫۱۵ کلوین.			

#### ۴- نتایج و بحث

در این بخش، نتایج مربوط به استفاده از دو روش مختلف کلسیناسیون کنسانتره مخلوط کربناتی و اکسیداسیون سربیم قبل از ترسیب و تولید کنسانتره مخلوط کربناتی، به صورت جداگانه مورد بحث قرار گرفته است.

##### ۴-۱- کلسیناسیون کنسانتره مخلوط عناصر نادر خاکی

هدف از انجام آزمایش‌های این بخش، اکسیداسیون  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  (تبدیل کربنات سربیم به  $CeO_2$  بوده است. واکنش اکسیداسیون مربوط به فرآیند کلسیناسیون کنسانتره مخلوط عناصر نادر خاکی طبق رابطه ۳ است:

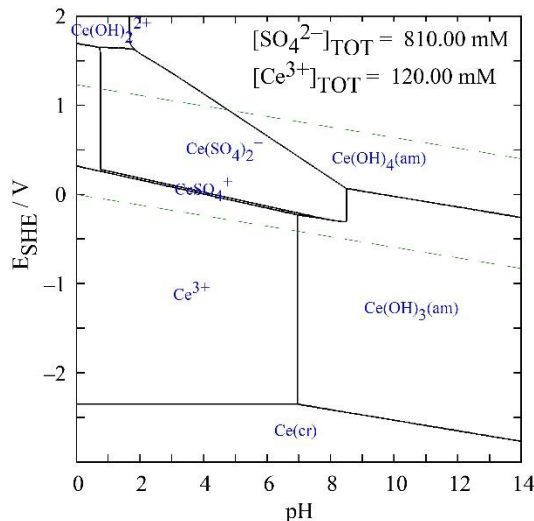


بعد از سرد شدن نمونه کلسینه شده، با توجه به دشوارتر بودن انحلال اکسید سربیم نسبت به دیگر اکسیدهای عناصر نادر خاکی، نمونه مورد نظر به دو روش زیر لیچ شد:

- روش اول: انحلال اکسید مخلوط عناصر نادر خاکی با

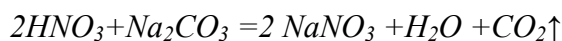
جدول ۲: غلظت عناصر موجود در محلول بعد از مرحله ترسیب آهن و فسفر و قبل از ترسیب کربناتی عناصر نادر خاکی (غلظت‌ها بر حسب میلی‌گرم بر لیتر)

Nd	La	Ce	Fe	P	Mg	Ca
۱۶۰	۲۰۱	۵۰۳	۳۳	۰٫۳۳	۳۳۱	۱۵۶



شکل ۳: دیاگرام Eh-pH سریم - سولفات - آب در شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد،  $[Ce^{3+}] = 0.12M$  و  $[SO_4^{2-}] = 0.81M$  با استفاده از نرم افزار تحلیل ترمودینامیکی Spana

(۴)



به دلیل این که غلظت سریم موجود در محلول‌های مورد آزمایش در این تحقیق، حدود ۵۰۳ میلی‌گرم در لیتر و به مراتب، کمتر از غلظت نمونه‌های مطالعه شده در دیگر تحقیقات است، بنابراین نرخ تولید اسید، کاهش می‌یابد که pH را کنترل پذیرتر می‌کند. در نتیجه، در این تحقیق، کربنات سدیم به محلول اضافه نشد. مطابق شکل ۳، pH در حین فرآیند اکسیداسیون و ترسیب، یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر نرخ اکسیداسیون، ترسیب، بازیابی و خلوص سریم است. در طول فرآیند، pH با NaOH تنظیم شد و هیچ‌گونه عامل خنثی‌کننده‌ای اضافه نشد. این اثر در واکنش ۵ و شکل ۳ نیز نشان داده شده است. مطابق واکنش ۵، افزایش pH (کاهش غلظت  $H^+$ ) سبب تسهیل ترسیب سریم به شکل  $Ce(OH)_{4(s)}$  می‌شود.

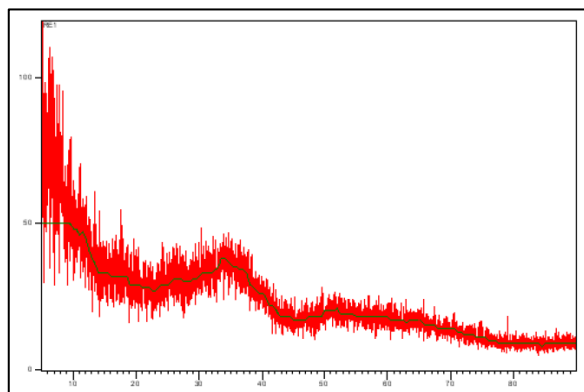
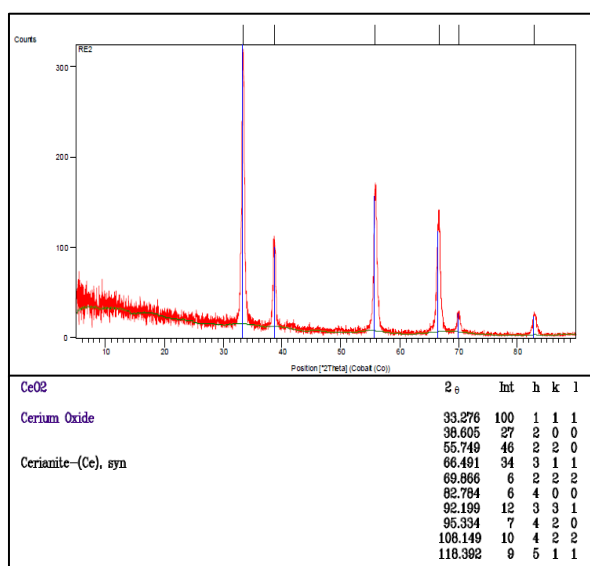
نتایج حاصل نشان داد که امکان حداکثر انحلال اکسید لانتانیم و نئودیمیم با شرط حداقل انحلال اکسیدسریم وجود ندارد (عدم انحلال انتخابی)؛ از طرف دیگر، انحلال کامل اکسیدسریم در شرایط مذکور و حتی در زمان‌های بیشتر هم امکان‌پذیر نبود، لذا از ادامه آزمایش‌ها برای جدایش سریم به روش لیچینگ دیگر عناصر نادر خاکی به غیر از سریم، صرف‌نظر شد.

#### ۲-۴- روش اکسایش با پتاسیم پرمنگنات ( $KMnO_4$ )

عدم انحلال انتخابی  $CeO_2$  در اسیدنیتریک غلیظ (۴ مولار)، موجب شد روش دیگری برای اکسیداسیون  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  انتخاب شود. در روش دیگر اکسیداسیون، از پتاسیم پرمنگنات برای اکسیداسیون سریم در محلول سولفاتی (با مشخصات ارائه شده در جدول ۲) و قبل از تولید کنسانتره کربناتی مخلوط عناصر نادر خاکی استفاده شد و از آنجا که  $Ce^{4+}$  در پتانسیل‌های اکسیداسیون بالا (شکل ۳) به راحتی رسوب می‌کند، ترسیب سریم به صورت انتخابی و جدا از سایر عناصر نادر، مورد بررسی قرار گرفت.

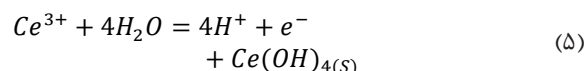
یکی از مزیت‌های این روش آن است که عنصر سریم از مراحل ترسیب تجمعی عناصر نادر خاکی، لیچینگ مجدد با اسیدنیتریک و فیلتراسیون حذف می‌شود که موجب صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌شود. لازم به ذکر است مقدار کلر که در فرآیند اکسیداسیون با پرمنگنات پتاسیم اهمیت زیادی دارد، صفر بوده است و این یعنی علی‌رغم آن که کنسانتره فسفات اسفوردی حاوی حدود ۰٫۳ درصد کلر است، در مراحل تولید کنسانتره مخلوط کربناتی عناصر نادر خاکی، کلر حذف شده و به کنسانتره نهایی راه نیافته است.

چون در محلول‌های کلریدی حاوی عناصر نادر خاکی، به دلیل حضور یون  $Cl^-$ ، بیشتر پرمنگنات پتاسیم صرف اکسیداسیون  $Cl^-$  و تبدیل به کلرین می‌شود و کاهش کارایی اکسیداسیون  $Ce^{3+}$  را به دنبال دارد؛ پرمنگنات پتاسیم همراه با  $NH_4HCO_3$  اضافه می‌شود تا اثر یون کلر را کاهش دهد؛ ولی به هر حال مقدار زیادی  $MnO_2$  به همراه  $Ce(OH)_4$  رسوب می‌کند و نیاز است رسوب از اکسید منگنز تصفیه شود. در محیط نیتراتی نیز چون در طول فرآیند اسیدنیتریک تولید می‌شود، مقداری سدیم کربنات ( $Na_2CO_3$ ) به عنوان ماده خنثی‌کننده به آن اضافه می‌شود تا طبق واکنش ۴، اثر اسید تولیدی را کاهش دهد و pH واکنش، قابل کنترل باشد [۲۵].

شکل ۴: طیف XRD تهیه شده از هیدروکسید سربیم (Ce(OH)<sub>4</sub>)

شکل ۵: طیف XRD کنسانتره هیدروکسیدی سربیم بعد از کلسیناسیون به مدت ۱ ساعت

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نمونه بعد از کلسیناسیون حاوی سربیم به فرم  $CeO_2$  و سریانیت  $(Ce,Th)O_2$  می‌باشد.  $MnO_2$  به همراه سربیم رسوب کرد و مقدار آن در اکسید تولیدی تقریباً ۰٫۱۵ درصد است که موجب تیره رنگ شدن نمونه شده است، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است  $CeO_2$  رنگ قهوه ای تا سیاه دارد. اما در طیف XRD هیچگونه اکسید منگنز یا ترکیبات ناخالصی دیگر شناسایی نشده است. نتایج آنالیز ICP نشان داد عیار سربیم در کنسانتره حاصل از فرآیند اکسیداسیون با پرمنگنات ۹۹ درصد بوده است.



همان‌طور که در بخش ۳-۲-۱ بیان شد، آزمایش‌های مربوط به اکسیداسیون سربیم در محلول سولفات‌ها در نسبت استوکیومتری ۱٫۵ به ۱ از پرمنگنات پتاسیم به سربیم موجود در محلول، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶۰ دقیقه در pH برابر با ۳٫۵ انجام شد. علت انتخاب pH برابر با ۳٫۵ این بوده است که نتایج محققان نشان داده در pH‌های کمتر از ۲، عامل اکسیدکننده تجزیه‌شده و ترسیب، مطلوب نیست و افزایش بیش‌ازحد نیز سبب کاهش خلوص کنسانتره سربیم حاصل می‌شود [۱۵].

در ارتباط با احتمال هم‌رسوبی ناخالصی‌های موجود در محلول نیز همان‌طور که جدول ۲ نشان می‌دهد، غلظت کلسیم و منیزیم در محلول سولفات‌ها به ترتیب ۱۵۶ و ۳۳۱ میلی‌گرم در لیتر و نسبت به غلظت سربیم (۵۰۳ میلی‌گرم در لیتر) قابل توجه است. اما، نتایج آنالیز اکسید سربیم تولیدشده، نشان داد که مقدار کلسیم و منیزیم همراه با سربیم به ترتیب ۰٫۲ و ۰٫۴ درصد بوده است.

مطابق با نمودارهای ترسیب هیدروکسیدی مونهمیوس، یون‌های کلسیم و منیزیم در pH کمتر از ۱۰، به صورت محلول در یون حضور دارند و تشکیل رسوب نمی‌دهند [۲۶].

آزمایش اکسیداسیون و ترسیب سربیم موجود در محلول سولفات‌ها با شرایط دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، pH=۳٫۵، زمان ۱ ساعت و نسبت استوکیومتری پرمنگنات پتاسیم به سربیم برابر ۱٫۵ انجام شد. پس از انجام آزمایش‌های تجزیه مشخص شد که ۹۸ درصد سربیم و کمتر از ۱ درصد عناصر لانتانیم و نئودیمیم، از محلول حذف شده‌اند.

برای شناسایی ترکیبات رسوب تشکیل شده، طیف XRD از آن تهیه شد (شکل ۴). همان‌طور که مشخص است، هیچ‌گونه پراشی قابل مشاهده نیست که نشان‌دهنده آمورف بودن نمونه  $Ce(OH)_4$  حاصل از اکسیداسیون و ترسیب سربیم از محلول است.

برای تبدیل  $Ce(OH)_4$  حاصل به  $CeO_2$ ، در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱ ساعت کلسینه شد. در طول فرآیند کلسیناسیون، نمونه ۱۶ درصد کاهش وزن داشت. از اکسید سربیم تولیدشده، طیف XRD تهیه شد که نتیجه آن در شکل ۵ و تصویری از آن، در شکل ۶ آورده شده است.

- [2] Zhang, J., and Edwards, C. (2012). "A review of rare earth mineral processing technology". In 44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors. CIM, Ottawa, 79-102.
- [3] Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., and Pontikes, Y. (2015). "Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review". Journal of Cleaner Production, 99: 17-38.
- [4] Ogata, T., Narita, H., Tanaka, M., Hoshino, M., Kon, Y., and Watanabe, Y. (2016). "Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands". Separation and Purification Technology, 159: 157-160.
- [5] Bandara, A., and Senanayake, G. (2015). "Leachability of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural Fluorapatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: Effect of proton activity and anion participation". Hydrometallurgy, 153: 179-189.

شکل ۶: اکسید سریم (CeO<sub>2</sub>) تولید شده

[6] سلطانی، ف.؛ ۱۳۹۵؛ "بررسی شرایط ترمودینامیک انحلال عناصر اصلی نادر خاکی موجود در کنسانتره فسفاتی". رساله دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۸۴ صفحه.

- [7] Boomeri, M. (2012). "Rare earth minerals in Esfordi magnetite-apatite ore deposit, Bafq District". Geosciences, 85: 71-82.
- [8] Soltani, F., Abdollahy, M., Javad Koleini, S., and Moradkhani, D. (2017). "Selection of an appropriate leaching method for light REEs from Esfordi flotation concentrate based on mineral characterization". Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 117: 443-450.
- [9] Banihashemi, S. R., Taheri, B., Razavian, S. M., and Soltani, F. (2019). "Selective nitric acid leaching of rare-earth elements from calcium and phosphate in fluorapatite concentrate". JOM, 71: 4578-4587.
- [10] Soltani, F., Abdollahy, M., Petersen, J., Ram, R., Becker, M., Koleini, S. J., and Moradkhani, D. (2018). "Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part I: direct baking of the concentrate". Hydrometallurgy, 177: 66-78.
- [11] Soltani, F., Abdollahy, M., Petersen, J., Ram, R., Koleini, S. J., and Moradkhani, D. (2019). "Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue". Hydrometallurgy, 184: 29-38.

[12] McNeice, J., Kim, R., and Ghahreman, A. (2020).

## ۵- نتیجه گیری

هدف از انجام این تحقیق، استحصال و بازیابی انتخابی سریم از کنسانتره تجمعی عناصر نادر خاکی بود. کنسانتره فسفات مطابق با فرایند ارایه شده برای تولید کنسانتره کربناتی مخلوط عناصر نادر خاکی، فراوری شد. عناصر اصلی موجود در کنسانتره مخلوط عناصر نادر خاکی سریم، لانتانیم و نئودیمیم بودند. نتایج نشان داد که نمی توان سریم موجود در کنسانتره کربناتی را با اکسیداسیون سریم از دیگر عناصر نادر خاکی موجود جدا کرد؛ اما به روش اکسیداسیون با پرمنگنات پتاسیم، سریم به طور موثر از محلول سولفاتی جدا می شود؛ خلوص اکسیدسریم حاصل حدود ۹۹ درصد و بازیابی کلی سریم در مجموع مراحل برابر با ۷۰٫۶ بود که می توان از آن برای فرآوری سایر کنسانتره های فسفاتی نیز استفاده کرد. لازم به ذکر است، اجرای فرآیند تولید اکسیدسریم در مراحل فرآوری کنسانتره فسفات اسفوردی می بایست در مقیاس آزمایشگاهی آزموده و مشکلات آن برای اجرا در مقیاس صنعتی، پیش بینی شود.

## ۶- مراجع

- [1] Krishnamurthy, N., and Gupta, C. K. (2015). "Extractive metallurgy of rare earths". CRC press, pp. 484.



- Foundations of Chemical Engineering, 50: 863-866.
- [21] Ho, E., Wilkins, D., and Soldenhoff, K. (2014). "Recovery of cerium from chloride solution by oxidation with sodium hypochlorite". In Proceedings of the 7th International Symposium on Hydrometallurgy.
- [22] Puigdomenech, I. (2008). "HYDRA (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs". Royal Institute of Technology, Sweden. <http://www.ke-mi.kth.se/medusa>.
- [23] Al-nafai, I. (2015). "Application of Pourbaix diagrams in the hydrometallurgical processing of Bastnasite". Penn State University, pp. 160.
- [24] Kim, E., and Osseo-Asare, K. (2012). "Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO4)-(SO4)-H2O at 25 C". Hydrometallurgy, 113: 67-78.
- [25] Qi, D. (2018). "Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation". Elsevier, pp. 804.
- [26] Monhemius, A. (1977). "Precipitation diagrams for metal-hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates". Transactions Institution of Mining & Metallurgy, 86(C): 202-206.
- "Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: Part II-oxidation in a mixed REE system". Hydrometallurgy, 194: 1-7.
- [13] فردوسی، ع؛ ۱۳۹۵؛ "انحلال، استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی سربیم، لانتانیم نئودیمیم از کنسانتره آپاتیت چادرملو". رساله دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، ۲۴۲ صفحه.
- [14] Seyed Alizadeh Ganji, S. M., Shafaei, S. Z., Goudarzi, N., and Azizi, A. (2016). "Investigating the best mixture extraction systems in the separation of rare earth elements from nitric acid solution using Cyanex272, D2EHPA, and 8-Hydroxyquinoline". Geosystem Engineering, 19: 32-38.
- [15] McNeice, J., Kim, R., and Ghahreman, A. (2019). "Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: part I-Fundamentals and thermodynamics". Hydrometallurgy, 184: 140-150.
- [16] Mioduski, T., Hao, D. A., and Luan, H. H. (1989). "Separation of cerium from other lanthanides by leaching with nitric acid rare earth (III) hydroxide-cerium (IV) oxide mixtures". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 132: 105-113.
- [17] Abreu, R. D., and Morais, C. A. (2010). "Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide". Minerals Engineering, 23: 536-540.
- [18] Shilov, V., Gogolev, A., Fedoseev, A., and Perminov, V. (2014). "Mechanism of cerium (III) oxidation with ozone in sulfuric acid solutions". Radiochemistry, 56: 400-403.
- [19] Zou, D., Chen, J., Cui, H., Liu, Y., and Li, D. (2014). "Wet air oxidation and kinetics of cerium (III) of rare earth hydroxides". Industrial & Engineering Chemistry Research, 53: 13790-13796.
- [20] Nechaev, A., Sibilev, A., Smirnov, A., Shestakov, S., and Polyakov, E. (2016). "A rational approach to processing cerium-containing raw materials". Theoretical

<sup>1</sup> Rare Earth Elements<sup>2</sup> bastnasite<sup>3</sup> Molycorp<sup>4</sup> Miduski<sup>5</sup> Abreu و Morais<sup>6</sup> Monhemius



## Recovery of Cerium Oxide from Concentrate of Rare Earth Element Obtained from Esfordi Phosphate Concentrate

Mahdiani S.<sup>1</sup>, Abdollahy M.<sup>2\*</sup>, Soltani F.<sup>3</sup>

1- M.Sc, Dept. of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
saeed.mahdiani@modares.ac.ir

2- Professor, Dept. of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
minmabd@modares.ac.ir

3- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Arak University of Technology, Markazi, Iran  
faraz.soltani@arakut.ac.ir

(Received: 03 Dec. 2019, Accepted: 06 May 2020)

**Abstract:** One of the challenges in the rare earth elements (REE) production industry is the difficulty of separating them from each other. Therefore, in the present study, the possibility of cerium separation from carbonate concentrate of REEs containing 22.75% Ce, 9.4% La and 8.6% Nd (total REEs of 41.51%) was investigated. Two methods were used to separate Ce from other REEs. In the first method, due to the very low solubility of  $Ce^{4+}$ , the calcination of carbonate concentrate and conversion of cerium carbonate to cerium oxide and selective dissolution of other REEs from the calcine were investigated. In the second method, prior to the carbonate precipitation of REEs, the possibility of cerium oxidation in the sulfate solution (by using potassium permanganate) and its subsequent selective separation from other REEs was investigated. Results of the calcination (first method) showed that only 35 and 45% of La and Nd were dissolved at 80 °C after 2 hours leaching with 1 molar nitric acid, respectively. Results of the calcine leaching with 4 molar nitric acid at 80 °C for 2 hours showed that more than 90% of the La and Nd were dissolved. In this conditions, 35% of the Ce was also dissolved and the leaching process was not selective. In the second method, using potassium permanganate with a stoichiometric ratio of 1.5 to 1 for oxidant to Ce, pH 3.5 for 1 hour, 98% of the Ce and less than 1% of La and Nd were precipitated. The resulting hydroxide was calcined at 850 °C for 1 h to produce  $CeO_2$  and finally a Ce oxide concentrate was obtained with 99% purity.

**Keywords:** Esfordi phosphate concentrate, Mixed Rare Earth Elements Carbonate concentrate, Cerium Oxide, Potassium Permanganate.

### INTRODUCTION

Rare earth elements (REE) include 17 elements including 15 elements from the lanthanide group and yttrium and scandium [1]. The most important rare earth minerals are bastnasite, monazite, xenotime, and apatite [2]. The Esfordi phosphate mine (Bafgh, Yazd province) with igneous origin is one of the most



important phosphate and REE reserves in Iran [3]. Previous studies by authors have shown that in order to recover phosphate and REE from the Esfordi concentrates, calcium and phosphorus in the concentrate should first be dissolved by nitric acid or phosphoric acid. By selective leaching of phosphate and calcium, the grade of REEs in the leaching residue increased from 1.2 to 17.5%. In this case, REEs can be economically recovered from the residue and after acid baking, water leaching and carbonate precipitation, a pure concentrate of REE can be produced [4-7].

The first step in the separation of REEs from most REE concentrates is the separation of cerium from other REEs [8]. The oxidation of  $Ce^{3+}$  to  $Ce^{4+}$  is the most common way to separate cerium from other REEs. Oxidizing agents such as hypochlorite,  $H_2O_2$ , and atmospheric oxygen can precipitate cerium at an appropriate pH range as cerium (IV) hydroxide [9]. McNeice et al. (2019 and 2020) studied the effect of four different oxidants including hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, potassium permanganate and Caro's acid for  $Ce^{3+}$  oxidation in a chloride medium in the pH range of 1 to 4 and temperature range of 25 to 65 °C. They concluded that potassium permanganate and Caro's acid were the best oxidants for cerium oxidation in the chloride medium [8,10].

Given that most of the studies have been focused on the selective separation of cerium in chloride and nitrate solution, the present research innovation is the selective separation of cerium from a sulfate solution containing low concentrations of REEs.

## METHODS

### The Esfordi phosphate sample characterization

The sample used in this study was the Esfordi phosphate concentrate sample with d80 of 54 microns, which had been used in previous studies by authors. Previous studies by the authors have shown that the Esfordi phosphate concentrate contains 16.31% phosphorus, 37.13% calcium, 1.2% total REEs, 2.91% iron, 3% fluorine and 0.3% chlorine [5].

### Mixed REEs carbonate concentrate production and the separation of cerium from mixed concentrate

The present study can be divided into two stages as follows: In the first stage, using the method presented in the previous studies by the authors [7], a mixed REEs carbonate concentrate containing 41.15% total REEs was produced from the Esfordi phosphate concentrate. In the second stage, potassium permanganate was used to oxidize cerium from the sulfate solution resulting from acid baking-water leaching (before carbonate precipitation of REEs) of the residue. In this way, cerium was selectively separated from the mixed REEs concentrate.

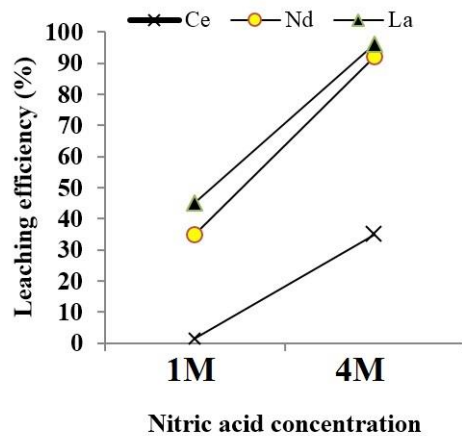
## RESULTS AND DISCUSSION

### Calcination of the mixed REEs carbonate concentrate

The purpose of the experiments was to oxidize  $Ce^{3+}$  to  $Ce^{4+}$  (conversion of cerium carbonate to  $CeO_2$ ). The results of the calcine leaching with 1 M nitric acid showed that the recovery of cerium, lanthanum and neodymium elements was 1.5, 35 and 45%, respectively. As expected, cerium leaching efficiency was low (about 1.5%). But, the leaching efficiency of lanthanum and neodymium were also low. Therefore, the calcine was leached by 4 M nitric acid at 80 °C for 2 h with the aim of complete dissolution of the cerium and other REEs to be fed to a solvent extraction stage to separate cerium from other REEs. As shown in Figure 1, more than 90% of the lanthanum and neodymium were leached and the leaching efficiency of cerium was about 35%. It was found that the selective leaching of lanthanum and neodymium over cerium was not possible.

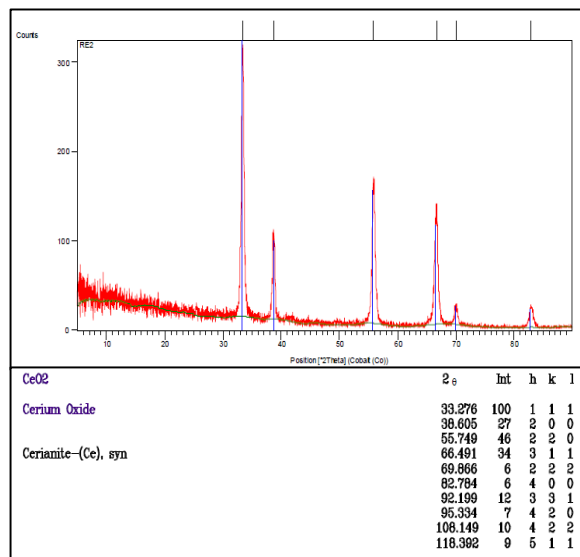
### Potassium permanganate oxidation of cerium

In another method, potassium permanganate was used for cerium oxidation and its subsequent separation from other REEs in sulfate solution before the carbonate precipitation of mixed REEs. Cerium oxidation tests were performed on sulfate solution at 1.5 to 1 stoichiometric ratio of potassium permanganate to cerium in the solution at 40 °C for 60 min at pH 3.5. Results showed that 98% of cerium and less than 1%



**Figure 1.** Leaching efficiency of cerium, lanthanum and neodymium from the calcine in 1M and 4M nitric acid at 80 °C for 2 hours

of lanthanum and neodymium were removed from the solution. This shows that the oxidation process is selective for cerium over lanthanum and neodymium.  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  was calcined for 1 h at 850 to convert it to  $\text{CeO}_2$ . During the calcination process, the sample weight loss was about 16%. Cerium oxide produced was characterized by XRD analysis (Figure 2), which showed that the sample after calcination contained cerium in the form of  $\text{CeO}_2$  and ceryanite ( $\text{Ce, Th})\text{O}_2$ . The results of ICP analysis showed that the cerium grade in the concentrate resulting from the oxidation process with permanganate was 99% (the produced concentrate was pure).



**Figure 2.** Result of the XRD analysis of the produced cerium concentrate

## CONCLUSIONS

The aim of the present study was to selectively separate cerium from the mixed REEs concentrate produced from the Esfordi phosphate concentrate. The main REEs in the carbonate concentrate were cerium, lanthanum and neodymium. Results showed that the cerium grade in the concentrate resulting from the oxidation process with permanganate was 99%. It should be noted that the implementation of the process of cerium oxide production from the phosphate concentrate should be tested on a pilot scale and its problems should be evaluated to be applied on an industrial scale.

## REFERENCES

- [1] Krishnamurthy, N., and Gupta, C. K. (2015). *“Extractive metallurgy of rare earths”*. CRC press, pp. 484.
- [2] Zhang, J., and Edwards, C. (2012). *“A review of rare earth mineral processing technology”*. In 44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, CIM, Ottawa, 79-102.
- [3] Boomeri, M. (2012). *“Rare earth minerals in Esfordi magnetite-apatite ore deposit, Bafq District”*. Geosciences, 85: 71-82.
- [4] Soltani, F., Abdollahy, M., Javad Koleini, S., and Moradkhani, D. (2017). *“Selection of an appropriate leaching method for light REEs from Esfordi flotation concentrate based on mineral characterization”*. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 117: 443-450.
- [5] Soltani, F., Abdollahy, M., Petersen, J., Ram, R., Becker, M., Koleini, S. J., and Moradkhani, D. (2018). *“Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part I: direct baking of the concentrate”*. Hydrometallurgy, 177: 66-78.
- [6] Banihashemi, S. R., Taheri, B., Razavian, S. M., and Soltani, F. (2019). *“Selective Nitric Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Calcium and Phosphate in Fluorapatite Concentrate”*. JOM, 71: 4578-4587.
- [7] Soltani, F., Abdollahy, M., Petersen, J., Ram, R., Koleini, S. J., and Moradkhani, D. (2019). *“Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue”*. Hydrometallurgy, 184: 29-38.
- [8] McNeice, J., Kim, R., and Ghahreman, A. (2019). *“Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: part I–Fundamentals and thermodynamics”*. Hydrometallurgy, 184: 140-150.
- [9] Qi, D. (2018). *“Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation”*. Elsevier, pp. 804.
- [10] McNeice, J., Kim, R., and Ghahreman, A. (2020). *“Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: Part II–oxidation in a mixed REE system”*. Hydrometallurgy, 184: 140-150.