

مقاله پژوهشی

حذف ناخالصی‌های محلول حاوی عناصر نادر خاکی به روش ترسیب و بازیابی عناصر به روش تبادل یونی

نگار مهربانی مطلق^۱، محمود عبدالمهی^{۲*}، اسماعیل دره زرشکی^۳، فراز سلطانی^۴

۱. کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، n.mehrabani@modares.ac.ir

۲. استاد، بخش مهندسی معدن دانشگاه تربیت مدرس، Minmabd@modares.ac.ir

۳. استادیار بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی دانشگاه شهید باهنر کرمان، dz.esmaeel@gmail.com

۴. استادیار دانشکده مهندسی علوم زمین، دانشگاه صنعتی اراک، Faraz.soltani@arakut.ac.ir

(دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۰۳ - پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۰۴)

چکیده

هدف از این تحقیق، بازیابی عناصر نادر خاکی از محلول لیچینگ نمونه غیرمغناطیسی کانسنگ آهن گزستان است. محلول مورد بررسی حاوی عناصر نادر سریم (۴۷ میلی‌گرم بر لیتر)، لانتانیم (۲۱۶۷ میلی‌گرم بر لیتر)، نتودیمیم (۲۱۶۷ میلی‌گرم بر لیتر) و ایتیریم (۲۲ میلی‌گرم بر لیتر) و ناخالصی‌های عمده‌ای از جمله آهن (III) (۱۵۷۲۷/۳۳ میلی‌گرم بر لیتر)، کلسیم (۳۵۳/۳۳ میلی‌گرم بر لیتر) و فسفر (۱۱۵۶/۶۷ میلی‌گرم بر لیتر) بود. با توجه به مقدار قابل توجه ناخالصی‌ها در محلول، حذف آن‌ها (به ویژه آهن) به روش‌های مختلف از جمله رسوب دادن و استفاده از رزین‌های تبادل یون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد این روش‌ها در تغلیظ بیشتر عناصر نادر خاکی موفق بوده و غلظت عناصر تا سه برابر نسبت به میزان اولیه در محلول افزایش یافته است. نتایج جذب عناصر نادر خاکی از محلول تغلیظ شده به روش رسوب‌دهی این عناصر با افزایش دمای محلول بسیار مطلوب بود و میزان حذف آهن در این روش به ۹۸ درصد رسید. آزمایش‌های جذب ناپیوسته (Batch) با رزین کاتیونی Dowex50 WX4 نشان داد، میزان بازیابی عناصر نادر سریم، لانتانیم، نتودیمیم و ایتیریم بر روی رزین یاد شده به ترتیب برابر ۹۹/۱۱، ۹۸/۶۷، ۹۹/۰، ۹۷/۲۷ درصد است.

کلمات کلیدی

عناصر نادر خاکی، کانسنگ آهن گزستان، رسوب‌دهی، تبادل یونی، Dowex50 WX4.

۱- مقدمه

جداسازی عناصر نادر خاکی به دلیل وجود شباهت‌های شیمیایی و فیزیکی بسیار پیچیده است و روش‌های موجود عمدتاً انتخابی نیستند. پیچیدگی آن به این دلیل است که کانسنگ‌های حاوی عناصر نادر اغلب از مخلوطی از این عناصر تشکیل شده‌اند. یکی دیگر از مشکلات جداسازی به دلیل توزیع نامناسب غلظت‌های عناصر نادر خاکی در کانی‌های رایج است؛ فرآیندهای مختلف جداسازی تفریقی عناصر نادر خاکی، اساساً از اختلاف در خواص قلیایی این عناصر استفاده می‌کنند که ناشی از کاهش شعاع یونی از لانتانیم تا لوتتیم است. تفاوت در خواص قلیایی بر انحلال‌پذیری نمک‌ها، هیدرولیز یون‌ها و تشکیل گونه‌های کمپلکس (پایداری ترکیبات) اثرگذار است. خواص یاد شده اصول روش‌های جداسازی به وسیله اکسیداسیون (اکسایش - کاهش)، تبلور جز به جز، ترسیب جز به جز، تجزیه حرارتی جز به جز نمک‌های اکسی^۲، تبادل یونی و استخراج حلالی را تشکیل می‌دهند [۵، ۶].

در حال حاضر جذب موثرترین روش موجود برای جدایش عناصر نادر است زیرا جاذب‌های ارزان و پربازده بسیاری برای بازیابی عناصر نادر به کار برده می‌شوند. اهمیت جذب به دلیل سادگی روش، محدوده کاربردی گسترده و حتی قابلیت استفاده در محلول‌های با غلظت پایین عناصر نادر در بسیاری از منابع نشان داده شده است [۷]. جدایش عناصر نادر به روش تبادل یونی، اولین بار توسط اسپدینگ^۳ و پاول^۴ برای جدایش محصولات شکافت هسته‌ای به دست آمده از راکتورهای هسته‌ای آغاز شد. برای چندین سال، تبادل کاتیونی از روش‌های اصلی مورد استفاده برای به دست آوردن لانتانیدهای منفرد سه‌ظرفیتی بود. در سال‌های گذشته و در حال حاضر، توسعه روش‌های استخراج عناصر نادر خاکی به سوی روش تبادل یونی پیش رفت که موفق‌ترین روش برای حصول به این عناصر با مرتبه خلوص بالا بود، به طوری که در فرآیند استخراج، محصول نهایی کنسانتره‌ها به دست می‌آید [۸].

در جدایش عناصر نادر با فرآیند تبادل یونی، رزین‌های مصنوعی تبادل کاتیونی پلی‌استرن- سولفونیک^۵ که عموماً ترکیبات آلی حاوی گروه‌های سولفونیک ($-SO_3H$) یا کربوکسیلیک اسیدند ($-COOH$) بیشترین مصرف را دارند که کاتیون‌های عناصر نادر اغلب با یون‌های H^+ ، آمونیوم یا سایر کاتیون‌های مشتق گرفته از فاز تبادل یونی جابه‌جا می‌شوند. رزین‌های آنیونی به دلیل مکانیزم جذب پیچیده‌تر، به میزان

عناصر نادر خاکی یک گروه متشکل از ۱۷ عنصر است. طبق اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی این ۱۷ عنصر شامل عناصر اسکاندیم (Sc) و ایتريم (Y) و پانزده عنصر فلزی گروه لانتانیدها (Ln) از عدد اتمی ۵۷ تا ۷۱ شامل لانتانیم (La)، سریم (Ce)، پراسئودیمیم (Pr)، نئودیمیم (Nd)، پرومتیم (Pm)، ساماریم (Sm)، یوروپیم (Eu)، گادولینیم (Gd)، تربیم (Tb)، دیسپروسیم (Dy)، هولیمیم (Ho)، اربیم (Er)، تولیم (Tm)، ایتربیم (Yb) و لوتتیم (Lu) است [۱، ۲].

این عناصر برخلاف نامشان در پوسته زمین بسیار فراوانند (به جز پرومتیم و عنصرهای پرتوزا) ولی به دلیل ویژگی‌های زمین‌شیمیایی^۱ بسیار پراکنده‌اند. بعضی از آن‌ها حتی از مس، سرب، روی، نیکل، طلا و پلاتین نیز فراوان‌ترند و حتی کمترین عناصر نادر خاکی (Lu و Tm) فراوانی در حدود ۲۰۰ برابر طلا دارند [۳].

به دلیل خواص منحصر به فرد عناصر نادر خاکی، امروزه فناوری‌های پیشرفته به شدت نیازمند استفاده از این عناصر استحصال شده از ذخایر معدنی‌اند. از یک سو می‌توان ردپای این عناصر را در صنایع مهمی هم‌چون هوا و فضا، خودرو، الکترونیک (بوردهای کامپیوتری، باتری) و هم‌چنین صنایع نظامی و دفاعی، مخابرات، کامپیوتر، آهن‌رباهای دائمی و ده‌ها مورد دیگر دید [۱].

عناصر نادر هیچگاه به صورت فلز آزاد در پوسته زمین یافت نمی‌شوند و به طور طبیعی در کانی‌هایی که شامل ترکیبی از عناصر کمیاب گوناگون و غیرفلزات‌اند، یافت می‌شوند. کانی‌های عناصر نادر خاکی، کانی‌هایی‌اند که حداقل یکی از عناصر نادر خاکی یا ایتريم را داشته باشند. بیش از ۲۵۰ کانی حاوی عناصر نادر خاکی شناخته شده است که بسیاری از آن‌ها دارای غلظت‌های پایین ۱۰ تا ۳۰۰ ppm‌اند. در عین حال، تعداد کمی از آن‌ها حایز اهمیت‌اند و از این میان تنها ۵ منبع قابل بهره‌برداری وجود دارد. این کانی‌ها عبارتند از باستانزیت، مونازیت، زنونیم، آپاتیت و رس‌های جذب‌کننده یون حاوی عناصر نادر خاکی. از میان این‌ها، سه کانی باستانزیت، مونازیت و زنونیم مهم‌ترین منابع اقتصادی‌اند و بیش از ۹۵ درصد کل تولید عناصر نادر خاکی جهان از طریق این کانی‌ها تامین می‌شود [۱، ۴].

4-Powell
5-polystyrene-sulphonic

1-Geochemical
2-Fractional thermal decomposition of oxy salts
3-Spedding

پلی‌دوپامین‌های نانو کربنی کربونیزه شده، خاک‌های رسی اصلاح شده از این جمله‌اند [۷].

غلغلی و همکاران (سال ۱۳۹۲) در یک ستون به ابعاد 2×30 cm با استفاده از رزین Dowex 50WX8 به بازیابی حدود ۶۵ درصد لانتانیدهای Ce^{+3} ، La^{+3} ، Sm^{+3} ، Dy^{+3} و Nd^{+3} از ناخالصی‌های آهن، آلومینیوم، کلسیم و منیزیم دست یافتند که میزان حذف ناخالصی‌های یاد شده به ترتیب برابر ۹۱، ۷۵، ۵۲ و ۵۰ درصد بود [۹]. بازیابی عناصر نادر Ce^{+3} ، La^{+3} ، Sm^{+3} ، Dy^{+3} و Nd^{+3} از محلول لیچینگ ساغند حاوی عناصر مزاحم Fe^{+3} ، Al^{+3} ، Ca^{+2} ، Mg^{+2} و Mn^{+2} توسط رفتی و همکاران (سال ۱۳۸۵) به روش تبادل یونی پیوسته انجام شد. در این آزمایش‌ها که با رزین Amberlit XAD-4 آغشته به سیانکس 3.0×2 pH در بهینه ۳/۶ انجام شد، در مدت یک ساعت میزان بازیابی لانتانیم ۹۷، سریم ۷۰، ساماریوم ۵۵، دیسپرسیوم ۵۶ و نئودیمیوم ۸۱ درصد در محیط استات به دست آمد. در تحقیق یاد شده، عناصر مزاحم به روش‌های مختلف رسوب‌دهی حذف شدند که رسوب‌دهی با سانتیفریوژ بهترین نتیجه را در برداشت [۱۲]. دلریش و همکاران (سال ۱۳۹۳) نیز رفتار جذبی رزین Amberlit XAD-4 آغشته به استخراج‌کننده سیانکس 3.0×1 را با یون‌های Ce^{+3} ، La^{+3} ، Sm^{+3} ، Dy^{+3} ، Gd^{+3} ، Nd^{+3} و Lu^{+3} در محیط آبی به روش کروماتوگرافی استخراجی بررسی کرد. نتایج نشان داد بیشینه جذب برای لانتانیدهای سنگین مانند Dy^{+3} و Lu^{+3} در pH های کمتر از ۴/۸ انجام می‌گیرد در حالی که در مورد La^{+3} بیشینه جذب در pH برابر ۵/۱ و برای لانتانیدهای متوسط بیشینه جذب برای دو یون Gd^{+3} و Sm^{+3} در pH برابر ۵/۱ مشاهده شد [۱۳].

در سال ۲۰۱۶ جذب یون Ce^{4+} توسط فنگ‌یو هوانگ^۱ و همکاران با استفاده از جاذب معدنی بنتونیت در دمای ثابت و در سانتیفریوژ با دور ۷۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه به‌طور ناپیوسته انجام شد. با استفاده از این جاذب مشخص شد جذب سریم بر روی بنتونیت بسیار به pH وابسته است و با افزایش pH از ۱/۸ به ۴ مقدار نیز افزایش می‌یابد. مقادیر جذب در این بازه از ۱/۵۲ تا ۴/۲۸ میلی‌مول بر لیتر بود [۱۲].

بیوجذب عناصر نادر خاکی با جاذب‌های مختلف نیز بررسی شده است. از جمله بیوجذب لانتانیم با استفاده از جلبک دریایی Sargassum fluitans توسط مورسیو^۲ و همکاران در سیستم ناپیوسته بود. در این روش بیشترین میزان جذب از ۰/۰۵ در $pH = 0.53$ میلی‌مول بر گرم در $pH = 5$ برای سولفات لانتانیم

کمتری نسبت به رزین‌های کاتیونی به کار برده شده است. رزین‌های آنیونی قوی در محلول‌های اسیدی عمل نمی‌کنند اما در سایر محیط‌ها جذب مناسبی انجام می‌دهند. در میان سایر رزین‌ها، رزین‌های Amberlite، Dowex و Purolite در استخراج عناصر نادر موفق عمل کرده‌اند. در مقابل رزین‌های آنیونی و کاتیونی، رزین‌های کی‌لیتی تمایل متفاوتی به عناصر نادر خاکی دارند. ظرفیت کی‌لیت به گروه‌های عاملی و pH بستگی دارد. فسفونیک، فسفات، فسفینیک، ایمینودی‌استات و سایر گروه‌های عاملی به کار برده شده‌اند. رزین‌های کی‌لیتی آمینو فسفونیک مانند BP مبتنی بر رزین‌های Dipex و Diphonix نیز در این روش نتایج موفق داشته‌اند [۷].

بار، اندازه و مرتبه هیدراسیون یون‌های جابه‌جا شده از مهم‌ترین عوامل موثر برای جذب یون‌ها به وسیله رزین‌های کاتیونی است. در مواردی که یون‌ها هم‌بارند، میزان میل رزین بستگی به ابعاد و درجه هیدراسیون یون‌های موجود دارد.

اگر یک محلول آبی حاوی یون‌های REE^{3+} با رزین‌های کاتیونی تماس پیدا کند، یون‌های REE^{3+} معادل ظرفیت خود جانشین یون‌های H^+ در رزین می‌شوند و در نتیجه روی رزین ثابت می‌شوند. این تبادل یون‌های REE^{3+} در محلول با پروتون رزین کاتیونی جامد در یک حالت تعادل در رابطه ۱ نشان داده شده است [۵]:



در گروه لانتانیدها با افزایش عدد اتمی، کاهش شعاع یونی مشاهده می‌شود. با این وجود، با توجه به مقدارهای مشابه شعاع یونی یون‌های لانتانید منفرد سه‌ظرفیتی، تفاوت قابل توجهی در تمایل آن‌ها برای رزین‌های کاتیونی پلی‌استرن وجود ندارد؛ بنابراین تلاش برای به دست آوردن عناصر نادر خاکی منفرد از محلول‌های اسیدی معدنی (HCl ، HF ، HNO_3 و H_2SO_4) به نتایج مثبتی دست نیافته است. محلول‌های HCl و HNO_3 می‌توانند برای جدایش لانتانیدهای سه‌ظرفیتی از سایر یون‌های فلزی موجود در حالت‌های اکسیداسیون پایین‌تر به کار روند. همچنین این خاصیت برای جدایش سریم (IV) از سایر عناصر نادر با استفاده از اسید نیتریک به کار می‌رود [۸].

مواد طبیعی بسیاری برای جذب عناصر نادر استفاده شده‌اند که قابلیت انتخابی بالایی برای عناصر نادر دارند. همچنین قیمت ارزان داشته و در pH‌های اسیدی به راحتی جذب می‌کنند. به طور مثال کامپوزیت دانه‌های هیدروژل، دانه‌های

تولید این عناصر اثرات مضر نیز دارد [۱۸].

روش‌های عمومی حذف آهن شامل روش‌های ترسیب (ترسیب آهن یا عناصر نادر خاکی) برای مقیاس کوچک به دلیل اجرای نسبی آسان، هزینه‌های پایین سرمایه‌گذاری و عملیاتی، ساده بودن عملیات و روش استخراج حلالی برای مقیاس‌های بزرگ است. روش‌های رسوب‌دهی آهن شامل روش هیدروکسید، جاروسیت، هماتیت و گوتیت است.

تفاوت زیادی در روند رسوب‌دهی هیدروکسیدهای عناصر نادر خاکی بین عامل‌های مختلف ترسیب در یک شرایط آزمایشگاهی وجود ندارد ولی در عیار رسوب‌های نادر خاکی تشکیل‌شده تاثیر می‌گذارد. در مورد هیدروکسیدهای سدیم و آمونیوم، مقدار کلی عناصر نادر در رسوب‌ها حدود ۴۰ درصد بود، در حالی که عیار هیدروکسیدهای تشکیل شده بعد از خنثی‌سازی با Ca(OH)_2 کمتر از ۳۳/۹ درصد بوده است. این امر بیشتر به دلیل آهک واکنش نداده است (۹/۱ درصد از رسوب تشکیل شده حاوی کلسیم بود). واکنش‌پذیری MgO در ۶-۶/۵ pH کاهش می‌یابد. برای به حداقل رساندن میزان تبدیل Mg به هیدروکسیدهای عناصر نادر، کنترل دقیق فرآیند رسوب‌دهی باید انجام شود. بهتر است برای رسوب‌دهی عناصر نادر تا pH ۶/۵ از MgO ، سپس از آهک (به شکل دوغاب ۲۰ درصد W/W) برای افزایش pH تا ۸/۵ یا ۹ استفاده شود. برای رسوب‌دهی کربنات عناصر نادر با Na_2CO_3 ، حذف کامل عناصر نادر در pH ای با دو واحد کمتر از pH رسوب‌دهی هیدروکسیدهای عناصر نادر مشاهده شد. رسوب تشکیل‌شده حاوی ۵۰ درصد کلسیم و تنها ۱ درصد عناصر نادر بود [۱۷].

در فرآیند رسوب‌دهی هیدروکسیدی آهن، از قابلیت انحلال Fe^{3+} و REE^{3+} در مقادیر مختلف pH استفاده می‌شود. با افزایش pH محلول تا حد مشخصی، Fe^{3+} و بسیاری از ناخالصی‌های فلزی رسوب (به صورت رسوب یا هم‌رسوبی) می‌کنند. برای رسوب‌دهی هیدروکسیدی عناصر نادر خاکی، pH باید بیشتر از ۶ باشد. Fe^{3+} در مقادیر pH کمتر از ۳، شروع به رسوب می‌کند. هم‌رسوبی نیز نقش بسیار مهمی در حذف ناخالصی‌های فلزی غیر آهن ایفا می‌کند. Fe^{3+} و Al^{3+} را می‌توان در یک مرحله رسوب داد و pH انحلال‌پذیری و رسوب‌دهی اولیه Sc^{3+} مشابه با Al^{3+} است. U ، Mn ، Si و Th نیز می‌توانند با هم رسوب کنند.

این تحقیق بر روی بخش غیرمغناطیسی آهن گزستان متمرکز شده است و هدف آن حذف ناخالصی‌های عمده از جمله

در مدت ۳۰ ساعت در یک همزن دورانی به دست آمد. در محیط کلریدی میزان جذب در $\text{pH} = 5$ برابر با ۰/۷۳ میلی‌مول بر گرم بود که در مقایسه با محیط سولفاتی میزان بیشتری جذب حاصل شد [۱۳]. همچنین دی‌وید سادوسکی^۱ و همکاران با استفاده از دو نوع سیانوباکتری از دسته آرتروسپیرا^۲ برای بیوجذب یون‌های سریم از محلول‌های آبی بررسی شدند. محدوده pH بهینه برای بیوجذب ۵ تا ۵/۵ به دست آمد. بیشترین میزان بیوجذب برای دو نوع باکتری ۱۸/۱ و ۳۸/۲ میلی‌گرم بر گرم بود. غلظت سدیم کلرید تا ۵ گرم بر لیتر تاثیر کمی بر بیوجذب سریم داشت. شستشوی جذب با ۰/۱ مول بر لیتر HNO_3 بعد از سه ساعت چرخه جذب-واجذب بیشتر از ۹۷ درصد به دست آمد [۱۴].

در ایران اقدامات پراکنده و بیشتر به صورت مطالعاتی روی این عناصر انجام گرفته است و اکتشاف ذخایر آن در سال‌های اخیر به طور جدی پیگیری شده که تنها منجر به شناسایی نقاطی پراکنده از معادن عناصر نادر خاکی شده است. از جمله این ذخایر، کانسار آهن گزستان است. این کانسار در استان یزد، در ۷۸ کیلومتری بافق و ۱۰ کیلومتری شهرستان جنوب شرقی روستای گزستان واقع شده است. کانسارهای آپاتیت بافق (اسفوردی، لکه سیاه، گزستان) از نوع فلوئور آپاتیت است و درصد فسفر (P_2O_5) آن‌ها به ۴۰ درصد هم می‌رسد. کانسار گزستان حاوی ۴۰ تا ۶۰ درصد آهن است. در این کانسار عیار عناصر نادر خاکی در کانه‌ها و آپاتیت‌های آن ۱/۶۸ تا ۲/۱۳ درصد هم می‌رسد و با توجه به ابعاد توده‌های معدنی (۵۰ تا ۷۰ متر)، میزان آپاتیت (تا ۳۰ درصد)، عیار REE (تا ۲ درصد) و گسترش زون کانی‌سازی (تا یک کیلومتر)، ذخیره استنباطی کانسار گزستان تا عمق ۱۰۰ متر، ۱ تا ۱/۵ میلیون تن و ۱۵۰۰۰ تا ۲۵۰۰۰ تن عناصر نادر خاکی تخمین زده شده است [۱۵، ۱۶].

ناخالصی‌های عمده همراه با کانی آپاتیت شامل F ، Ca ، U ، Th ، Fe ، PO_4^{3-} است. ناخالصی‌ها می‌توانند بسته به نوع گونه‌های آن‌ها در محلول‌های لیچینگ به صورت آنیونی یا کاتیونی باشند. ناخالصی‌های آنیونی عمده شامل فلوئوریدها، کلریدها، سولفات‌ها و فسفات‌ها هستند که از این بین تنها کلریدها مزاحمت کمتری در محلول‌ها دارند. فلوئوریدها و فسفات‌ها گونه‌های نامحلولی با عناصر نادر تشکیل می‌دهند [۱۷].

فلز آهن در اغلب کانسنگ‌های عناصر نادر خاکی وجود دارد. اغلب $+۳$ است که سبب می‌شود خواص انحلالی مشابه‌ای با عناصر نادر داشته باشد. آهن نه تنها به عنوان یک ناخالصی در محصولات عناصر نادر خاکی مطرح است، بلکه در مراحل مختلف

۱۴۸۰ ppm) از جمله سرییم، لانتانیم و ایتربیم است. نمونه مورد بررسی از کانسنگ گزستان، حاوی کانی‌های آهن‌دار با عیار حدود ۲۵ درصد بود. مطالعات کانی‌شناسی وجود کانی‌های منیتیت، هماتیت، آپاتیت، گوتیت، کلسیت، سیلیس و موناژیت را نشان داد. موناژیت کانی عمده حاوی عناصر نادر خاکی در نمونه است که شامل عناصر سرییم، لانتانیم، نئودیمیم و ایتربیم است ولی آپاتیت آن نیز حاوی مقادیر کمی REE است. از آنجا که کانسنگ گزستان مقدار بالایی آهن دارد، روش‌های مغناطیسی و الکترومغناطیسی با هدف جداسازی کانی‌های مغناطیسی از جمله منیتیت از کانی‌های غیرمغناطیسی حاوی REE مانند موناژیت برای مرحله پرعیارسازی انجام و بخش غیرمغناطیسی آن که دارای مقدار بیشتری عناصر نادر است برای عملیات لیچینگ در نظر گرفته شد و چون بخش مغناطیسی دارای مقادیر ناچیزی REE (حدود ۵ تا ۱۰ ppm) است، ارزش کافی برای استحصال این عناصر را نداشت. نتایج آنالیز EPMA بخش غیرمغناطیسی این کانسنگ در جدول ۱ و آنالیز ICP-EOS برای عناصر نادر در جدول ۲ آورده شده است که این اطلاعات توسط مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارائه شد.

آهن و رسیدن به محصولی حاوی ترکیبات عناصر نادر با خلوص نسبتاً بالا اشاره کرد. از این رو، روش رسوب‌دهی برای تغلیظ و تخلیص محلول در جهت کاهش و حذف ناخالصی‌ها به ویژه آهن سه‌طرفیتی بررسی شد. آزمایش‌های رسوب‌دهی شامل رسوب‌دهی جز به جز آهن، فسفر و عناصر نادر خاکی و رسوب‌دهی عناصر نادر با افزایش دمای محلول بوده است و محلول پس از خالص‌سازی با تبادل یونی به وسیله رزین کاتیونی برای استحصال عناصر نادر مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار رزین مصرفی، میزان جذب عناصر بر روی رزین، بازیابی عناصر، حجم محلول مورد بررسی و pH از جمله پارامترهای بودند که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه نمونه و آنالیزها

نمونه‌های مورد بررسی در این تحقیق، از آزمایش‌های لیچینگ بر روی بخش غیرمغناطیسی کانسنگ آهن گزستان در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران واقع در کرج تهیه شده است. بدین ترتیب که با بررسی‌های قبلی نشان داد که کانسنگ گزستان دارای مقادیر قابل توجهی عناصر نادر خاکی (جمعا حدود

جدول ۱- نتایج آنالیز کانی‌های عمده در نمونه بخش غیرمغناطیسی کانسنگ گزستان به روش EPMA.

کانی	موناژیت ($(\text{REE})\text{PO}_4$)	فلوئورآپاتیت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{REE})$)	هماتیت (Fe_2O_3)	منیتیت (Fe_3O_4)	کلسیت (CaCO_3)	سیلیس (SiO_2)
عیار (درصد)	۱٫۵	۴ تا ۶	۷ تا ۹	۲۵ تا ۳۰	۸ تا ۱۰	۲۲ تا ۲۸

جدول ۲- نتایج آنالیز عناصر نادر موجود در بخش غیرمغناطیسی کانسنگ گزستان به روش ICP-EOS.

عنصر	سرییم (Ce)	نئودیمیم (Nd)	لانتانیم (La)	ایتربیم (Y)	ایتربیم (Yb)	اسکاندیم (Sc)	ΣREE
غلظت (ppm)	۳۶۷	۱۸۸	۱۵۷	۱۲۹	۱۴	۱۲	۱۴۸۰

- (مرحله هضم).
- افزایش دمای کوره تا مقدار معین و هم خوردن مخلوط طی چندین ساعت.
- خاموش کردن کوره بعد از طی زمان مورد نظر و رساندن دمای ترکیب به دمای محیط.
- اضافه کردن مقدار معینی آب به نمونه و هم زدن یکنواخت به مدت ۳۰ دقیقه.
- زمان دادن به ترکیب به منظور ته‌نشین شدن ذرات جامد.
- نگهداری محلول شفاف جمع شده در ظرف مناسب.
- اضافه کردن مقدار معینی آب به باقی مواد ته‌نشین شده و هم زدن و سپس فیلتر کردن آن.
- شستشوی کیک باقی‌مانده با آب.

پس از مراحل پرعیارسازی و به دست آوردن بخش غیرمغناطیسی حاوی عناصر نادر، آزمایش‌های لیچینگ بر روی نمونه به دست آمده به روش هضم اسیدی و سپس لیچینگ با آب انجام شد و محلول مورد استفاده در این تحقیق بدین ترتیب فراهم شد. آزمایش‌های لیچینگ طبق مراحل زیر بود که در آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام شد و نتایج آن در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت:

- ترکیب جامد بخش غیرمغناطیسی کانسنگ گزستان با مقدار مشخص اسیدسولفوریک ۹۸ درصد.
- مخلوط کردن یکنواخت مواد.
- گذاشتن ماده حاصل در کوره مخصوص در دما و زمان معین

- مخلوط کردن مایع شفاف، محلول حاصل از فیلتر و محلول شستشو (حاوی عناصر نادر خاکی) با یکدیگر.

۲-۲- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مشخصات تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در طول آزمایش‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.

ردیف	ماده شیمیایی	فرمول	کاربرد	شرکت سازنده
۱	هیدروکسید آمونیوم ۲۵ درصد	NH ₄ OH	تنظیم pH	Amertat Shimi
۲	آمونیاک ۳۵ درصد	NH ₃	تنظیم pH	Daejung
۳	اسید سولفوریک ۹۸ درصد	H ₂ SO ₄	تنظیم pH	Dr. Mojallali
۴	بی‌کربنات آمونیوم	NH ₄ HCO ₃	رسوب‌دهی	CDH (هندی)
۵	اکسید منیزیم	MgO	تنظیم pH	Merck
۶	رزین کاتیونی داوکس ۵۰	Dowex 50 WX4	جذب	Fluka

دقیق مقدار یون‌های موجود در محلول قبل از آزمایش‌های تبادل یونی، از هر محلول مقداری نمونه معرف برای آنالیز تهیه شد. سپس رزین در وزن‌های مختلف به محلول اضافه و بشر حاوی رزین و محلول لیچ روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از گذشت مدت‌زمان معین، محلول‌ها با کاغذ صافی فیلتر شده و برای تعیین یون‌های La، Ce، Nd و Y برای آنالیز ICP-OES فرستاده شد. کاغذ صافی پس از فیلتر، برای انجام آزمایش‌های واجذب نگهداری شد.

مقدار یون‌های جذب‌شده به وسیله رزین یا میزان بارگیری رزین (q) از رابطه ۲ محاسبه شد [۷]:

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (2)$$

که در آن:

C_o: غلظت اولیه (میلی‌گرم بر لیتر).

C_e: غلظت تعادلی یون‌های موجود در فاز آبی (میلی‌گرم بر لیتر).

V: حجم محلول (لیتر).

W: جرم رزین خشک به کار رفته (گرم).

میزان بارگیری رزین (q) در واقع مشخص‌کننده قدرت رزین در جذب یون‌ها است. بدین ترتیب که q بزرگ‌تر نشان‌دهنده جذب بیشتر است. علاوه بر میزان بارگیری، درصد استخراج (E) یون‌ها از رابطه ۳ نیز محاسبه شد [۷]:

$$E(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

۲-۴- آزمایش‌های رسوب‌دهی جز به جز

برای حذف آهن و فسفر موجود در نمونه و تشکیل رسوب

برای انجام آزمایش‌ها از تجهیزاتی استفاده شد که عبارت‌اند از: همزن مغناطیسی (PECO)، pH متر (Metrohm-827)، سانتیفریوژ (Beckman Coulter, model Allegra 25R)، فیلتر خلا (Sartorius)، فیلتر سرنگی ۲۲ میکرون (Memberan)، دماسنج میله‌ای (TP101)، پیپت، پوار، بشر، استوانه مندرج، ظرف نگهداری محلول، کاغذ صافی، قیف

آب مصرفی در کلیه آزمایش‌ها آب مقطر بود. تمام ظروف و وسایل آزمایشگاهی مورد استفاده ابتدا با مواد شوینده شسته شده و سپس با آب مقطر شستشوی مجدد شدند. تمامی آزمایش‌ها نیز در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

۲-۳- تبادل یونی

با توجه به این‌که غلظت ناخالصی‌های موجود در محلول لیچینگ به‌ویژه Fe³⁺ بالا بود (حدود ۱/۵ درصد آهن کل در نمونه) در حضور مقادیر پایین REE³⁺ با جذب روی رزین، مانع جذب عناصر نادر روی رزین شده بنابراین در نهایت آزمایش‌هایی در جهت حذف یا کاهش آهن انجام شد تا میزان جذب عناصر نادر خاکی روی رزین افزایش یابد.

پس از پرعیارسازی محلول لیچینگ، آزمایش‌های جذب برای بررسی میزان جذب عناصر نادر خاکی بر روی رزین، آزمایش‌های ناپیوسته به‌وسیله همزن مغناطیسی در شرایط مختلف زمان، pH و مقدار رزین انجام گرفت.

روش انجام آزمایش‌ها به این صورت بود که حجم معینی از محلول لیچینگ در بشر ریخته شده و پس از اندازه‌گیری pH، مقدار آن با استفاده از هیدروکسید آمونیوم غلیظ افزایش یافت تا به مقدار مشخصی برسد. حجم ثانویه یادداشت شد. برای تعیین

هم‌چنین گزارش شده است با استفاده از اکسید منیزیم، میزان هم‌رسوبی عناصر نادر در مقایسه با عامل‌های افزایشنده pH از جمله آهک و آمونیاک کمتر بود [۱۸].

پس از اطمینان از رسوب‌دهی کامل آهن و فسفر، pH محلول باقی‌مانده با هیدروکسید آمونیوم ۶ مولار تا ۶ افزایش یافت و بیشتر از ۴ برابر استوکیومتری مجموع عناصر نادر موجود در محلول، نمک بی‌کربنات آمونیوم (NH₄HCO₃) اضافه شد تا کربنات عناصر نادر رسوب کند.

طبق بررسی‌های انجام شده در pH برابر ۶، افزایش نسبت مولی بی‌کربنات از ۱ تا ۴ سبب افزایش رسوب‌دهی کربنات عناصر نادر خاکی می‌شود [۱۸]. در نهایت رسوب به دست آمده فیلتر شده و برای آنالیز XRF به آزمایشگاه ارسال شد.

۵-۲- آزمایش‌های رسوب‌دهی با افزایش دمای محلول

با افزایش دمای محلول لیچینگ حاوی کلسیم، بین ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در محیط سولفات‌ی (اسیدپته بالا)، کلسیم به صورت ژپس (CaSO₄·2H₂O)، همی‌هیدرات (CaSO₄·0.5H₂O) و انیدریت (CaSO₄) رسوب می‌کند. شعاع یونی Ce³⁺، La³⁺، Nd³⁺، Y³⁺ و Ca²⁺ در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است شعاع یونی سه عنصر نادر خاکی مشابه کلسیم است و شعاع یونی Ce³⁺ و La³⁺ بسیار نزدیک‌تر به شعاع یونی کلسیم است. بنابراین در حین رسوب کلسیم در دمای بالا، عناصر نادر نیز به صورت هم‌رسوبی، ته‌نشین می‌شوند [۱۸].

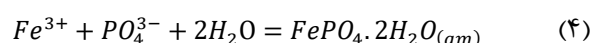
جدول ۴- شعاع یونی عناصر Ce³⁺، La³⁺، Nd³⁺، Y³⁺ و Ca²⁺ [۱۸].

عدد کئوردیناسیون	شعاع یونی (پیکومتر)				
	Ca ²⁺	Y ³⁺	Nd ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺
۶	۱۱۴	۱۰۴	-	۱۱۷	۱۱۵
۷	۱۲۰	۱۱۰	-	۱۲۴	۱۲۱
۸	۱۲۶	۱۵۹	۱۴۳	۱۳۰	۱۲۸

هدف از این روش ته‌نشینی عناصر نادر خاکی همراه با کلسیم و باقی ماندن یون‌های آهن داخل محلول است. در این روش، دمای محلول لیچینگ به وسیله همزن مغناطیسی هات‌پلیت به ۸۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر افزایش یافت و به مدت ۳ ساعت در این دما هم زده شد. برای جلوگیری از کاهش حجم بر اثر افزایش دما در طول آزمایش، روی بشر با سلفون پوشانده می‌شد. برای تسریع در رسوب‌دهی عناصر نادر خاکی همراه با کلسیم، مقدار کمی نمک سدیم کلرید به محلول اضافه شد زیرا در محیط‌های سولفات‌ی در حضور یون سدیم (H₂SO₄-NaCl-H₂O) و در دمای بالا، شرایط

حاوی عناصر نادر، رسوب‌دهی جز به جز استفاده شد. روش رسوب‌دهی به این صورت انجام شد که ابتدا برای رسوب‌دهی آهن و فسفر موجود در محلول به فرم فسفات آهن، pH محلول در مدت زمان کوتاه به ۳/۱ رسانده و دو ساعت زمان داده شد تا محلول هم زده شود. سپس pH محلول به محدوده ۳/۶ تا ۴ رسانده شد و مانند مرحله قبل دو ساعت هم زده شد. طی این مراحل رسوب فسفات آهن تشکیل می‌شود که به صورت ذرات بسیار ریز و معلق‌اند.

آزمایش‌های رسوب‌دهی آهن و فسفر به فرم فسفات آهن طبق رابطه ۴ انجام شد [۱۸].



گزارش شده است که در این روش، در نسبت مولی $\frac{Fe^{3+}}{PO_4^{3-}}$ و برابر ۲، با افزایش pH محلول تا ۳/۵، ۹۷/۷ درصد از کل آهن حذف می‌شود. در واقع با افزایش pH، آهن با فسفات تشکیل رسوب جامد می‌دهد و زمانی که آهن کافی برای واکنش با فسفات وجود ندارد، فسفات عناصر نادر خاکی رسوب می‌کند. با افزایش pH، بخشی از آهن اضافه شده به محلول باردار صرف رسوب‌دهی فسفر موجود در محلول به فرم FePO₄·2H₂O_(am) می‌شود و پس از رسوب‌دهی کامل فسفر از محلول و با افزایش pH بیشتر، باقیمانده آهن نیز به فرم هیدروکسیدی رسوب می‌کند [۱۸].

برای جلوگیری از هم‌رسوبی عناصر نادر، از محلول ۲۰ درصد جرمی منیزیم اکسید برای افزایش pH محلول اصلی استفاده شد. لازم است در این مرحله نسبت مولاریته آهن به فسفر در محلول حداقل ۲ باشد و از آنجا که میزان آهن نمونه نسبت به فسفر بالا بود، این نسبت در محلول وجود داشت. از آنجایی که رسوب تشکیل شده در این مرحله ژله‌ای بوده و فیلتر کردن آن با کاغذ صافی، پمپ خلا و فیلتر سرنگی بسیار مشکل بود از دستگاه سانتریفیوژ برای جداسازی استفاده شد. قبل از جداسازی با سانتریفیوژ، برای افزایش سرعت ته‌نشینی و جدایش بهتر جامد از محلول، پالپ به دست آمده طی مدت زمان ۸ ساعت در دمای بین ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد داخل خشک‌کن قرار گرفت. پس از ۸ ساعت محلول شفاف تشکیل شده بر روی پالپ تخلیه شد و باقیمانده مواد با سانتریفیوژ جدا شد. آزمایش‌های سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm و به مدت ۱۰ دقیقه انجام شدند. رسوب‌ها به دیواره ظرف چسبیده و محلول شفاف به دست آمده به محلول قبلی اضافه و برای مرحله بعدی آزمایش جمع‌آوری شدند.

علت عدم استفاده از اکسید یا هیدروکسید کلسیم برای جلوگیری از تشکیل ژپس و هم‌رسوبی عناصر نادر خاکی بود.

عنصر سنگین Y است. با آنالیز به وسیله اسپکتروفتومتر (UV-Vis) مشخص شد بیش از ۹۰ درصد از آهن موجود در آن از نوع فریک (Fe^{3+}) است که مقدار آن حدوداً ۲۸۰ mM بود. نتایج آنالیز ICP-EOS و انحراف معیار عناصر عمده موجود در محلول در جدول ۵ آورده شده است. همانطور که از این جدول مشخص است غلظت عناصر نادر خاکی نسبت به ناخالصی‌ها از جمله آهن بسیار کم بود.

۲-۳- رسوب‌دهی جز به جز

نتایج حذف ناخالصی‌های محلول باردار حاوی Fe^{3+} به روش ترسیب جز به جز در جدول ۶ آورده شده است. مشاهده می‌شود که نسبت غلظت عناصر نادر خاکی در رسوب به‌دست آمده در فرم کربنات عناصر نادر به مقدار آن‌ها در محلول اصلی، تا ۳ برابر نیز افزایش یافته است. آزمایش‌های شماره ۱، ۲ و ۳ به دلیل عدم جدایش مطلوب رسوب از محلول، نتایج مناسبی نداشتند اما محلول‌هایی که قبل از اضافه کردن نمک آمونیوم بی‌کربنات به مدت ۱۲ ساعت با دمای متوسط ۸۰ درجه سانتی‌گراد در داخل خشک‌کن قرار گرفتند به میزان بهتری نسبت به سایر شرایط تغلیظ شده‌اند (آزمایش‌های شماره ۴ و ۵ در جدول ۶) زیرا با توجه به تشکیل ذرات ریز و معلق موجود در پالپ به‌دست آمده و دشواری فیلتر کردن آن، گذاشتن ترکیب به‌دست آمده در خشک‌کن و تحت حرارت بالا، باعث تشکیل بلورهای درشت‌تر ذرات فسفات آهن و در نتیجه جداسازی بهتر محلول از ذرات جامد شد.

برای تشکیل بلورهای بزرگ و پایدارتر سولفات کلسیم به صورت هم‌هیدرات مطلوب‌تر است [۱۹]. برای جلوگیری از تبخیر زیاد و تغییر حجم، بر روی ظرف آزمایش سلفون کشیده شد. سپس محلول به مدت ۷۲ ساعت در داخل یخچال با دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پس از این مدت رسوب سفیدرنگی انتهای ظرف تشکیل شد. محلول موجود از رسوب جدا شد و جامد سفید مایل به سبز ته ظرف باقی ماند. سپس رسوب با آب مقطر شسته و pH آن با اسیدسولفوریک به مقادیر کمتر از ۱/۵ رسانده و حل شد. پس از انحلال رسوب تشکیل‌شده، نمونه‌ای از آن برای آنالیز تهیه شد و سپس بر روی باقی محلول، آزمایش‌های جذب ناپیوسته با مقادیر مختلف رزین انجام گرفت. با توجه به هم‌رسوبی Ca^{2+} و REE^{3+} در این روش، در جذب به روش تبادل یونی اولویت جذب با عناصر نادر سه‌ظرفیتی است [۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی ترکیبات موجود در محلول لیچینگ

نتایج آنالیز ICP-EOS نشان داد عمده‌ترین عناصر نادر خاکی موجود در محلول شامل عناصر سبک Ce، La، Nd و

جدول ۵- نتایج آنالیز محلول حاصل از لیچینگ نمونه غیرمغناطیس کانسنگ گزستان.

ردیف	عنصر	سربیم (Ce)	لانتانیم (La)	نئودیمیم (Nd)	ایتربیم (Y)	آهن (Fe)	کلسیم (Ca)	فسفر (P)
۱	غلظت (ppm)	۴۸	۱۹	۱۸	۱۷	۱۸۵۶۰	۳۵۸	۱۰۳۰
۲		۴۶	۱۹	۱۹	۱۵	۱۸۵۳۵	۳۹۳	۱۰۸۹
۳		۴۷	۱۷	۲۰	۱۶	۱۸۳۹۰	۳۴۴	۱۱۰۵
انحراف معیار		۰/۸۱۶	۰/۹۴۳	۰/۸۱۶	۰/۸۱۶	۷۴/۹۴۴	۲۰/۶۰۷	۳۲/۲۵۲

جدول ۶- نتایج حاصل از رسوب‌دهی جز به جز محلول باردار.

شماره آزمایش	نسبت تغلیظ عناصر در رسوب کربناتی عناصر نادر خاکی					
	Ca	Fe	Y	Nd	La	Ce
۱	۰/۲۸	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۱۱	۰/۲۶	۰/۱
۲	۱/۴۲	۰/۰۱	۰/۲۶	۰/۴۴	۰/۴۷	۰/۳۱
۳	۲/۳۹	۰/۰۱	۰/۶۷	۱/۱۷	۰/۸۴	۰/۷۷
۴	۰/۴۹	۰/۰۳	۱/۸۴	۲/۵۶	۲/۲۶	۲/۲۷
۵	۰/۶۵	۰/۰۵	۲/۴۸	۳/۵۰	۳/۰۵	۳/۱۰

۹۷ درصد کاهش یافته است که بسیار قابل توجه است.

پس از تهیه محلول حاصل از رسوب، بر روی آن آزمایش‌های جذب انجام شد که نتایج آن در جدول ۹ آورده شده است. نتایج، جذب بسیار بالای عناصر نادر توسط رزین داوکس ۵۰ نشان داد که بعضی عناصر حتی تا ۹۹ درصد نیز جذب شده‌اند. نتایج نشان داد عناصر نادر در شرایط مقدار رزین ثابت، در $pH=1.5$ کمترین میزان جذب را دارند.

علت کاهش جذب با افزایش pH می‌تواند به دلیل کاهش اکتیویته H^+ باشد که برای کاهش H^+ نیاز به افزایش گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) داشته و با تشکیل کمپلکس‌های سولفات‌ی عناصر نادر، جذب این عناصر روی رزین کاهش می‌یابد [۲۰، ۲۱].

جدول ۷- نتایج XRF حاصل از رسوب حاوی عناصر نادر خاکی تشکیل شده با آمونیوم بی‌کربنات.

عنصر	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	L.O.I
مقدار (درصد)	۰٫۲۸	۰٫۱۷	۰٫۰۶۴	۰٫۰۹۳	۲٫۱۳	۱۸٫۸	۰٫۰۲۲	۱٫۳۳	۳۰٫۲	۳۱٫۸۸

جدول ۸- نتایج حاصل از رسوب‌دهی عناصر موجود در محلول باردار با افزایش دمای محلول.

شماره آزمایش	شرایط آزمایش		نسبت تغلیظ عناصر موجود در رسوب					
	زمان گرم شدن (hr.)	زمان سرد شدن (hr.)	Ce	La	Nd	Y	Fe	Ca
۱	۵	۷۲	۲٫۳۱	۲٫۲۶	۲٫۷۲	۰٫۴۷	۰٫۰۳	۲٫۰۱
۲	۳	۷۲	۲٫۳۳	۳٫۳۷	۲٫۷۸	۰٫۶۵	۰٫۰۳	۱٫۰۶
۳	۳	۹۶	۲٫۰۲	۲٫۰۵	۲٫۳۹	۰٫۵۱	۰٫۰۳	۱٫۶
۴	۳	۴۸	۲٫۰۴	۲٫۱۱	۲٫۵۶	۰٫۷۱	۰٫۰۴	۱٫۵۷

جدول ۹- شرایط و نتایج آزمایش‌های جذب عناصر نادر بر روی رزین Dowex 50 پس از رسوب‌دهی با افزایش دمای محلول.

شماره آزمایش	غلظت رزین (g/l)	pH	سریم (Ce)		لانتانیم (La)		نئودیمیم (Nd)		ایتیریم (Y)	
			E**	q*	E	q	E	q	E	q
۱	۱۳۳	۰٫۸	۹۷٫۴۸	۰٫۸۱	۹۷٫۶۷	۰٫۳۲	۹۷٫۱۴	۰٫۳۶	۹۵٫۰	۰٫۰۶
۲	۱۳۳	۱	۹۹٫۱۱	۰٫۸۳	۹۸٫۶۷	۰٫۳۳	۹۹٫۰	۰٫۳۷	۹۷٫۲۷	۰٫۰۸
۳	۱۳۳	۱٫۵	۷۳٫۴۷	۰٫۲۴	۸۰٫۰	۰٫۱۱	۸۲٫۶۱	۰٫۱۳	۶۶٫۶۷	۰٫۰۳

* q: برحسب میلی‌گرم بر گرم (mg/g).

** E: برحسب درصد.

۴- نتیجه‌گیری

مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به روش‌ها و تحلیل‌های ارائه شده در متن، نتایج زیر حاصل شد:

خالص‌سازی محلول حاصل از لیچینگ به روش رسوب‌دهی جز به جز (دو مرحله افزایش pH با MgO ۲۰ درصد W/W در محدوده ۳/۱ تا ۴ و سپس افزایش pH با هیدروکسید آمونیوم تا ۶) و تشکیل کربنات عناصر نادر با نمک بی‌کربنات آمونیوم، باعث

پس از تشکیل رسوب کربناتی عناصر نادر خاکی، نمونه جامد برای آنالیز XRF فرستاده شد که نتایج درصد عناصر نادر و عناصر عمده موجود در آن در جدول ۷ آورده شده است. این جدول نشان می‌دهد که کمتر از ۱ درصد از عناصر نادر خاکی رسوب کرده است.

۳-۳- رسوب‌دهی با افزایش دمای محلول

شرایط و نتایج حاصل از رسوب‌دهی عناصر موجود در محلول با افزایش دما در جدول ۸ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با استفاده از این روش، غلظت عناصر نادر در رسوب بسیار افزایش یافته به طوری که غلظت بعضی عناصر از جمله سریم، لانتانیم و نئودیمیم به بیش از دو برابر (آزمایش شماره ۴) رسیده است اما ایتیریم کمتر از یک شده است که نیاز به بررسی بیشتر دارد. از طرفی میزان آهن نیز به شدت کم شده و حدود

برای امکان فرآوری عناصر نادر خاکی موجود در بخش غیرمغناطیسی کانسنگ آهن گزستان، محلول حاصل از لیچینگ این نمونه توسط نویسندگان این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل غلظت پایین عناصر نادر و غلظت بالای عناصر مزاحم از جمله آهن، روش‌های تغلیظ عناصر نادر خاکی و حذف عناصر

6. F. Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy vol. 3. New York: WILEY-VCH, 1997.
7. L. Lukina, "Rare-earth metals adsorption on a novel bisphosphonate separation material," 2016.
8. D. Kołodyńska and Z. Hubicki, Investigation of sorption and separation of lanthanides on the ion exchangers of various types: INTECH Open Access Publisher, 2012.
۹. ر. غلغلی، "لیچینگ و استحصال عناصر نادر خاکی کمیاب (لانتانیدها) از کانسنگ فسفات اسفوردی،" دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی معدن، ۱۳۹۲.
۱۰. ح. رفعتی، "بازیابی عناصر نادر خاکی از محلول لیچینگ ماده‌ی معدنی متاسوماتیک ساغند به روش کروماتوگرافی استخراجی،" کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران، ۱۳۸۵.
۱۱. ا. دلریش، ع. خانچی، "استخراج لانتانیدها از محلول آبی به روش کروماتوگرافی استخراجی رزین با رزین Amberlit XAD-4 آغشته به سیانکس ۳۰۱،" فصلنامه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۱۳۹۳.
12. F. Huang, F. Yi, Z. Wang, and H. Li, "Sorptive Removal of Ce (IV) from Aqueous Solution by Bentonite," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 31, pp. 408-417, 2016.
13. M. C. Palmieri, B. Volesky, and O. Garcia, "Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch system," *Hydrometallurgy*, vol. 67, pp. 31-36, 2002.
14. D. Sadovsky, A. Brenner, B. Astrachan, B. Asaf, and R. Gonen, "Biosorption potential of cerium ions using *Spirulina* biomass," *Journal of Rare Earths*, vol. 34, pp. 644-652, 2016.
۱۵. افضل، س.، سنگ‌زایی و کانه‌زایی در کانسار اکسید آهن آپاتیت دار گزستان، خاور بافق، ایران مرکزی.
۱۶. م. قربانی، دیباچه‌ای بر زمین‌شناسی اقتصادی ایران. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۸۱.
17. A. C. d. P. Volha Yahorava, Marthie H. Kotze, "Some Processing Options for the Removal of Critical Impurities from Multi-Source Concentrates Feeding a Rare Earths Refinery," in *Materials Science & Technology 2013*, Montreal, QC, 2013.

تغلیظ عناصر نادر موجود در محلول حاصل تا ۳ برابر شد. بهترین نتایج از قرار دادن محلول در داخل خشک‌کن به مدت ۱۲ ساعت با دمای حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد، زیرا این امر باعث جداسازی بهتر و راحت‌تر محلول از جامد تشکیل شده می‌شود. در این روش سریم، لانتانیم، نئودیمیم و ایتیریم در رسوب کربناتی عناصر نادر خاکی به ترتیب ۳/۱۰، ۳/۰۵، ۳/۵۰ و ۲/۴۸ برابر نسبت به محلول اولیه تغلیظ شدند. همچنین نسبت آهن آن به ۰/۰۵ و نسبت کلسیم به ۰/۶۵ کاهش یافت.

روش رسوب‌دهی عناصر نادر به همراه کلسیم با افزایش دمای محلول نشان داد که این روش علاوه بر ساده بودن، توانایی تغلیظ بالایی برای عناصر دارد. علاوه بر تغلیظ، جذب عناصر نادر در این روش بسیار بالا بود و برای بعضی عناصر به ۹۹ درصد رسید. بهترین نتایج رسوب‌دهی از ۳ ساعت گرم شدن محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۷۲ ساعت سرد شدن آن در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. نتایج حاصل از جذب در شرایط ۱۳۳ گرم بر لیتر رزین داوکس ۵۰، دور همزنی ۱۰۰ دور بر دقیقه، دمای محیط و pHهای ۱ و ۲ برای سریم، لانتانیم، نئودیمیم و ایتیریم به ترتیب برابر ۹۹/۴۴، ۹۸/۷۲، ۹۷/۶۷ و ۹۸/۸۴ درصد به دست آمد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت‌های مالی مرکز فرآوری مواد معدنی ایران و نیز همکاری و حمایت‌های آقایان علی غفاری و مجتبی سپهریان در این مرکز تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

1. N. Krishnamurthy and C. K. Gupta, *Extractive metallurgy of rare earths*: CRC press, 2004.
2. V. Zepf, *Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified Along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*: Springer Science & Business Media, 2013.
3. H. King. (March, 23, 2014). REE - Rare Earth Elements and their Uses. Available: <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>.
4. R. J. Weber and D. J. Reisman, "Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues," ed: US EPA Region, 2012.
5. R. Jain, "Chemistry of lanthanoids," ed, 2008.

- Moudgil, Xiaowei Huang,*, Lifeng Zhang
 “Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical Processes” – A critical review, Chemical Engineering Journal, 335 (2018) 774–800.
21. Yasser M. Khawassek · Ahmed A. Eliwa · El Sayed A. Haggag · Sayed A. Omar · Saad M. Abdel-Wahab, “Adsorption of rare earth elements by strong acid cation exchange resin thermodynamics, characteristics and kinetics” SN Applied Sciences, 2018
۱۸. ف. سلطانی، "بررسی شرایط ترمودینامیکی انحلال عناصر اصلی نادر خاکی موجود در کنسانتره فسفاتی"، رساله دکتری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۵.
19. Wang, X., et al., Preparation of calcium sulfate whiskers from FGD gypsum via hydrothermal crystallization in the H₂SO₄-NaCl-H₂O system. Particuology, 2014. 17: p. 42-48.
20. Shengxi Wu, Liangshi Wang, Longsheng Zhao, Patrick Zhang, Hassan El-Shall, Brij