



## بازیابی برخی از عناصر خاکی کمیاب از محلول فروشویی حاصل از سنگ معدن اورانیوم ساغند با استفاده از تلفیق روش رسوب‌گیری با تبادل یونی

علیرضا خانچی\*، حنیف رفتی، محمدرضا رضوانیان‌زاده

پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران-ایران

**چکیده:** در این کار پژوهشی، بازیابی و جداسازی La(III)، Ce(III)، Sm(III)، Dy(III) و Nd(III) از برخی یون‌های مزاحم موجود در محلول فروشویی ماده معدنی اورانیوم ساغند با استفاده از روش‌های رسوب‌گیری و کروماتوگرافی تبادل یونی به وسیله مبادله‌کننده کاتیونی Dowex 50W-X8 مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا آزمایش‌های مقدماتی و پیش‌تخلیظ از جمله: خردایش، تجزیه سرنده، میز ثقلی و جدایش الکتروستاتیکی بر روی نمونه معرف ماده معدنی ساغند به منظور تهیه کنسانتره صورت گرفت. سپس عملیات هضم اسیدی و در نهایت فروشویی اسیدی انجام شد. آنالیز محلول فروشویی نشان داد که علاوه بر عناصر خاکی کمیاب، یون‌های مزاحمی مانند Al(III)، Fe(III)، Mg(II) و Mn(II) نیز در محلول وجود دارند. بررسی‌ها بر روی فرایند جداسازی به وسیله رسوب‌گیری نشان داد که رسوب‌گیری سریع و بدنبال آن استفاده از روش سانتریفیوژ، نتایج خوبی در کاهش این کاتیون‌ها بدون حذف لانتانیدها از محلول دارد. همچنین آزمایش‌های دینامیکی به منظور جداسازی با ستون کروماتوگرافی مبادله‌کننده کاتیونی Dowex 50W-X8 انجام گرفت. جداسازی عناصر مزاحم و لانتانیدها با استفاده از اسید کلریدریک با غلظت‌های ۲ و ۶ مولار صورت گرفت. بازیابی لانتانیدها از محلول در این روش بیش از ۸۵٪ بود.

**واژه‌های کلیدی:** عناصر خاکی کمیاب، سنگ‌های معدن اورانیوم، رسوب‌گیری، کروماتوگرافی تبادل یونی، رزین‌های تبادل یونی، ساغند

## Recovery of some Rare Earth Elements from Leach Liquor of the Saghand Uranium Ore Using Combined Precipitation and Cation Exchange Methods

A.R. Khanchi\*, H. Rafati, M.R. Rezvaniyanzadeh

Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 14155-1339, Tehran - Iran

**Abstract:** In this research work, the recovery and separation of La(III), Ce(III), Sm(III), Dy(III) and Nd(III) from Saghand uranium ore have been studied by precipitation and ion-exchange chromatography methods using Dowex 50W-X8 cation exchanger. At first, some preliminary and preconcentration experiments such as comminution, sieve analysis, gravity table and electrostatic in preconcentration of lanthanides were performed. Then, acidic digesting and leaching procedure were used. The results of experiments showed that rare earth elements, along with interfering ions such as Al(III), Fe(III), Mg(II) and Mn(II) present in the leach liquor solution. The investigation of separation process by precipitation method revealed that precipitation and then fast separation using centrifugal technique had the best results in the elimination of interference elements. In order to separate the lanthanides and to obtain their elution curves, the chromatographic column containing Dowex 50W-X8 resin was employed. For efficient separation of lanthanides from interference elements the hydrochloric acid with concentration of two and six molar was used respectively. Recovery of lanthanides from the leach liquor solution was achieved more than 85%.

**Keywords:** Rare Earths, Uranium Ores, Precipitation, Ion Exchange Chromatography, Ion Exchange Resins, Saghand

## ۱- مقدمه

در چند دهه اخیر تغلیظ و جداسازی عناصر خاکی کمیاب<sup>(۱)</sup> (REE) با افزایش تقاضا برای این عناصر، همچنین ترکیب‌های آنها اهمیت فراوانی یافته است. واژه عناصر خاکی کمیاب به عناصر گروه لانتانیدها و دو عنصر ایتروم و اسکاندیوم اطلاق می‌شود. از آنجا که مصرف این عناصر در بسیاری موارد منحصر به فرد است، همچنین با توجه به محدود بودن ذخایر قابل استخراج، قیمت این عناصر بیش از هر زمان دیگر نمود یافته است [۱]. قیمت این عناصر ارزشمند از ۲۰ دلار بر کیلوگرم برای سربوم تا ۳۵۰۰ دلار بر کیلوگرم برای لوتیتیوم در نوسان می‌باشد [۲].

از مهمترین کاربردهای این عناصر می‌توان به استفاده از آنها در ساخت کاتالیست‌های پتروشیمی، صنایع آهن و فولاد، صنایع هسته‌ای، صنایع لیزر، ساخت داروهای ضد سرطان در پزشکی، تصفیه و پالایش نفت خام، تولید ابرمغناطیس‌ها و ابررساناها، در صنایع متالورژی و شیشه و سرامیک اشاره کرد [۳ و ۴].

مهمترین کانی‌های مورد استفاده برای تولید عناصر خاکی کمیاب باستانزیت، مونازیت و گزنوتیوم است. این کانی‌ها معمولاً همراه کانی‌های سنگین یافت می‌شوند [۵ تا ۸]. چون مقدار این کانی‌ها بسیار اندک است، ضرورت دارد عملیات پیش تغلیظ به منظور بالا بردن عیار عناصر نادر، بر روی آنها انجام شود تا قابل استفاده در مراحل بعدی فراوری مانند تهیه محلول فروشویی، استخراج و بازیابی لانتانیدها باشند. روش‌های مختلفی به منظور فراوری صنعتی این کانی‌ها و در نهایت استخراج اورانیوم، توریوم و لانتانیدها بکار رفته است [۹ تا ۱۳].

استخراج و جداسازی لانتانیدها از یکدیگر به علت شباهت بسیار زیاد خواص فیزیکی و شیمیایی آنها، هنوز به عنوان یکی از فرایندهای پیچیده و پرهزینه به شمار می‌رود. بنابراین ارائه روشی که جذب انتخابی<sup>(۲)</sup> هر یک از آنها را میسر سازد، همواره مورد توجه بوده است [۱۴]. از مهمترین روش‌های استخراج و بازیابی لانتانیدها می‌توان به استخراج با حلال<sup>(۳)</sup>، تبادل یونی<sup>(۴)</sup>، کروماتوگرافی استخراجی<sup>(۵)</sup> و روش‌های مبتنی بر سیال فوق بحرانی<sup>(۶)</sup> اشاره کرد. از جمله مشکلات روش‌های سیال فوق بحرانی و استخراج با حلال به ترتیب پرهزینه بودن فرایند استخراج در آنها و تولید پسماند زیاد می‌باشد.

یکی از روش‌های مؤثر در بازیابی لانتانیدها و حذف ناخالصی‌ها از محلولهای فروشویی، روش رسوب گیری است.

رسوب گیری ناخالصی‌ها می‌تواند در شرایط محیط بصورت عادی، یا بصورت سریع انجام گیرد. از این روش در تغلیظ و تخلیص لانتانیدها از محلول فروشویی در موارد بسیاری استفاده شده است ولی از محدودیت‌های این روش بازده پایین آن می‌باشد [۱۵ تا ۱۹].

کروماتوگرافی تبادل یون<sup>(۷)</sup> نیز روشی ساده، مؤثر و کم‌هزینه برای استخراج و جداسازی مقدماتی بسیاری از یون‌های فلزی از محلول فروشویی می‌باشد. کاربرد روش کروماتوگرافی تبادل یون در فرایندهای جداسازی، نخستین بار در دهه ۱۹۴۰ میلادی صورت گرفت. همزمان با توسعه این روش در دهه ۱۹۵۰ میلادی، از مخلوط حلالها به عنوان فاز متحرک نیز استفاده شد [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. تلاش‌های بسیاری برای جداسازی REE، تاکنون صورت گرفته است. به عنوان مثال اچ<sup>(۸)</sup> و آرنز<sup>(۹)</sup> جداسازی Sc، Y، La، Ce و Nd از سنگ‌های بازالتی و گرانیتی و بروکارت<sup>(۱۰)</sup> و هورمن<sup>(۱۱)</sup> جداسازی ایتروم و عناصر خاکی کمیاب از مواد ژئوشیمیایی را با استفاده از یک مبادله کننده کاتیونی انجام داده‌اند [۲۳]. همچنین استخراج لانتانیدها و فلزات سنگین از محلول فروشویی اسید فسفریک صنعتی با استفاده از رزین‌های Dowex C-500 و Amberlite IR-120 بررسی شده است [۲۴]. روش کروماتوگرافی استخراجی نیز برای جداسازی عناصر خاکی کمیاب با استفاده از استخراج کننده‌های اسیدی مانند D2EHPA، سیانکس‌های ۲۷۲، ۳۰۱ و ۳۰۲ به طور گسترده‌ای در استخراج با حلال مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵ و ۲۶]. به عنوان مثال هیل<sup>(۱۲)</sup> [۲۶] و مودولا<sup>(۱۳)</sup> [۲۷] با استفاده از سیانکس ۳۰۱ و حلال‌های دیگر مانند TBP و TOPO به جداسازی Am و Eu به کمک روش استخراج با حلال پرداخته‌اند.

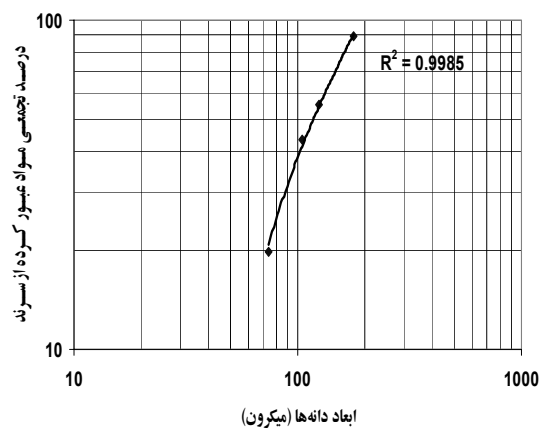
یکی از محدودیت‌های روش کروماتوگرافی تبادل یون را می‌توان در فرایندهایی دانست که ناخالصی‌های زیادی در کنار یون مورد نظر موجود باشد. چنین شرایطی، اشباع سریع ستون را بدنبال دارد و در نتیجه کارایی ستون به شدت کاهش می‌یابد. از طرف دیگر عملیات جداسازی با روش رسوب گیری، بیشتر برای محلول‌های با غلظت نسبتاً بالا بکار می‌رود و در غلظت‌های کم یون‌ها بازده مناسبی ندارند. در این مقاله، با استفاده از تلفیق روش‌های رسوب گیری با تبادل یونی به حذف ناخالصی‌ها از محلول فروشویی و استخراج و جداسازی لانتانیدها پرداخته شده است. ابتدا روش‌های پیش تغلیظ فیزیکی و کانه‌آرایی مورد

آنالیز ترکیب نمونه‌های جامد به وسیله دستگاه XRF مدل ED 2000 محصول شرکت OXFORD انگلستان انجام شد. از کوره با دمای  $250^{\circ}\text{C}$  برای آزمایش‌های هضم اسیدی و از سانتریفیوژ با دور ۱۰۰۰۰ در دقیقه مدل J-21C Centrifuge محصول شرکت BEKMAN ساخت ایالات متحده به منظور رسوب دادن سریع استفاده شد.

ستون کروماتوگرافی با ابعاد ۳۰ سانتی متر طول و ۲ سانتی متر قطر از جنس شیشه پیرکس محتوی ۲۰ گرم رزین کاتیونی Dowex 50W-X8 که بصورت دوغاب به درون آن انتقال یافته بود، برای تنظیم جریان خروجی محلول‌ها، پمپ Peristaltic از شرکت Desaga (Germany) بکار رفت. برای تنظیم pH محلول نیز از دستگاه pH-Meter 765 Calimatic و برای تعیین غلظت عناصر از دستگاه طیف نشری پلاسما (ICP) محصول شرکت Varian مدل Liberty 150 AX Turbo استفاده شد.

### ۳-۲ آزمایش‌های پیش‌تغلیظ

این مرحله از آزمایش‌ها به منظور حذف و یا به حداقل رساندن کانی‌های زائد و افزایش عیار کانی‌های حاوی لانتانیدها انجام شد. حدود ۵ کیلوگرم از نمونه معرف برای انجام عملیات خریدایش وارد سنگ شکن فکی، سپس وارد آسیای میله‌ای شد. زمان خریدایش به گونه‌ای تنظیم شده بود که حدود ۵۰٪ از نمونه خرد شده بزرگتر از ۱۰۰ مش به صورت بار در گردش، مجدداً وارد آسیا گردد تا از خرد شدن زیاد کانی‌ها جلوگیری شود. پس از عملیات خریدایش، نمونه به وسیله سرندهای ۸۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۲۰۰ مش به صورت خشک تجزیه سرندهای شد. شکل ۱ نمودار دانه‌بندی محصول خرد شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱- نمودار دانه‌بندی محصول خرد شده.

بررسی عملی قرار گرفت، سپس به تهیه محلول فروشویی از ماده معدنی ساغند پرداخته شد. حذف برخی عناصر مزاحم با استفاده از روش رسوب‌گیری و در نهایت، جداسازی لانتانیدها از عناصر مزاحم با استفاده از رزین کاتیونی Dowex 50W-X8 و شوینده‌های ۲ و ۶ مولار HCl مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۲- آزمایش‌های تجربی

#### ۱-۲ معرف‌ها و مواد شیمیایی

۲۰ گرم رزین کاتیونی Dowex 50W-X8 به صورت  $\text{H}^+$  و اندازه ۲۰۰-۱۰۰ مش از شرکت سیگما تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی این رزین آلی در جدول ۱ مندرج است.

اکسید برخی از لانتانیدها، محلول‌های اسید سولفوریک ( $a=1/84, d=1/98$ )، اسید نیتریک ( $a=1/41, d=1/65$ ) و اسید کلریدریک ( $a=1/19, d=1/37$ ) با خلوص ۹۹/۹۹٪ محصول شرکت‌های مرک یا فلوکا بوده و نمونه‌برداری از نقاط کم عیار ساغند توسط شرکت تماس انجام شد.

#### ۲-۲ لوازم و دستگاهها

به منظور انجام مراحل پیش‌تغلیظ و جدایش فیزیکی کانی‌ها عملیات خریدایش، تجزیه سرندهای، جدایش ثقلی و الکتروستاتیکی بر روی نمونه انجام شد. عملیات خریدایش بوسیله دستگاه‌های سنگ‌شکن فکی مدل QZ610-4RF و آسیای میله‌ای مدل XMB-67 محصول شرکت JIHUAN ساخت کشور چین به انجام رسید. عملیات تجزیه سرندهای به صورت خشک به وسیله شیکر لرزان ساخت شرکت FRITCH آلمان و آزمایش‌های ثقلی به وسیله میز ثقلی محصول شرکت دانش‌فراوران ایران صورت گرفت. دستگاه الکتروستاتیکی از نوع جداکننده اتصالی نوع صفحه‌ای ساخت استرالیا و آسیای دیسکی محصول شرکت JIHUAN چین است.

جدول ۱- ویژگی‌های رزین استفاده شده Dowex 50W-X8.

نام محصول	نوع	ساختار شیمیایی	اندازه مش	ظرفیت نگهداری آب (%)	ظرفیت کلی تبادل (meq/mg)
Dowex 50W-X8	مش ریز	استیرن دی وینیل بنزن	۱۰۰ تا ۲۰۰	۵۰-۵۸	۱/۷

ناخالصی‌ها از محلول به صورت رسوب حذف شوند. آزمایش‌های ساترifiوژ با دور ۱۰۰۰۰ rpm/min به مدت ۵ دقیقه انجام شد.

### ۲-۶ تخلیص لاتنانیدها به وسیله ستون کروماتوگرافی

به علت پایین بودن غلظت برخی از لاتنانیدها در محلول فروشویی و به منظور بررسی و آنالیز دقیق‌تر این عناصر به کمک ICP، مقادیر ناچیزی از لاتنانیدهای ساماریوم، دیسپرسیوم و نئودیمیوم به صورت مصنوعی به محلول فروشویی اضافه شد تا غلظت همه لاتنانیدها در حدود ۵۰ ppm تنظیم شود. پس از اینکه pH محلول حاصل از فروشویی بوسیله سود روی ۱/۵ تنظیم شد، با سرعت ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون کروماتوگرافی به طول ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر حاوی ۲۰ گرم رزین کاتیونی Dowex 50W-X8 به صورت  $H^+$ ، ۲۰۰-۱۰۰ مش عبور داده شد. برای انجام عملیات بهینه جذب، ستون حاوی رزین قبلاً با ۵۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ مولار شسته شده بود. پس از آنکه یون‌های  $Al(III)$ ،  $Fe(III)$ ،  $Mg(II)$  و  $Mn(II)$  به همراه لاتنانیدها جذب رزین شده و بر روی ستون تثبیت شدند، عملیات شستشو با ۳۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک با غلظت‌های ۲ و ۶ مولار و سرعت عبور جریان ۲ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. پس از انجام آزمایش‌ها، برای تعیین غلظت لاتنانیدها و عناصر دیگر از دستگاه ICP-AES استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ اثر مرحله پیش‌تخلیص در تغییر درصد ترکیبات مختلف

از نکات قابل توجه در آنالیز اولیه نمونه معرف ماده معدنی ساغند می‌توان به میزان  $CaO$  نسبتاً زیاد (۶/۱۲٪) اشاره کرد که باعث مصرف زیاد اسید در عملیات فروشویی می‌شود و باید به نحوی از میزان آن کاسته شود. به همین دلیل عملیات پیش‌تخلیص برای کاستن ناخالصی‌ها و افزایش عیار عناصر خاکی نادر انجام شد. جدول ۲ نتایج آنالیز XRF کنسانتره حاصل از آزمایش‌های پیش‌تخلیص را نشان می‌دهد.

#### ۳-۲ آنالیز XRF نمونه ساغند

جدول ۲ نتایج آنالیز XRF نمونه‌ای از سنگ شدن ساغند را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که این نمونه از قسمت‌های بسیار

عملیات کانی‌شناسی انجام شده بر روی ماده معدنی ساغند نشان داده‌اند که بیشترین مقدار اورانیوم و عناصر خاکی کمیاب در کانی‌های سنگین و هادی مانند منیتیت<sup>(۱۴)</sup>، روتیل<sup>(۱۵)</sup>، ایلمنیت<sup>(۱۶)</sup>، باستانزیت<sup>(۱۷)</sup> و موناژیت<sup>(۱۸)</sup> می‌باشند [۲۸]. به همین دلیل پس از مرحله تجزیه سرنندی، به منظور جداسازی کانی‌های سنگین از سبک، از میز ثقلی برای هر اندازه استفاده شد. پس از مرحله جدایش ثقلی، از جداکننده الکتروستاتیکی به منظور جدایش کانی‌های هادی از غیرهادی استفاده شد. میزان جدایش هر اندازه در جداکننده الکتروستاتیکی با انجام تست‌هایی بهینه شد. دانه‌بندی با ابعاد ۱۴۰ تا ۲۰۰ مش در شدت ۱۰kV، ابعاد ۱۲۰ تا ۱۴۰ مش در شدت ۱۴kV و ابعاد ۸۰ تا ۱۲۰ مش در شدت ۲۵kV جدایش خوبی از خود نشان دادند، به طوری‌که کانی‌های سیاه‌رنگ در کنسانتره و کانی‌های روشن‌تر در مواد زائد حضور یافتند. سپس کنسانتره حاصل به وسیله آسیای دیسکی به ابعاد زیر ۴۰۰ مش رسید و از آن برای تهیه محلول فروشویی استفاده شد.

#### ۲-۴ مرحله انحلال اسیدی سنگ معدن و تهیه محلول فروشویی

شرایط به کار رفته در این مرحله بر اساس شرایط بهینه بدست آمده از فروشویی اورانیوم آنومالی ۵ ساغند قرار داده شد [۲۹]. عملیات هضم اسیدی در دمای ۲۵۰، غلظت اسید سولفوریک ۱۰/۸ مولار، زمان ۲ ساعت، نسبت مایع به جامد (L/S=۳/۱) و غلظت ۵/۳ مولار اسید نیتریک به عنوان اکسیدان قرار داده شد. پس از حرارت دادن نمونه در داخل کوره، توده خمیری بسیار ویسکوزی بدست آمد که حاوی سولفات‌های بدون آب بود. این خمیر پس از سرد شدن، با آب رقیق شده و به کمک یک مگنت عملیات فروشویی همزنی در دمای محیط به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محلول تصفیه شد و بر روی آن آنالیز ICP جهت تعیین عناصر انجام گرفت.

#### ۲-۵ مرحله رسوب‌گیری و جداسازی اولیه با قلیا و ساترifiوژ

به منظور حذف یا کاهش برخی از یون‌های مزاحم موجود در محلول فروشویی، از روش رسوب‌گیری به کمک سود (رسوب‌گیری زمان‌بر) و رسوب‌گیری به کمک ساترifiوژ (رسوب‌گیری در زمان کوتاه) استفاده شد. برای این کار pH محلول فروشویی را به کمک سود روی ۴ تنظیم کرده تا برخی



### ۳-۳ بررسی حذف ناخالصی‌ها از محلول فروشویی با روش رسوب‌گیری

از مهمترین پارامترهایی که در عملیات هضم اسیدی و تهیه محلول فروشویی تأثیر دارند می‌توان به دما، غلظت اسید، زمان، نسبت مایع به جامد و غلظت اکسیدکننده اشاره کرد. جدول ۳ نتایج آنالیز محلول فروشویی حاصل از کنسانتره را نشان می‌دهد. به طوری که مشاهده می‌شود، علاوه بر لانتانیدهای مورد نظر، یون‌های مزاحم بسیاری نیز با غلظت‌های زیاد در محلول فروشویی وجود دارند که باید به نحوی آنها را از لانتانیدها جدا کرد. علت بالا بودن عیار این یون‌های مزاحم در محلول، فراوانی آنها در کنسانتره و حل شدن آسان در عامل لیچینگ است. در این کار، یون‌های  $Al(III)$ ،  $Fe(III)$ ،  $Mg(II)$  و  $Mn(II)$  که تقریباً بیشترین مقدار را دارند مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور آزمایش‌های رسوب‌گیری برای حذف یا به حداقل رساندن آنها انجام گرفت. در آزمایش‌های رسوب‌گیری، pH محلول به وسیله سود به ۴ رسانده شد. محدودیت این روش زمان طولانی فرایند صاف کردن بود. علاوه بر این در این حالت پدیده هم‌رسوبی<sup>(۲۰)</sup> منجر به رسوب دادن مقدار زیادی از لانتانیدها می‌شد. سپس آزمایش‌های رسوب‌گیری سریع به کمک دستگاه سانتریفیوژ انجام شد که نتایج رضایت‌بخشی در جداسازی عناصر مزاحم بدون حذف لانتانیدها از محلول نشان داد بطوری که در مقیاس صنعتی نیز ممکن است مورد توجه قرار گیرد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۴ آمده است. بطوری که مشاهده می‌شود، در این آزمایش یون‌های فلزی  $Al(III)$ ،  $Fe(III)$  و  $Mn(II)$  به صورت رسوب از محلول جدا شده‌اند. همچنین درصد نسبتاً بالایی از یون‌های  $Ca(II)$  و  $Mg(II)$  نیز از محلول خارج شده‌اند، درحالی‌که میزان حذف لانتانیدها از محلول حدود ۱۰٪ می‌باشد که نشان‌دهنده حذف مناسب این عناصر از محلول است.

جدول ۳- نتایج آنالیز ICP محلول حاصل از فرایند فروشویی.

	ppm		ppm
Al	۴۴۲/۷۶	Th	۲۸/۶۲
Ca	۵۶۰	La	۴۶/۲۴
Fe	۸۴۲۷	Ce	۵۰/۳۸
Mg	۹۱۴/۹۷	Sm	۴۴/۲۸
Mn	۴۵۶/۲۰	Y	۵۴/۹۵
Co	۰/۴۸	Dy	۴۴/۳۸
Ti	۹۵۰	Rb	۳۰/۳۹
U	۷۶/۳۶	Nd	۴۴/۸۸

کم عیار آنومالی ۵ ساغند تهیه شده است که عیار آن از قسمت‌های دیگر کمتر است. به منظور تعیین نوع، درصد عناصر و ترکیب‌های موجود در نمونه اولیه، از آنالیز XRF استفاده شد. به وسیله این آنالیز، درصد عناصر خاکی کمیاب REE شامل  $(Y, Nd, Ce, La)$ ،  $U$ ،  $Th$ ، همچنین ترکیب‌های اکسید آهن، سیلیس،  $CaO$ ،  $TiO_2$  مشخص گردید.

به طوری که در جدول ۲ مشاهده می‌شود عیار عناصر خاکی کمیاب مانند  $Y$ ،  $Ce$ ،  $La$  در کنسانتره به طور متوسط حدود ۴ تا ۶ برابر بیشتر از نمونه اولیه و میزان کلسیت و سیلیس کاهش قابل توجهی یافته است. نتایج نشان می‌دهد که آزمایش‌های پیش تغلیظ<sup>(۱۹)</sup> کارآیی نسبتاً خوبی در حذف کانی‌های مزاحم و افزایش عیار عناصر خاکی کمیاب داشته‌اند.

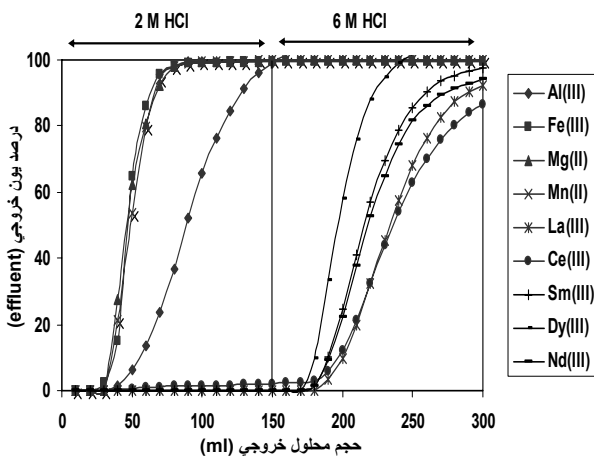
جدول ۲- آنالیز عنصری نمونه سنگ معدن ساغند قبل و بعد از پیش تغلیظ با تکنیک XRF.

نمونه سنگ معدن ساغند	کنسانتره حاصل از فرایند پیش تغلیظ	
۵۸/۱۸٪	۲۶/۰۷٪	SiO <sub>2</sub>
۱۷/۱۹٪	۹/۰۴٪	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۱۰/۷۲٪	۴۵/۳۲٪	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۶/۱۲٪	۱/۱۲٪	CaO
۰/۷۷٪	۰/۴٪	K <sub>2</sub> O
۷/۵۱٪	۶/۹۱٪	MgO
۲/۵۵٪	۲/۵٪	Na <sub>2</sub> O
۰/۲۷۱٪	۱/۱٪	MnO
۱/۰۶٪	۶/۷۴٪	TiO <sub>2</sub>
۰/۲۸٪	۰/۸٪	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۰/۱۶٪	۰/۷٪	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۲۱ppm	۱۴۵Ppm	U
۶۰ppm	۳۹۵ppm	Th
۶۸ppm	۳۰۶ppm	La
۸۹ppm	۴۱۳ppm	Ce
۱۲۴ppm	۵۵۰ppm	Y
۴۱ppm	۲۱۲ppm	Nd
۲۲ppm	۱۲۱Ppm	Nb

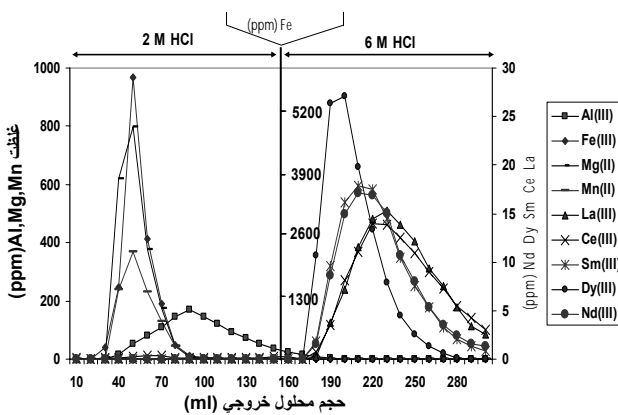
\* مقادیر عنصری که برحسب ppm گزارش شده بصورت Semiquantitative بوده و میزان خطا در اندازه‌گیری آنها بیش از سایر موارد می‌باشد.

می شود ۱۵۰ میلی لیتر از ۲ مولار HCl برای بازیابی نسبتاً کامل یون های Al(III)، Fe(III)، Mg(II) و Mn(II) و ۱۵۰ میلی لیتر از محلول ۶ مولار HCl برای بازیابی بالایی از لاتانیدهای مذکور مورد نیاز است.

از نکات قابل توجه در نمودار شویش<sup>(۲۲)</sup> آلومینیوم، به کندی خارج شدن آن از ستون است که می توان آن را به تمایل زیاد رزین برای جذب یون های Al(III) در شوینده ۲ مولار HCl دانست. همچنین Fe(III)، Mn(II) و Mg(II) همگی به کمک ۲ مولار HCl و منطبق بر هم از ستون خارج می شوند که نشان دهنده یکسان بودن نسبی این کاتیون ها برای رزین می باشد. لاتانیدهای با عدد اتمی بیشتر نظیر دیسپرسیوم و ساماریوم نیز به کمک ۶ مولار HCl زودتر از دیگر لاتانیدها از ستون خارج می شوند.



شکل ۲- نمودار شکست (breakthrough) لاتانیدها به همراه عناصر مزاحم با ۳۰۰ میلی لیتر از دو غلظت متفاوت محلول HCl از ستون حاوی ۲۰ گرم رزین Dowex 50W-X8 با دانه بندی ۱۰۰-۲۰۰ مش و سرعت جریان ۲ ml/min.



شکل ۳- نمودار شویش (Elution) لاتانیدها به همراه عناصر مزاحم با ۳۰۰ میلی لیتر از دو غلظت متفاوت محلول HCl از ستون حاوی ۲۰ گرم رزین Dowex 50W-X8 با دانه بندی ۱۰۰-۲۰۰ مش و سرعت جریان ۲ ml/min.

جدول ۴- نتایج خالص سازی لاتانیدها با روش رسوب دادن با استفاده از محلول سود و سانتریفیوژ.

عناصر	درصد حذف عناصر با روش رسوبگیری	درصد حذف عناصر با روش سانتریفیوژ	
عناصر مزاحم	Al(III)	٪۷۷	
	Ca(II)	٪۶۵	
	Fe(III)	٪۹۹/۹	
	Mg(II)	٪۶۶	
	Mn(II)	٪۶۹	
لاتانیدها	La(III)	٪۷۱	٪۹
	Ce(III)	٪۹۹	٪۸
	Sm(III)	٪۷۵	٪۱۰
	Dy(III)	٪۹۹	٪۵
	Nd(III)	٪۹۷	٪۱۲

۴-۳ مطالعات روی ستون

۴-۳-۱ رفتار نقطه شکست ستون حاوی مبادله کننده برای یونهای مختلف شکل ۲ نمودار شکست<sup>(۲۱)</sup> را برای La, Mn, Mg, Al, Fe برای Nd و Dy، Sm، Ce با شوینده های ۲ و ۶ مولار HCl نشان می دهد. بطوری که مشاهده می شود، تقریباً ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار HCl برای حذف تمام آهن، منیزیوم و منگنز (۱۲۵ mg آهن، ۲۱ منیزیوم، ۱۱ منگنز) از محلول کافی به نظر می رسد. همچنین با ۱۵۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار HCl می توان اکثر آلومینیوم محلول (۱۱ mg آلومینیوم) را خارج کرد. از نکات قابل توجه دیگر در مورد عناصر مزاحم می توان به سرعت خروج هریک از آنها اشاره کرد؛ بطوریکه آهن، منیزیوم و منگنز سریع، ولی آلومینیوم به کندی از ستون خارج می شود. جداسازی کامل لاتانیدها در شستشوی بعدی به وسیله ۱۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۶ مولار انجام شد (شکل ۲). در این حالت نیز توسط این شوینده ۱/۶۵ mg لاتانیوم، ۱/۰۶ mg سریوم، ۱/۰۸ mg ساماریوم، ۱/۰۹ mg دیسپرسیوم و ۱/۰۵ mg نئودیمیوم از ستون خارج شد که در مجموع بازیابی این روش برای لاتانیدها بیش از ۸۵٪ می باشد. به نظر می رسد که سرعت جدایش در مورد لاتانیدهای با عدد اتمی بزرگتر نظیر دیسپرسیوم و ساماریوم بیشتر از لاتانیدهایی چون لاتانیوم، سریوم و نئودیمیوم است.

۴-۳-۲ رسم نمودار شویندگی برای لاتانیدها و عناصر مزاحم

شویندگی یون ها از ستون بار گذاری شده با استفاده از شوینده های ۲ و ۶ مولار HCl مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۳ آورده شده است. بطوری که مشاهده



## References:

1. R. Lundi, J.R. Wilson, "Rare earth metals find interesting new uses despite lack of engineering data," Imperial College Press (2002).
2. J.B. Hedrick, "Rare earths, U.S. geological survey minerals yearbook, 1, p. 60. 1-60. 16 (1999).
3. U.S. Geological Survey: <http://pubs.usgs.gov/fs/fs087-02> (2002).
4. K.M. Franken, "A roast-leach process for extraction of rare earths from complex monazite-xenotime concentrates," Separation Science and Technology, 30(7), 1941 (1995).
5. S. Viyayan, A.J. Melnyk, R.D. Singh, K. Nuttall, "Rare earths: their mining, processing and growing industrial usage," Mining Engineering, 41(1), 13 (1989).
6. P. Moller, P. Cerny, F.Saup, "Lanthanides, Tantalum and Niobium, Mineralogy. Geochemistry, Characteristics of Primary Ore Deposits, Processing and Applications," Springer, Heidelberg (1989).
7. Y.M. Anwar, A.M. Abdel-Rehim, "Extraction of thorium from Egyptian Monazite," Bull, Fac. Sci. Alex. Univ, 10, 152 (1970).
8. A.N. Zelikman, "Metallurgy of rare earths. thorium and uranium," Metallurgizdat, Moscow (1963).
9. B.V. Sinyaver, "Autoclave processes in nonferrous metallurgy, metallurgy of nonferrous metals and gold," Nonfer. Metal Inf, (Moscow), 171-185 (1966).
10. F. Habashi, Textbook of Hydrometallurgy. Gordon and Breach Sci., New York (1999).
11. A.M. Abdel-Rehim, "An innovative method for processing Egyptian Monazite," Hydrometallurgy, 67, 9 (2002).
12. A. Yo`ru`kog`lu, A. Obutb, A. Girgin, "Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite," Hydrometallurgy, 68, 195 (2003).
13. Y. Jiang, A. Shibayama, K. Liu, T. Fujita, "A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum," Yttrium and Gadolinium from Spent Optical Glass, Hydrometallurgy, 76, 1 (2005).

## ۴- نتیجه‌گیری

- نتایج نشان می‌دهند که روش تبادل یونی روش مؤثری برای استخراج و جداسازی لانتانیدها از محلول پیچیده فروشویی می‌باشد.
- آزمایش‌های رسوب‌گیری سریع به کمک سانتریفیوژ نتایج رضایت‌بخشی در حذف ناخالصی‌ها و یون‌های فلزی مزاحم از محلول فروشویی از خود نشان داد.
- تلفیق روش سانتریفیوژ با روش تبادل یونی امکان جداسازی لانتانیدها را از ماتریس پیچیده با یون‌های مزاحم با غلظتی بیش از هزار برابر نسبت به آنها فراهم می‌کند.

## تشکر و قدردانی

بدینوسیله از همکاری و مساعدت آقایان دکتر سیدجواد احمدی، دیلمی، یاوری، پورحسینی، دکتر اشتری، بهزاد، شریفیان، مهندس کلانتری، جباری، کیایی، ولیوند و عسگری تشکر و قدردانی می‌شود.

## پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Rare Earth Elements
- ۲- Selective Adsorption
- ۳- Solvent Extraction
- ۴- Ion- Exchange
- ۵- Extraction Chromatography
- ۶- Supercritical Fluid
- ۷- Ion-Exchange Chromatography
- ۸- Edge
- ۹- Ahrens
- ۱۰- Broekaert
- ۱۱- Horman
- ۱۲- Hill
- ۱۳- Modola
- ۱۴- Magnetite
- ۱۵- Rutile
- ۱۶- Ilmenite
- ۱۷- Bastnasite
- ۱۸- Monazite
- ۱۹- Pre-Concentration
- ۲۰- Coprecipitation
- ۲۱- Breakthrough
- ۲۲- Elutron

14. B. Saha, R.J. Gill, D.G. Bailey, N. Kabay, M. Adra, "Sorption of Cr(VI) from aqueous by amberlite XAD-7 resin impregnated with aliquat 336," *Reactive & Functional Polymers*, **60**, 223 (2004).
15. H. Li, F. Guo, Z. Zhang, D. Li, Z. Wang, "A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P<sub>350</sub>," *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. **408-412**, 995 (2006).
16. M. Monir, A. Nabawia, A. Mohammed, "Recovery of lanthanides from abu tartur phosphate rock," *Egypt, Hydrometallurgy*, **52**, 199 (1999).
17. C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, "Recovery of europium from a rare earth chloride solution," *Hydrometallurgy*, **49**, 167 (1998).
18. R. Chi, X. Zhang, G. Zhu, Z.A. Zhou, W. Wu, C. Wang, F. Yu, "Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation," *Minerals Engineering*, **17**, 1037 (2004).
19. A.M.I. Ali, Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud, H.F. Aly, "Recovery of thorium (IV) from leached monazite solutions using counter-current extraction," *International Journal of Mineral Processing*, **81**, 217 (2007).
20. Rieman and Walton, "Ion exchange in analytical chemistry," CRC press (1970).
21. K.A. Kraus, F. Nelson, "Anion exchange studies of the fission products," *Proceeding of the International Conference on the Peaceful United Nations*, New York (1956).
22. E.C. Freiling, L.R. Bummey, "Ion exchange as a separation method. VII. near-optimum conditions for the separation of fission products of rare earths with lactic and eluent at 87°C," *Journal of Chemical Society*, **76**, 1021 (1954).
23. J.A.C. Broekaert, P.K. Horman, "Separation of yttrium and rare earth elements from geological materials," *Analytica Chimica Acta*, **124**, 421 (1981).
24. C. Koopman, G.J. Witkamp, G.M. Van Rosmalen, "Removal of heavy metals and lanthanides from industrial phosphoric acid process liquors," *Separation Science and Technology*, **34**(15) 2997 (1999).
25. M.I. Saleh, M.F. Bari, B. Saad, "Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetate medium by cyanex 272 in toluene," *Hydrometallurgy*, **63**, 75 (2002).
26. C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, Y. Tanak, "Trivalent minor actinides/lanthanides separation, using organophosphinic acids," *Journal of Alloys and Compounds*, **271-273**, 159 (1998).
27. G. Modolo, R. Odoj, "The separation of trivalent actinides from lanthanides by dithio-phosphinic acids from HNO<sub>3</sub> acid medium," *Journal of Alloys and Compounds*, **271-273**, 248 (1998).
28. م. کیایی، "بررسی امکان فراوری اورانیوم، توریم، آهن و عناصر نادر خاکی آنومالی ۵ ساغند،" پایان نامه کارشناسی ارشد، سازمان انرژی اتمی ایران (۱۳۷۹).
29. م. اکبری، "بررسی پارامترهای مؤثر بر عملیات هضم کانی های اورانیوم آنومالی ۵ ساغند،" پایان نامه کارشناسی ارشد، سازمان انرژی اتمی ایران (۱۳۸۳).