

بررسی تاثیر فعال سازی مکانیکی بر انحلال عناصر نادر خاکی از کنسانتره فسفات

اسفوردی و پسماند حاصل از لیچینگ اولیه آن

هادی شادی ننده^۱، احمد خدادادی^{۲*}، محمود عبدالهی^۳، پرویز پورقهرمانی^۴

^۱ دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران hadi.sh66@gmail.com

^۲ استاد بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران akdarban@modares.ac.ir

^۳ استاد بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران minmabd@modares.ac.ir

^۴ استاد دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند pourghahramani@sut.ac.ir

(دریافت ۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۷، پذیرش ۱۲ اسفند ۱۳۹۷)

چکیده

کنسانتره فسفات اسفوردی با عبار ۱/۲ درصد مجموع عناصر نادر خاکی، یکی از منابع غنی عناصر نادر خاکی موجود در کشور است که مهم ترین عناصر نادر خاکی موجود در آن سریم (۵۶۰۸ گرم در تن)، لانتانیم (۱۹۵۹ گرم بر تن) و نئودیمیم (۲۲۲۷ گرم بر تن) است. در تحقیق حاضر، انحلال کنسانتره فسفات در اسید نیتریک (بدون فعال سازی) و فعال سازی در آسیای سیاره‌ای-انحلال در اسید نیتریک بررسی شد. برای بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر انحلال عناصر نادر خاکی، از آسیای سیاره‌ای با گلوله‌های فولادی به قطر ۲۰ میلی‌متر، در شرایط نسبت جرم گلوله به پودر، برابر با ۲ و ۱۵ و زمان ۹۰ دقیقه در محیط خردایش خشک و اتمسفر هوا استفاده شد. هم‌چنین با توجه به انحلال پذیری زیاد فلونورآپاتیت و کم کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی در اسید نیتریک، از روش انحلال دو مرحله‌ای استفاده شد و پسماند انحلال مرحله اول که حاوی بیش از ۹۹ درصد عناصر نادر خاکی موجود در نمونه اولیه بود، با نسبت جرم گلوله به پودر ۱۲ فعال سازی و مجدداً حل شد. نتایج نشان داد که فعال سازی مکانیکی تاثیر مهمی بر انحلال عناصر نادر خاکی از کنسانتره فسفات دارد و انحلال عناصر نادر خاکی را از حدود ۱ درصد (بدون فعال سازی) برای عناصر سریم، لانتانیم و نئودیمیم به ترتیب تا ۳۵/۷۹، ۴۲/۶۱ و ۳۰/۳۴ درصد افزایش داد. در اثر فعال سازی مکانیکی با نسبت جرم گلوله به پودر ۲ و ۱۵، میزان آمورفشدگی نمونه به ترتیب برابر با ۱/۲ و ۵۷ درصد اندازه‌گیری شد. هم‌چنین میزان کرنش شبکه‌ای و اندازه کریستالیت به ترتیب از ۰/۰۸ درصد و ۲۲۵ نانومتر برای نمونه اولیه به ۰/۰۹ درصد و ۲۲۵ نانومتر برای نمونه فعال سازی شده با نسبت جرم گلوله به پودر برابر ۲ و به ۰/۶۳ درصد و ۸۱/۸ نانومتر برای نمونه فعال سازی شده با نسبت جرم گلوله به پودر برابر ۱۵ تغییر پیدا کرد.

کلمات کلیدی: کنسانتره فسفات، عناصر نادر خاکی، فعال سازی مکانیکی، انحلال

۱- مقدمه

مهم‌ترین ذخایر فسفاتی دنیا در جدول ۱ ارائه شده است. ذخیره فسفات اسفوردی از نوع آذرین است که حاوی حدود ۰/۴۴ درصد مجموع عناصر نادر خاکی در کانسنگ و ۱/۲ درصد در کنسانتره حاصل از فلوتاسیون است.

جدول ۱- عیار عناصر نادرخاکی در ذخایر نقاط مختلف جهان [۴]

کشور (ذخیره)	عیار اکسید عناصر نادرخاکی (درصد)
روسیه (کولا)	۰/۸ تا ۱
آمریکا (فلوریدا)	۰/۰۳ تا ۰/۰۶
الجزایر	۰/۱۳ تا ۰/۱۸
مراکش	۰/۱۴ تا ۰/۱۶
تونس	۰/۱۴
مصر	۰/۰۲۸
ویتنام	۰/۰۳۱
ایران (اسفوردی)	۰/۴۴ [۷]

در حال حاضر، روش مرسوم استخراج عناصر نادر خاکی از کانسنگ فسفاتی، انحلال با استفاده از مخلوطی از اسید سولفوریک (حدود ۲ مولار) و اسید فسفریک برگشتی از فرآیند با غلظت ۲۵ تا ۳۰ درصد است. اسید فسفریک حاصل از این فرآیند، برای تولید کود فسفاتی استفاده می‌شود. پسماند جامدی که در این فرآیند حاصل می‌شود، اصطلاحاً فسفوژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) نامیده می‌شود و بخشی از عناصر نادر خاکی را در شبکه خود محبوس می‌کند. بخشی نیز به شکل فسفاتی و فلوریدی رسوب می‌کند [۸]. گرچه مطالعات زیادی در ارتباط با بازیابی عناصر نادر خاکی از پسماند ژپسی انجام شده است ولی بازیابی عناصر نادر خاکی از آن اقتصادی نیست [۴].

کانی‌های حاوی عناصر نادر خاکی در کنسانتره فسفات اسفوردی از نظر فرآوری در دو گروه کانی غیرمقاوم (آپاتیت) و کانی‌های مقاوم (مونازیت و زنونیم) دسته‌بندی می‌شوند. وجود عناصر نادر خاکی در کانی‌های مقاوم نشان داده است که انحلال عناصر نادر خاکی موجود در کنسانتره فسفات اسفوردی نیازمند دماهای بالا (حدود ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد) است [۷]. در استفاده از دماهای بالا، علاوه بر مباحث اقتصادی و انرژی، مسایل محیط زیستی همچون آزاد شدن گازهای سمی SO_2 و HF نیز وجود دارد [۹]. این حالت، لزوم مطالعات برای یافتن فرآیندی که بتواند

عناصر نادر خاکی شامل ۱۵ عنصر گروه لانتانیدها (از لانتانیم تا لوتتیم) همراه با عناصر ایتیریم و اسکاندیم (جمعا ۱۷ عنصر) است که خواص و شعاع یونی مشابهی دارند. این عناصر به دو زیرگروه عناصر نادر خاکی سبک (از لانتانیم تا یوروپیم) و عناصر نادر خاکی سنگین (شامل بقیه عناصر نادرخاکی به علاوه ایتیریم) تقسیم می‌شوند. عنصر اسکاندیم در دو گروه یاد شده قرار نمی‌گیرد زیرا شعاع یونی خیلی کوچک‌تری دارد. فراوانی عناصر نادر خاکی در پوسته زمین (عدد کلارک) نسبت به بسیاری از عناصر رایج بیشتر است اما از آنجا که این عناصر در ترکیبات نادری یافت می‌شوند، به آن‌ها عناصر نادر خاکی گفته می‌شود [۱]. خواص منحصر به فرد عناصر نادر خاکی سبب توسعه کاربرد آن‌ها در ساخت نیمه‌رساناهای دما بالا، فناوری‌های سبز، ترکیبات با فناوری پیشرفته، باتری‌های ثانویه و خودروهای هیبریدی در چهل سال اخیر شده است [۲]. اهمیت این عناصر در راه رسیدن به اقتصاد سبز بدون کربن دو چندان نمایان می‌شود. این اهمیت بیشتر به دلیل نقش حیاتی این عناصر در ساخت مگنت‌های دائم، لامپ‌ها، باتری‌های قابل شارژ، کاتالیزورها و سایر کاربردها است [۱].

عناصر نادر خاکی به صورت خالص وجود ندارند و به شکل ترکیبات سیلیکاتی، اکسیدی، کربناتی، فسفات و هالیدی در کانسنگ دیده می‌شوند. امروزه بیش از ۲۵۰ کانی نادر خاکی شناسایی شده است که غلظت عناصر نادر خاکی در اغلب آن‌ها ۱۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است [۲]. کانه‌های اصلی عناصر نادرخاکی شامل کانی‌های مونازیت و باستنازیت است و کانه‌های فرعی نیز شامل کانی‌هایی همچون زنونیم، آپاتیت، رس‌های حاوی عناصر نادر خاکی، آلانیت، زیرکن، اوژنیت و لوپاریت می‌شود [۳]. کانسنگ‌های فسفاتی را می‌توان بر اساس منشأ در دو گروه فسفات رسوبی و فسفات آذرین دسته‌بندی کرد. حدود ۸۵ تا ۹۰ درصد از ذخایر جهانی فسفات از نوع فسفات رسوبی (یا فسفریت) است که بیشتر در فلوریدا، مراکش و خاورمیانه یافت می‌شود [۴]. از آنجا که مقادیر بسیار زیادی از کانسنگ‌های آپاتیت (۶۷ میلیارد تن) در سراسر دنیا وجود دارد، این نوع کانسنگ نیز می‌تواند به عنوان منبع قابل توجهی از عناصر نادر خاکی مطرح باشد [۵]. عیار عناصر نادر خاکی در کانسنگ‌های فسفاتی آذرین بسیار بیشتر از کانسنگ‌های رسوبی و حدود ۱ تا ۲ درصد است اما مقدار اورانیم و توریم در این نوع کانسنگ ناچیز است [۶]. عیار عناصر نادر خاکی در برخی از

امیدبخش برای بازیابی فلزات از کانی‌ها است زیرا سبب تغییرات فیزیکی ناشی از خردایش ذرات، تولید سطوح جدید و ذرات با ابعاد نانو، ایجاد نواقص ساختار بلوری، تغییرات پلی مورفیک^۱ و تشکیل بلورهای نیمه پایدار و فاز آمورف می‌شود [۲۲ و ۲۱]. در سال ۱۹۹۳ جینپینگ ژانگ^۲ و همکاران از فعال سازی مکانوشیمیایی برای تجزیه فسفات نئودیمیم (NdPO₄) استفاده کردند. نتایج نشان داد که فسفات نئودیمیم در اثر فعال سازی مکانوشیمیایی در حضور NaOH، Ca(OH)₂، CaO، CaCl₂ و CaO با Ca(OH)₂ به طور کامل تجزیه می‌شود. فعال سازی مکانوشیمیایی در حضور CaO به تنهایی فقط بخشی از فسفات نئودیمیم را تخریب کرد و هیچ‌گونه واکنشی بین NdPO₄ با CaCl₂، NaCl و یا Na₂CO₃ مشاهده نشد [۲۳].

در سال ۱۹۹۴ جینپینگ ژانگ و همکاران از اکسید کلسیم و کلرید کلسیم برای تجزیه موناژیت از طریق فعال سازی مکانوشیمیایی استفاده کردند. آن‌ها برای بهینه سازی، زمان آسیابکاری، اتمسفر گازی و نسبت پرشوندگی در چندین سطح مختلف را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که در شرایط ۱۲ ساعت خردایش، تحت اتمسفر آرگون و نسبت جرم گلوله به پودر ۱۵، موناژیت به طور موثری تجزیه شده و اکسید و کلرید عناصر نادر خاکی، کلروفسفات کلسیم (کلروآپاتیت) و اکسید توریم تولید شده است. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که حدود ۹۵ درصد موناژیت خرد شده تحت این شرایط را می‌توان با اسید نیتریک ۶ مولار گرم حل کرد [۲۴]. در سال ۱۹۹۸ کیوژانگ^۳ و همکاران از روش فعال سازی مکانوشیمیایی به همراه هیدروکسید سدیم برای انحلال عناصر نادر خاکی از باستانزیت^۴ استفاده کردند. نتایج نشان داد که در اثر فعال سازی باستانزیت به طور کامل تخریب شده و سبب تولید ترکیبات سدیم‌دار و هیدروکسید عناصر نادر خاکی می‌شود که در حضور اسید کلریدریک رقیق و دمای بیش از ۹۰ درجه سانتیگراد محتوای عناصر نادر خاکی آن انحلال پیدا می‌کند [۲۵]. وانتی کیم^۵ و همکاران در سال ۲۰۰۹ مخلوطی از کنسانتره موناژیت و هیدروکسید سدیم را در آسیای سیاره‌ای خرد و به صورت مکانوشیمیایی و به مدت ۱۲۰ دقیقه فعال سازی کردند. نتایج نشان داد که موناژیت به طور کامل تخریب و تبدیل به هیدروکسید عناصر نادر خاکی و فسفات سدیم شد، به طوریکه در حضور اسید سولفوریک رقیق میزان انحلال عناصر نادر خاکی از ۲۰ به ۹۰ درصد افزایش یافت [۲۶]. در این مقاله، امکان فعال سازی مکانیکی کنسانتره فسفات اسفوردی با استفاده از آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای و

کانی‌های مقاوم موجود در چنین کانسنگ‌هایی را در دمای پایین تجزیه کند، بیش از پیش ضروری می‌سازد. یکی از روش‌های تجزیه کانی‌های مقاوم (موناژیت و زنونیم) در دمای پایین فعال سازی مکانیکی این کانی‌ها است. تجزیه موناژیت برای استحصال عناصر نادر خاکی، یک روش مرسوم است و به چندین صورت انجام می‌گیرد. روش تجزیه اغلب شامل انحلال اسیدی در اسید سولفوریک یا کلریدریک، انحلال بازی در هیدروکسید سدیم [۱۱، ۱۰]، حرارت دادن تا دمای نزدیک ذوب به همراه سدیم فسفات یا هیدروکسید سدیم و یا واکنش‌های حالت جامد با واکنش‌گر مناسب و در دمای بالا است [۱۲]. در تجزیه موناژیت به وسیله هیدروکسید سدیم، عناصر نادر خاکی به شکل فسفات غیرقابل انحلال به هیدروکسید عناصر نادر خاکی تبدیل می‌شود که به راحتی در اسید قابل انحلال است [۱۳]. در تجزیه موناژیت برای استخراج عناصر نادر خاکی علاوه بر هزینه بالای مصرف انرژی و مواد شیمیایی، کنترل شدید دما، فشار و pH لازم است. فعال سازی مکانیکی یک فرآیند آسیا-کنی گلوله‌ای با انرژی بالا است که ذرات تحت تنش‌های متناوب در بین گلوله-گلوله و گلوله-بدنه آسیا پودر می‌شوند [۱۴]. تحقیقات نشان می‌دهد که تغییرات ساختاری و تشکیل سطوح جدید در کانی‌هایی که به صورت مکانیکی فعال شده‌اند، می‌تواند آهنگ واکنش و واکنش‌پذیری آن‌ها را در فرآیندهای بعدی (مانند انحلال) افزایش دهد. تغییرات ساختاری شبکه کریستالی کانی سبب کاهش انرژی فعال سازی و افزایش آهنگ انحلال می‌شود [۱۵]. [۱۶]. در کانی‌های فعال سازی مکانیکی شده، تعداد زیادی از مرزهای بین دانه‌ای ایجاد می‌شود که نسبت به حالت اولیه کانی، اتم‌های آماده به واکنش بیشتری دارند [۱۷]. در اثر اعمال تنش با فعال سازی مکانیکی، فاصله بین صفحات اتمی در ساختار کانی تغییر پیدا می‌کند و بنابراین کرنش شبکه‌ای می‌تواند به موقعیت اتم‌ها در ساختمان کریستالیت ارتباط داده شود و افزایش کرنش شبکه‌ای عامل اصلی افزایش واکنش‌پذیری کانی‌های فعال سازی شده است [۱۸]. هم‌چنین افزایش میزان درجه آمورف‌شدگی نشان دهنده این است که پیوندهای اتمی بین عناصر سازنده یک کانی ضعیف شده و واکنش‌پذیری آن افزایش یافته است [۱۹]. با کاهش اندازه کریستالیت و افزایش کرنش شبکه‌ای و میزان درجه آمورف‌شدگی، واکنش‌پذیری کانی‌های فعال سازی شده افزایش می‌یابد. در میان این پارامترها، مهم‌ترین پارامتر، درجه آمورف‌شدگی است که بیشترین میزان انرژی مکانیکی اعمال شده در فعال سازی مکانیکی را جذب می‌کند [۲۰]. روش فعال سازی مکانیکی یک روش

ساختار بلورین هماتیت (شکل ۱) اما ترکیب شیمیایی مگنتیت است. قبل از تبدیل کامل مگنتیت به هماتیت، هماتیت گاما تولید می‌شود. هماتیت گاما دارای خاصیت جذب آهن‌ربایی است اما هماتیت آلفا این خاصیت را ندارد [۲۷].

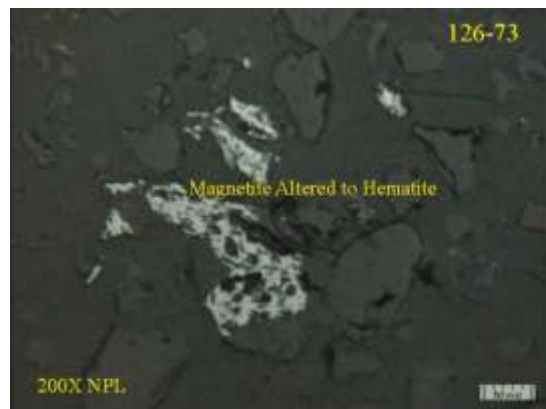
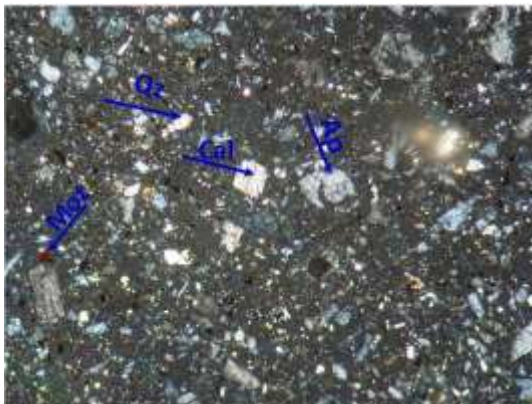
نتیجه آنالیز عناصر موجود در نمونه در جدول ۲ نشان داده شده است. مطابق جدول ۲، عناصر نادر خاکی سریم، نئودیمیم، لانتانیم، ایتریم و پروسیدیمیم، با عیار ۵۶۰۸، ۲۲۲۷، ۱۹۵۹، ۶۷۹ و ۶۱۴ گرم در تن، به ترتیب مهم‌ترین عناصر نادر خاکی موجود در نمونه-اند. بنابراین، باید کنسانتره فسفات اسفوردی را کنسانتره عناصر نادر خاکی سبک دانست. کنسانتره فسفات اسفوردی در مجموع ۱/۲ درصد عناصر نادر خاکی دارد. این پنج عنصر حدود ۹۲ درصد از کل عناصر نادر خاکی کنسانتره را تشکیل داده‌اند. سه عنصر Ce، Nd و La به تنهایی ۸۲ درصد از کل عناصر نادر خاکی موجود در نمونه را تشکیل داده‌اند. آنالیز XRD نمونه معرف کنسانتره از ۲θ برابر با ۴ تا ۷۰ درجه به وسیله دستگاه XRD مدل D8-Advance ساخت شرکت Bruker AXS محصول مشترک آلمان (زیمنس) و ایالات متحده آمریکا (شرکت بروکر) انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ و جدول ۳ نشان داده شده است. کانی‌های فلونورآپاتیت، هماتیت گاما، مونت‌موریلونیت، لوین، هندرسونیت، چاموسیت، کلسیت، تالک، کوارتز و مگنتیت به ترتیب فراوان‌ترین کانی‌های تشکیل‌دهنده کنسانتره‌اند.

پارامترهای موثر بر آن مورد بررسی قرار گرفته است تا از این طریق بتوان انحلال عناصر اصلی نادر خاکی موجود در کنسانتره آپاتیت (سریم، نئودیمیم و لانتانیم) را در شرایط معمولی انحلال (دماهای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) افزایش داد. با توجه به اینکه پهن-شدگی پیک‌های طیف XRD ارتباط مستقیمی با تغییرات اندازه کریستالیت و کرنش شبکه‌ای دارد، بنابراین برای کمی‌سازی و تخمین تغییرات آن‌ها از روش ویلیامسون-هال^۶ استفاده شده است که می‌تواند رفتار کانی‌ها را در طول فرآیندهای انحلال پیش‌بینی کند.

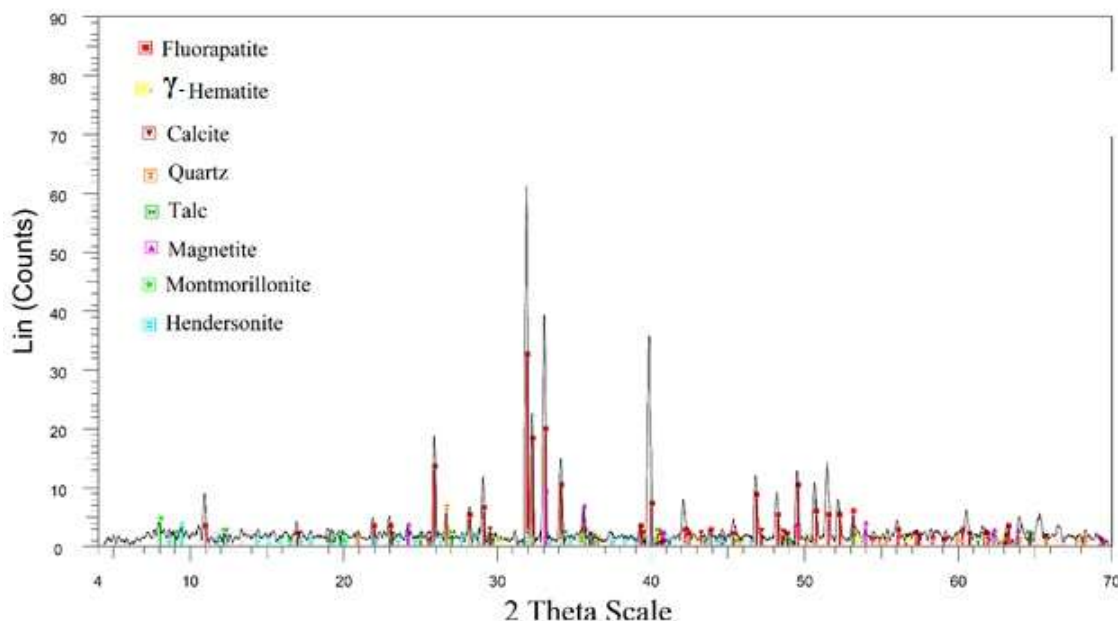
۲- روش کار

۱-۲- تهیه نمونه و شناسایی آن

نمونه‌ای به وزن ۲۵۰ کیلوگرم از ذخیره کنسانتره کارخانه فلوتاسیون فسفات اسفوردی تهیه و با استفاده از روش‌های استاندارد تقسیم نمونه، نمونه معرف برای انجام آزمایش‌های شناسایی و انحلال آماده شد. d₈₀ نمونه معرف ۶۷ میکرون تعیین شد. برای انجام مطالعات کانی‌شناسی، از مقاطع صیقلی و نازک استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است، هماتیت گاما و مگنتیت کانی‌های حاوی آهن‌اند. نکته قابل توجه در ارتباط با کانی اصلی حاوی آهن در نمونه این است که در واقع کانی حاوی آهن در نمونه دارای



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نور انعکاسی، وجود هماتیت (گاما) به عنوان کانی اصلی حاوی آهن در کنسانتره فلوتاسیون فسفات اسفوردی و تصاویر میکروسکوپ نور عبوری، کانی‌های غیرفلزی به طور عمده شامل فلونور آپاتیت (Ap)، کلسیت (Cal)، کوارتز (Qz) و به میزان کمی موناژیت (Moz) است.



شکل ۱- نتایج آنالیز مربوط به نمونه کنسانتره فسفات اسفوردی. کانی های مختلف تشکیل دهنده نمونه طبق راهنما به رنگ ها و اشکال مختلف نشان داده شده است [۷].

جدول ۲ - آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره فلوتاسیون فسفات اسفوردی [۷]

عناصر نادر خاکی			عناصر فرعی			عناصر اصلی		
روش اندازه گیری	میزان (ppm)	عنصر	روش اندازه گیری	میزان (ppm)	عنصر	روش اندازه گیری	میزان (درصد)	عنصر
	۵۶۰۸	Ce		۷۵۰۰	Si	SP	۳۷,۱۳	Ca
	۲۲۲۷	Nd		۲۰۵۵	Mg	SP	۱۶,۳۱	P
	۱۹۵۹	La		۱۴۷۶	Na	ICP	۲,۹۱	Fe
	۶۷۹,۷	Y		۱۱۲۷	Al	IS	۳	F
	۶۱۴,۰۵	Pr		۶۹۲	S	IS	۰,۳	Cl
	۳۴۲,۸۵	Sm		۳۳۳,۸	Sr			
ICP	۱۸۸,۰۷	Gd	ICP	۲۱۳	Ti			
	۱۵۴,۰۵	Dy		۲۲۰	K			
	۱۲۹,۷۷	Er		۱۲۳	V			
	۲۹,۴	Eu		۸۸	Mn			
	۴,۲۶	Lu		۸۲,۴۸	Th			
	۴۲,۶	Tb		۴,۶	U			
	۳۱,۷	Yb						

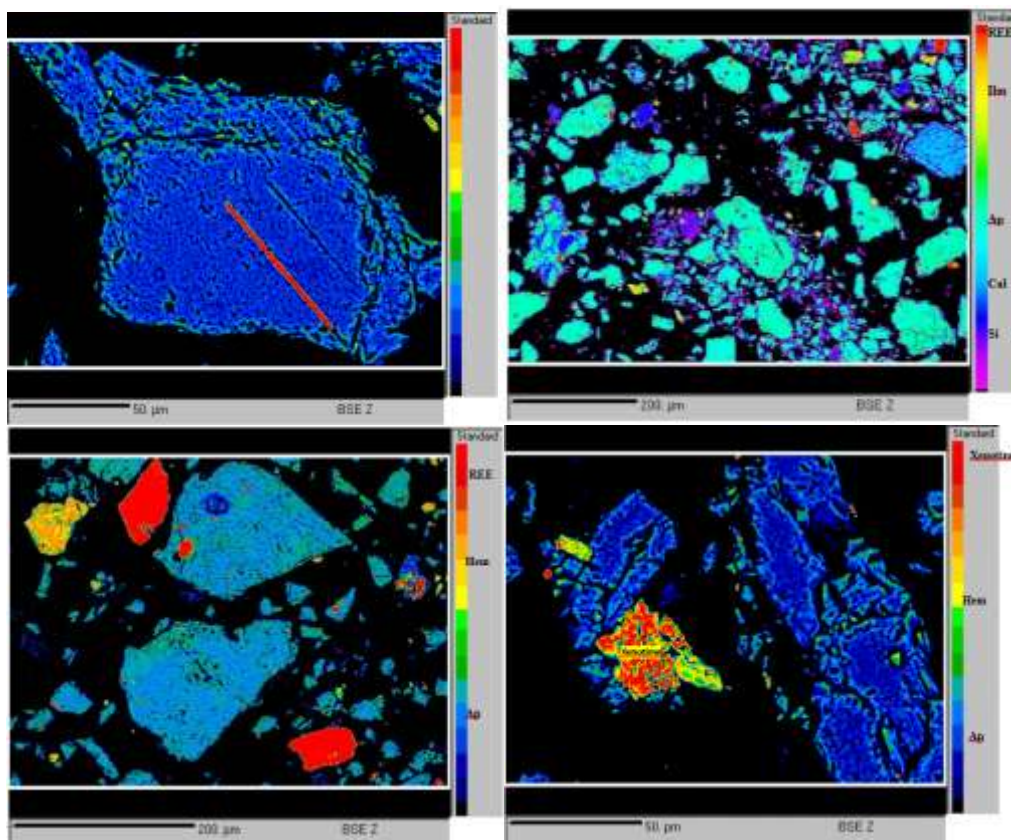
ICP=Induced coupled plasma, IS=Ion selective, SP=Spectrophotometer

جدول ۳- نتایج مربوط به آنالیز XRD نمونه کنسانتره [۷]

کانی	فرمول شیمیایی	رده (از نظر فراوانی)
فلوئور آپاتیت	$Ca_5(PO_4)_3F$	۱
هماتیت گاما	Fe_2O_3	۲
مونت موریلونیت	$(Al(OH)_2)_{0.33}Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33}O_{10})(OH)_2$	۳
لوین	$Ca_{2.8}(Na,K)_{0.9}Al_{6.5}Si_{11.5}O_{36} \cdot 15H_2O$	۴
هندرسونیت	$Ca_2V_9O_{24} \cdot 8H_2O$	۵
چاموسیت	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4$	۶
کلسیت	$CaCO_3/CaO \cdot CO_2$	۷
تالک	$beta-Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	۸
کوارتز	SiO_2	۹
مگنتیت	Fe_3O_4	۱۰

آنالیز EMPA نمونه کنسانتره در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل ۳، عمده کانی‌های موجود در کنسانتره فسفات شامل فلوئور آپاتیت، هماتیت، کلسیت، کوارتز و به ندرت موناژیت، زنونیم و ایلمینیت است. به طوری که اندازه دانه‌های کانی عناصر نادر خاکی بین ۱ تا ۲۰ میکرون است اما در مواردی تا بالای ۵۰ میکرون نیز می‌رسد که این ذرات درشت معمولاً به صورت آزادند و در تصاویر میکروسکوپ نور انعکاسی (شکل ۱) نیز به وضوح مشاهده می‌شوند.

به طور کلی می‌توان d_{80} کانی‌های مقاوم عناصر نادر خاکی (موناژیت و زنونیم) را حدود ۲۰ میکرون در نظر گرفت. همان‌طور که از شکل ۱ و ۳ مشخص است، کانی‌های نادر خاکی اغلب در داخل آپاتیت (بیش از ۹۰ درصد) و به مقدار کم در داخل هماتیت و مرز بین آپاتیت و کوارتز دیده می‌شوند.



شکل ۳- نتایج آنالیز EMPA مربوط به نمونه کنسانتره فسفات اسفوردی

۲-۲- آزمایش های فعال سازی مکانیکی

برای فعال سازی مکانیکی از آسیای گلوله ای سیاره ای موجود در دانشکده مواد دانشگاه تربیت مدرس، ساخت کشور آلمان، استفاده شد. نمونه معرف کنسانتره به وزن ۱۵ گرم در داخل محفظه خردایش آسیا ریخته و گلوله های فولادی اضافه شد. برای بررسی تاثیر شدت فعال سازی از نسبت جرم گلوله به پودر، برابر با ۱۵ و ۲ در زمان ۹۰ دقیقه استفاده شد. نتایج انحلال نمونه کنسانتره فسفات، قبل انجام فعال سازی مکانیکی، نشان داد که در شرایط انحلال دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد، تقریباً تمامی کانی فلئوئور آپاتیت موجود در نمونه کنسانتره فسفات حل شده و تبدیل به اسید فسفریک می شود. به دلیل ساختار مقاوم کانی های حاوی عناصر نادر خاکی، انحلال پذیری آن ها بسیار کم بود و پسماند حاصل از انحلال مرحله اول با جرمی حدود ۹ درصد جرم نمونه اولیه، بیش از ۹۰ درصد عناصر نادر خاکی موجود در آن را در خود داشت. برای بررسی تاثیر فعال سازی مکانیکی بر انحلال عناصر نادر خاکی از پسماند انحلال مرحله اول، از نسبت جرم گلوله به پودر ۱۲ و زمان ۹۰ دقیقه استفاده شد. در تمامی آزمایش ها از محیط فعال سازی مکانیکی خشک، اتمسفر هوا، سرعت چرخش ۵۰۰ rpm و گلوله های فولادی با قطر ۲۰ میلی متر استفاده شد.

۲-۲-۱- روش برازش طیف XRD

مرحله اول برای استخراج اطلاعات تغییرات ساختاری برازش توابع از پیش تعیین شده بر روی طیف پراش اشعه ایکس است. شناسایی فازهای موجود در نمونه از طریق طیف پراش اشعه ایکس، به وسیله نرم افزار Xpert High Score Plus و برازش آن با نرم افزار Winfit انجام شد [۲۰ و ۲۱]. از میان ۱۳ پیک اصلی مربوط به کانی فلئوئور آپاتیت، ابتدا تعداد ۱۰ عدد پیک با شدت بالاتر انتخاب و اطلاعات اولیه آن ها وارد نرم افزار شد. با فرض اینکه شدت $k\alpha_2$ نصف شدت $k\alpha_1$ است، ابتدا با استفاده از روش راشینگر^۷ جز $k\alpha_2$ حذف شد. هر بخش از طیف پراش اشعه ایکس به صورت تجربی با تابع شبه وایت^۸ که ترکیب خطی از تابع لورنتس^۹ و یا گوسی^{۱۰} است، برازش شد. بعد از اتمام برازش، پهن شدگی دستگاهی تصحیح و پیک های هم پوشانی شده به دقت جدا شدند و داده های اولیه لازم برای محاسبه مقادیر کرنش شبکه ای، اندازه کریستالیت با روش ویلیامسون- هال و همچنین برای محاسبه میزان آمورف شدگی به دست آمد.

برای تصحیح پهن شدگی ناشی از اثر دستگاهی، از نمونه استاندارد LaB₆ استفاده شد. شرایط اسکن تمامی نمونه های اولیه، فعال سازی مکانیکی شده و استاندارد به صورت مدت زمان شمارش هر گام برابر با ۵ ثانیه، اندازه هر گام ۰/۰۱ درجه و محدوده زاویه روبش برابر با ۲۰ تا ۵۰ درجه انتخاب شد.

شکل ۴ یک نمونه از طیف های XRD بعد از برازش را نشان می دهد. ۱۳ پیک با بیش ترین شدت از فلئوئور آپاتیت مانند (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۱۰۲)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۰۱)، (۲۱۲)، (۱۳۰) و (۱۳۱) برای آنالیز تغییرات ساختاری استفاده شد.

۲-۲-۲- محاسبه درجه بی نظمی ایجاد شده در ساختار کانی ها

میزان شدت پیک های طیف XRD نشان دهنده درجه بی نظمی در ساختار مواد است که با مقایسه آن ها می توان درجه بی نظمی (آمورف شدگی مربوط به XRD) را محاسبه کرد. درجه آمورف- شدگی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می شود [۱۵].

$$A(\%) = 100 - \left(\frac{U_0}{I_0} * \frac{I_x}{U_x} * 100 \right) \quad (1)$$

که در آن:

U حد زمینه

I شدت الگوهای XRD

اندیس صفر، الگوی XRD ابتدایی

اندیس X، الگوی XRD نمونه فعال سازی

۲-۲-۳- روش ویلیامسون- هال

یکی از معیارهای تعیین میزان فعال شدگی فازهای مختلف موجود در نمونه، استفاده از روش ویلیامسون- هال^{۱۱} است. این روش که در سال ۱۹۵۳ ابداع شد، از جمله روش های ساده و پر کاربرد در آنالیز الگوهای XRD برای اندازه گیری همزمان اندازه کریستالیت ها و کرنش شبکه ای است. در روش ویلیامسون- هال پهن شدگی پیک ها را به ترکیب عوامل فیزیکی موثری مانند تاثیر اندازه کریستالیت ها و کرنش شبکه ای نسبت می دهند. در این روش میزان اثرگذاری عوامل اشاره شده بعد از کسر اثرات ناشی از پهن- شدگی دستگاهی از پیک ها، با استفاده از روابطی که در ادامه اشاره خواهد شد مورد جدایش و تفکیک قرار می گیرند. در حالتی که الگوهای XRD با ترکیبی از توابع گوسی و لورنتس برازش شود، روابط ۲ تا ۵ برای به دست آوردن پهن شدگی فیزیکی به کار برده می شود [۲۸ و ۲۹].

در این روابط:

ϵ کرنش شبکه‌ای

B پهن‌شدگی کل

D طول بردار پراش

$$B_f = \frac{B_h^2 - B_g^2}{B_h} \quad (2)$$

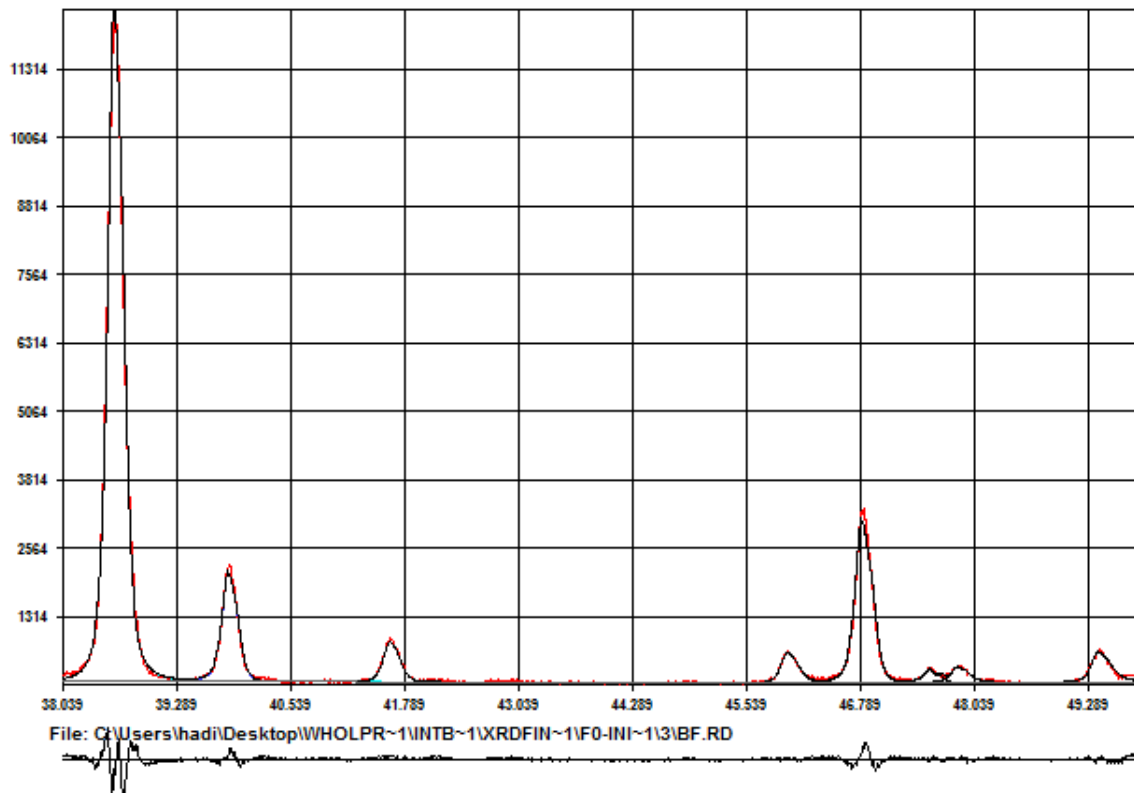
$$B = \frac{B_f \cos \theta}{\lambda} \quad (3)$$

$$D = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

$$B^2 = \frac{1}{D_v^2} + 4\epsilon^2 D^2 \quad (5)$$

با رسم نمودار B^2 بر حسب D^2 ، منحنی خطی به دست می‌آید که شیب آن برابر $4\epsilon^2$ و عرض از مبدا آن برابر عکس D_v^2 خواهد شد. بدیهی است که در نمونه‌های عاری از کرنش یا با کرنش بسیار کم مقدار شیب نزدیک به صفر خواهد بود و با افزایش میزان کرنش شیب خطوط رسم شده در نمودار ویلیامسون-هال افزایش خواهد یافت.

در این روابط، B_f نماینگر پهن‌شدگی انتگرالی اندازه‌گیری شده (فیزیکی) ناشی از تاثیر اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ای است که طبق رابطه ۲ از کسر پهن‌شدگی انتگرالی ناشی از دستگاه (B_g) از پهن‌شدگی انتگرالی مشاهده شده (B_h) به دست می‌آید.



شکل ۴- یک نمونه از برازش انجام شده برای طیف اشعه ایکس نمونه کنسانتره فسفات با استفاده از تابع شبه وایت

Fritsch, Germany برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات، مساحت سطح دانه‌ای^{۱۳}، میانگین اندازه ذرات و بررسی رخدادهای عدم رخداد پدیده آگلومراسیون، به روش پراش اشعه لیزر، در زمان فعال‌سازی مکانیکی استفاده شد.

۲-۴- اندازه‌گیری سطح مخصوص و توزیع اندازه ذرات

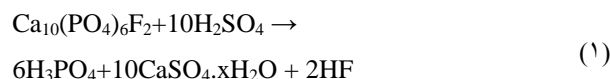
از دستگاه BET^{۱۲} برای تعیین تغییرات انجام گرفته در مقدار سطح مخصوص کنسانتره فسفات در اثر فعال‌سازی مکانیکی استفاده شد. از دستگاه Nano Tec plus, 22 ANALYSETTE

۲-۳- آزمایش های انحلال

برای آزمایش های انحلال از اسید نیتریک با خلوص ۶۵ درصد (تهیه شده از شرکت مرک) و آب مقطر در دمای ۶۰ و ۸۵ درجه و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه استفاده شد. برای انجام آزمایش های انحلال از یک راکتور شیشه ای (کاملاً ایزوله) با حجم مفید یک لیتر و برای همزنی یکنواخت از همزن شیشه ای با دور ثابت ۵۰۰ دور در دقیقه و برای تامین دمای یکنواخت از حمام آب گرم (با دقت ± 1 درجه سانتی گراد) استفاده شد. محیط انحلال کاملاً بسته بود و از تبخیر حلال تا حد امکان جلوگیری شد.

از آنجایی که عناصر سربیم، لانتانیم و نئودیمیم سه عنصر اصلی نادر خاکی موجود در نمونه کنسانتره (حدود ۸۲ درصد از کل عناصر نادر خاکی) است، بنابراین در تمام آزمایش های انحلال به جای اندازه گیری انحلال تمامی عناصر نادر خاکی، به اندازه گیری این سه عنصر اکتفا شده است.

اسید نیتریک، سولفوریک و هیدروکلریک به عنوان عامل انحلال برای انحلال REEs از آپاتیت استفاده شده است. بازیابی REEs و نوع محصول تولیدی وابستگی زیادی به نوع عامل و شرایط انحلال دارد [۳۰ و ۳۱]. REEs می تواند به عنوان محصول همراه از فرآیند تولید اسید فسفریک تولید شود. واکنش ۱ مربوط به روش تولید مرسوم اسید فسفریک از طریق انحلال کنسانتره فسفات با اسید سولفوریک است که فرآیند تر نامیده می شود.

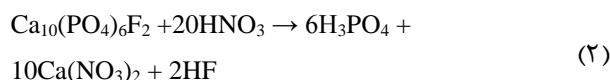


در واکنش بالا یون سولفات که از طریق اسید سولفوریک وارد محیط شده است در درون اتوکلاو با کانسنگ فسفات واکنش می دهد و تولید فسفوژنیم می کند. غالب REEs از طریق جانشینی ایزومورف با یون کلسیم وارد شبکه فسفوژنیم می شود که برای استحصال آن باید فسفوژنیم تولیدی مجدداً لیچ شود [۳۰-۳۷].

اسید کلریدریک برای استحصال REEs از کنسانتره فسفات در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده اما کاربرد صنعتی پیدا نکرده است. در روش های مرسوم انحلال برای استحصال عناصر نادر خاکی از کانسنگ فسفات، به دلیل اینکه فرآیند انحلال در درون اتوکلاو انجام می شود، امکان استفاده از اسیدهایی مانند اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک که دمای تبخیر پایین تری (به ترتیب ۹۰ و ۱۲۰

درجه سانتی گراد) نسبت به اسید سولفوریک غلیظ دارند، وجود ندارد [۳۸].

در صورت استفاده از اسید نیتریک به عنوان عامل انحلال برای استحصال REEs، غالب REEs که در شبکه فلئور آپاتیت جانشین کلسیم شده اند، استحصال می شود [۳۰ و ۹-۴۴]. واکنش ۲، انحلال کنسانتره آپاتیت با اسید نیتریک را نشان می دهد.



۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تاثیر دما و غلظت اسید نیتریک بر انحلال

عناصر نادر خاکی موجود در کنسانتره فسفات

دلیل انتخاب اسید نیتریک به عنوان عامل انحلال، اکسید-کنندگی زیاد این اسید و مهم تر از آن عدم ایجاد یون سولفات در محیط است که در نتیجه از تولید فسفوژنیم جلوگیری می کند. استفاده از اسید سولفوریک علاوه بر اینکه در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد تاثیر چندانی بر انحلال عناصر نادر خاکی از کنسانتره فسفات ندارد، سبب تولید فسفوژنیم نیز می شود که تقریباً تمام مقادیر ناچیز عناصر نادر خاکی حل شده را نیز با خود رسوب می دهد [۷]. استفاده از اسید کلریدریک به شدت در محیط خوردگی ایجاد می کند. بنابراین، برای جلوگیری از تولید فسفوژنیم و افزایش میزان انحلال عناصر نادر خاکی، اسید نیتریک به عنوان عامل انحلال مناسب در نظر گرفته شد.

برای بررسی تاثیر دما و غلظت اسید نیتریک، آزمایش های انحلال بر روی نمونه کنسانتره آپاتیت با $d_{80}=67$ میکرون، در دو غلظت اسید ۳۲ و ۶۵ درصد و دمای ۶۰ و ۸۵ (حداکثر دمای قابل تنظیم توسط حمام آب) درجه سانتی گراد انجام شد. جرم نمونه کنسانتره فسفات مورد استفاده برای انحلال ۱۰۰ گرم، نسبت وزنی مایع به جامد برابر با ۳، دور همزن ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان انحلال ۱۲۰ دقیقه بود. از آنجا که واکنش انحلال نمونه کنسانتره فسفات در محیط اسید نیتریک یک واکنش گرمازا است، در دقایق اولیه واکنش، دمای محیط حدود ۵ درجه افزایش یافت اما پس از چند دقیقه مجدداً به مقدار اولیه خود رسید.

در شرایط انحلال با اسید نیتریک ۳۲ درصد در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، پس از ۱۲۰ دقیقه از شروع انحلال، حدود ۹۱ درصد جرم نمونه اولیه که کانی هایی با انحلال پذیری بالا بودند

۰/۴ لیتر، زمان فعال‌سازی مکانیکی ۹۰ دقیقه، محیط خشک، اتمسفر هوا، جهت گردش دیسک گردان و محفظه خردایش مخالف هم و سرعت گردش دیسک گردان برابر با ۵۰۰ rpm در نظر گرفته شد [۴۵-۴۹].

در شکل ۵، پیک شاخص آنالیز XRD به عنوان کانی فلئورآپاتیت (قبل و بعد از فعال‌سازی) نشان داده شده است. مطابق شکل ۵ پیک کانی فلئورآپاتیت پس از فعال‌سازی با نسبت گلوله به پودر ۱۵ و به مدت ۹۰ دقیقه، پهن‌تر شده و شدت آن کاهش یافته است که نشان‌دهنده تغییرات شبکه کریستالیت، آمورف-شدگی و فعال شدن این کانی است.

با توجه به نتایج حاصل از روش ویلیامسون-هال (جدول ۶ و شکل ۶)، در استفاده از فعال‌سازی مکانیکی با شدت پایین (نسبت جرم گلوله به پودر ۲)، انرژی اعمال شده از طرف آسیا صرف خردایش نمونه ($d_{80}=20$ میکرون) و افزایش سطح مخصوص آن شده و هیچ‌گونه تغییر ساختاری در شبکه کریستالیت رخ نداده است به طوری که اندازه کریستالیت، کرنش شبکه‌ای و میزان آمورف‌شدگی کریستالیت‌های فلئورآپاتیت قبل و بعد از فعال‌سازی مکانیکی تغییری ندارد.

عمدتاً فلئورآپاتیت) حل شد. در این شرایط تنها حدود ۱ درصد کل عناصر نادر موجود در کنسانتره حل شد. یعنی، تقریباً ۹۹ درصد کل عناصر نادر خاکی موجود در نمونه، در ۹ گرم پسماند حاصل از انحلال نمونه اولیه تغلیظ شد که عمدتاً شامل کانی‌های مقاوم موناژیت و زنونیم بود، بنابراین پسماند مورد نظر از نظر محتوی عناصر نادر خاکی نسبت به حالت اولیه آن حدود ۱۱ برابر تغلیظ شده و به عنوان محصول جانبی فرآیند تولید اسید فسفریک ارزش فرآوری بیشتری دارد. سلطانی و همکاران (۱۳۹۵) نشان دادند که در فرآوری کنسانتره فسفات اسفوردی، انجام یک مرحله انحلال با هدف تغلیظ عناصر نادر خاکی و جدایش حداکثری آن‌ها از کلسیم و فسفر ضروری است [۷].

نتایج نشان داد که با افزایش دما و غلظت اسید نیتریک، میزان انحلال عناصر نادر خاکی به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت اما به دلیل کم بودن وزن کانی‌های نادر خاکی با وجود افزایش میزان انحلال عناصر نادر خاکی، وزن پسماند تغییر چندانی نکرد. دما و غلظت اسید دو پارامتر موثر بر میزان انحلال عناصر نادر خاکی از نمونه کنسانتره بود. جدول ۴ شرایط آزمایش‌های انحلال نمونه کنسانتره فسفات و نتایج آن را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۴، در شرایط انحلال معمولی، میزان انحلال عناصر نادر خاکی پایین و تاثیر افزایش غلظت اسید نیتریک بر انحلال، بیش از افزایش دما است. با توجه به نتایج جدول ۴ (انحلال کامل کانی فلئورآپاتیت و عدم انحلال عناصر نادر خاکی)، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه برای انحلال مرحله اول و تولید کنسانتره اولیه عناصر نادر خاکی در نظر گرفته شد.

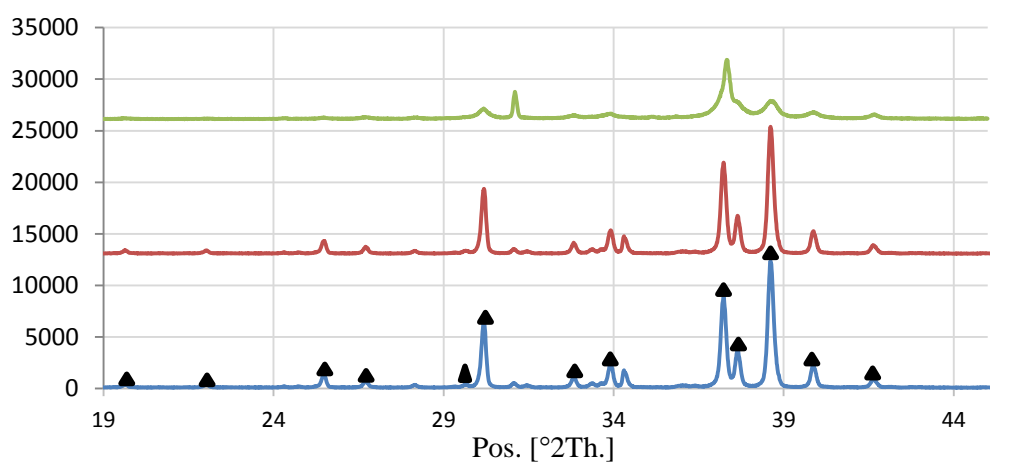
۲-۲- فعال‌سازی مکانیکی و انحلال نمونه کنسانتره فسفات

برای بهینه‌سازی مصرف انرژی و مواد شیمیایی و افزایش میزان انحلال عناصر نادر خاکی از کنسانتره فسفات، به بررسی تاثیر فعال-سازی مکانیکی بر انحلال عناصر نادر خاکی پرداخته شد. نسبت جرم گلوله به پودر، زمان فعال‌سازی، اتمسفر آسیا، محیط فعال-سازی خشک، حجم محفظه خردایش، سرعت چرخش دیسک گردان، سرعت گردش محفظه‌های خردایش و جهت گردش محفظه خردایش نسبت به دیسک گردان از جمله پارامترهای تاثیرگذار بر فعال‌سازی مکانیکی بودند.

با توجه به تحقیقات گذشته و محدودیت‌های آزمایشگاهی موجود، نسبت جرم گلوله به پودر ۲ و ۱۵، حجم محفظه خردایش

جدول ۴ - شرایط و نتایج انحلال نمونه کنسانتره فسفات در اسید ۳۲ و ۶۵ درصد و دمای ۶۰ و ۸۵ درجه سانتی گراد

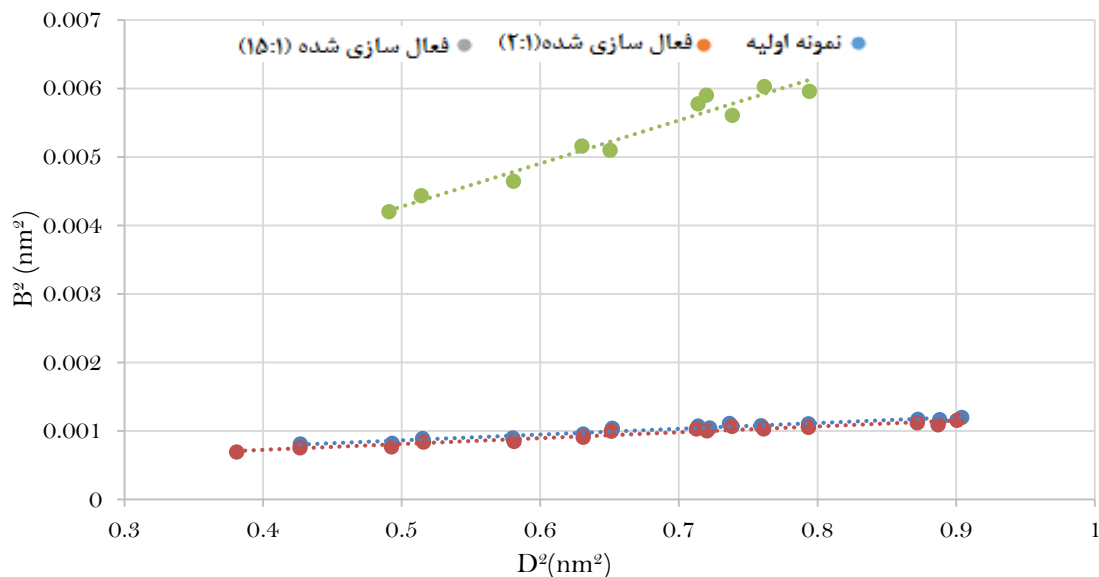
وزن نمونه (گرم)	وزن عامل لیچ (گرم)	غلظت اسید (درصد)	زمان (دقیقه)	دما (درجه سانتی گراد)	وزن پسماند (گرم)	میزان انحلال (درصد)
۱۰۰	۳۰۰	۳۲	۱۲۰	۶۰	۹	Ce ۰,۹۴
					La ۱,۲	
					Nd ۰,۸۴	
۱۰۰	۳۰۰	۶۵	۱۲۰	۶۰	۷,۳۰	Ce ۲۷,۰۹
					La ۳۲,۰۵	
					Nd ۲۳,۸۳	
۱۰۰	۳۰۰	۳۲	۱۲۰	۸۵	۸,۲۵	Ce ۲۰,۹۴
					La ۲۴,۴۶	
					Nd ۱۸,۳۱	



شکل ۵- تغییرات پیک XRD کانی فلوئورآپاتیت (▲) (قبل و بعد از فعال سازی)
نسبت جرم گلوله به پودر ۱۵ به ۱ — نسبت جرم گلوله به پودر ۲ به ۱ — نمونه کنسانتره فسفات

شکل ۷ آنالیز مربوط به آنالیز دانه بندی حاصل از نمونه کنسانتره فسفات اولیه و فعال سازی شده با نسبت جرم گلوله به پودر برابر ۲ و ۱۵ را نشان می دهد. مقایسه نتایج آنالیز EMPA با نمودار دانه بندی (شکل ۷) نشان داد که استفاده از فعال سازی مکانیکی با نسبت جرم گلوله به پودر برابر ۲، سبب افزایش سطح مخصوص و کاهش اندازه ذرات شده است. بنابراین ذرات کانی مقاوم به طور کامل آزاد شده و d_{80} آن حدود ۲۰ میکرون شده است، به طوری که اگر انحلال عناصر نادر خاکی وابسته به افزایش سطح مخصوص و آزادشدگی ذرات بود، باید میزان انحلال نیز افزایش می یافت.

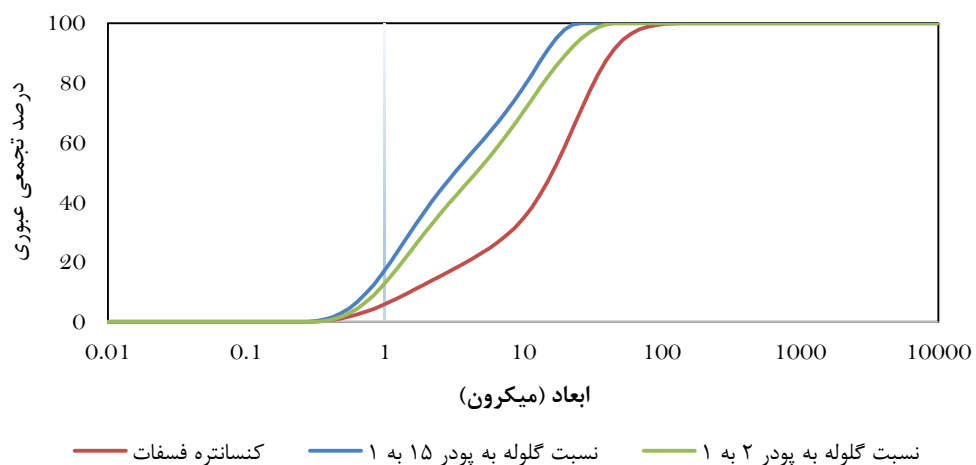
در استفاده از فعال سازی مکانیکی شدت بالا (نسبت گلوله به پودر ۱۵) علاوه بر کاهش اندازه ($d_{80}=10$ میکرون) و افزایش سطح مخصوص ذرات کنسانتره فسفات، اندازه کریستالیت، کرنش شبکه- ای و میزان آمورف شدگی کریستالیت های فلوئورآپاتیت به ترتیب از ۲۲۵ نانومتر، ۰,۱۰۹ و صفر درصد برای نمونه اولیه به ۸۱,۸ نانومتر، ۰,۶۳ و ۵۷ درصد برای نمونه فعال سازی شده با نسبت ۱۵ تغییر کرده است، بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش انحلال در اثر فعال سازی مکانیکی با شدت بالا بوده است و افزایش سطح مخصوص به تنهایی باعث افزایش انحلال نمی شود.



شکل ۶- نمودار ویلیامسون - هال برای نمونه کنسانتره فسفات قبل و بعد از فعال سازی مکانیکی

جدول ۶- نتایج اندازه گیری تغییرات اندازه کریستالیت، کرنش شبکه‌ای و آمورف شدگی کریستالیت‌های فلوئور آپاتیت با استفاده از روش ویلیامسون - هال

زمان فعال سازی (دقیقه)	نسبت جرم گلوله به پودر	اندازه کریستالیت (نانومتر)	کرنش شبکه‌ای (درصد)	آمورف شدگی (درصد)
۰	۰	۲۲۵	۰٫۰۸	۰
۹۰	۲	۲۲۵	۰٫۰۹	۱٫۲
۹۰	۱۵	۸۱٫۸	۰٫۶۳	۵۷



شکل ۷- نمودار دانه‌بندی و آنالیز ابعادی ذرات، الف- کنسانتره فسفات، ب- فعال سازی مکانیکی با نسبت جرم گلوله به پودر برابر ۲ و ج- فعال سازی مکانیکی با نسبت جرم گلوله به پودر برابر ۱۵

نمونه فعال شده با نسبت جرم گلوله به پودر ۲ و ۱۵ افزایش یافته است.

انحلال نمونه کنسانتره فعال شده با اسید نیتریک ۳۲ درصد با نسبت وزنی مایع به جامد برابر با ۳، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. با توجه به نتایج انحلال (جدول ۵) مشخص شد که فعال سازی مکانیکی اثر قابل توجهی در افزایش میزان انحلال عناصر نادر خاکی دارد.

با افزایش نسبت جرم گلوله به پودر از ۲ به ۱۵ در فعال سازی مکانیکی، نسبت خردایش و سطح مخصوص ذرات تغییرات چشم گیری نداشته است اما در حالت کلی نمی توان افزایش سطح مخصوص را از فرآیند فعال سازی مکانیکی جدا دانست بلکه جزو ویژگی های ذاتی این فرآیند است. نتایج حاصل از پراش اشعه لیزر نشان داد که سطح مخصوص کنسانتره فسفات از ۱/۱۴ مترمکعب/ گرم برای نمونه اولیه به ترتیب به ۱/۸ و ۲/۲ مترمکعب/ گرم برای

جدول ۵- شرایط و نتایج انحلال نمونه فعال شده با نسبت جرم گلوله به پودر ۲ و ۱۵ و زمان فعال سازی ۹۰ دقیقه دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و دور

همزن ۵۰۰ rpm

میزان انحلال (درصد)		نسبت جرم گلوله به پودر	زمان انحلال (دقیقه)	وزن عامل (انحلال (گرم))	وزن نمونه (گرم)	غلظت اسید نیتریک (درصد)
۳۵٫۷۹	Ce	۱۵	۱۲۰	۳۰۰	۱۰۰	۳۲
۴۲٫۶۱	La					
۳۰٫۳۴	Nd					
۱٫۱۶	Ce	۲	۱۲۰	۳۰۰	۱۰۰	۳۲
۱٫۳۹	La					
۱٫۰۴	Nd					

عوامل سبب می شود که در اثر فعال سازی مکانیکی پایداری و انرژی فعال سازی کنسانتره فسفات برای شرکت در واکنش های بعدی مانند انحلال کاهش یابد، بنابراین فعال سازی مکانیکی با شدت بالا علتی برای افزایش میزان انحلال است.

۳-۳- فعال سازی پسماند انحلال کنسانتره با اسید نیتریک و

انحلال عناصر نادر خاکی از پسماند فعال شده

وزن پسماند باقی مانده از انحلال نمونه کنسانتره فسفات (دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه با اسید نیتریک ۳۲ درصد) حدود ۹ درصد از وزن اولیه آن بود که حاوی حدود ۹۹ درصد از عناصر نادر خاکی موجود در نمونه اولیه است. بنابراین برای بررسی تاثیر فعال سازی بر انحلال عناصر نادر خاکی موجود در پسماند، فعال سازی مکانیکی آن بررسی شد. شرایط فعال سازی مکانیکی شامل نسبت جرم گلوله به پودر برابر با ۱۲، مدت زمان فعال سازی ۹۰ دقیقه، محیط خشک و اتمسفر هوا بود. انحلال نمونه

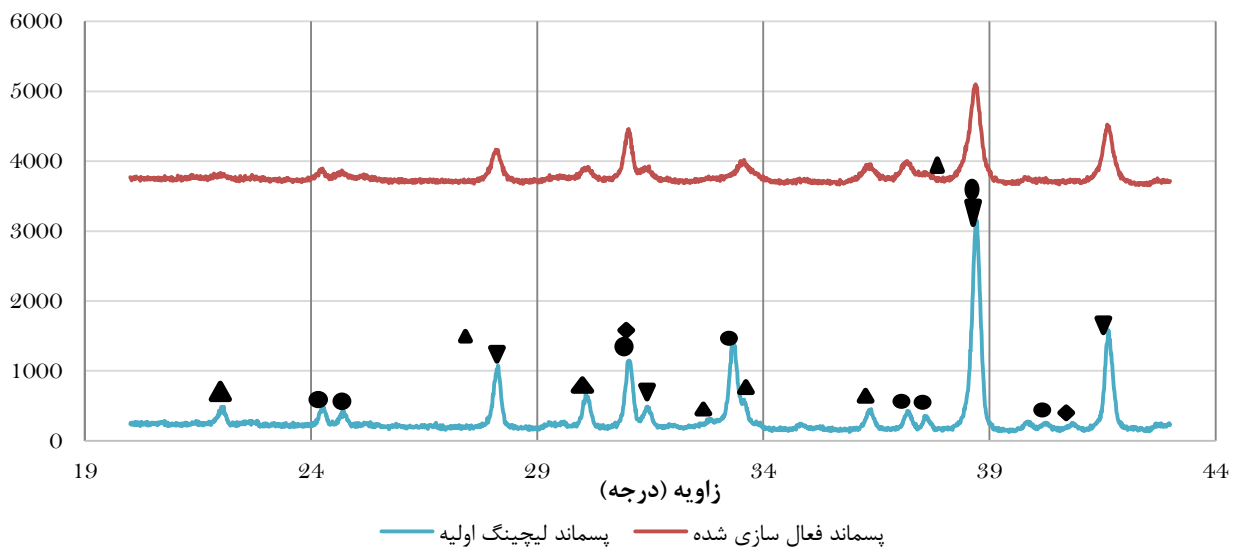
نتایج نشان داد که افزایش نسبت جرم گلوله به پودر در فعال سازی مکانیکی، سبب کاهش انرژی فعال سازی لازم برای انحلال عناصر نادر خاکی موجود در نمونه کنسانتره فسفات شد که علت آن پایداری کمتر کنسانتره فسفات در اثر فعال سازی و تمایل بیشتر برای تجزیه است [۱۱].

افزایش واکنش پذیری کنسانتره فسفات در جریان فعال سازی به معنی رسیدن به سطح حداکثری واکنش پذیری و از بین رفتن کامل ساختار کریستالی آن نیست بلکه بخش هایی از آن در برابر فعال سازی مکانیکی از خود مقاومت نشان می دهد به طوری که میزان انحلال پذیری نیز به سطح حداکثری خود نرسیده است.

فعال سازی مکانیکی کنسانتره فسفات موجب تغییرات ساختاری و سطحی در آن می شود. تغییرات کرنش شبکه ای، اندازه کریستالیت ها، آمورف شدگی، ایجاد جایگاه های فعال و ظهور گروه های جدید سطحی از جمله تغییرات محتمل است. ترکیب این

با توجه به اینکه در نمونه اولیه کنسانتره فسفات میزان کانی-های مقاوم حاوی عناصر نادر خاکی (مونازیت و زنونیم) کمتر از ۱ درصد بود، امکان شناسایی آن‌ها با طیف حاصل از آنالیز XRD وجود نداشت. نتایج آنالیز XRD نشان داد که در اثر انحلال اولیه کنسانتره فسفات، کانی فلوئور آپاتیت که دربرگیرنده اصلی اذخالی‌های مونازیت و زنونیم است حل شده و اذخالی‌های موجود آزاد شده است. افزایش غلظت کانی‌های مقاوم در پسماند حاصل از انحلال، سبب شناسایی آن‌ها با آنالیز XRD شده است که قبلاً نیز تصاویر حاصل از آنالیز نقطه‌ای وجود آن‌ها را نشان داده بود.

فعال شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، درصد جامد ۳۰ و به مدت ۱۲۰ دقیقه با اسید نیتریک ۳۲ درصد انجام شد. مطابق جدول ۷، فعال‌سازی مکانیکی، سبب افزایش قابل توجه میزان انحلال‌پذیری عناصر نادر خاکی شد. با توجه به اینکه فاز غالب در نمونه پسماند کانی هماتیت بود، مقایسه طیف XRD حاصل از نمونه فعال‌سازی شده و نمونه اولیه پسماند نشان داد که ساختار کریستالی هماتیت دچار تغییرات قابل توجهی شده و شدت پیک‌های مربوط به آن کاهش اما پهن‌شدگی پیک‌ها افزایش یافته است. کاهش شدت پیک‌ها نشان‌دهنده آمورف شدن کریستالیت‌ها و افزایش پهن‌شدگی آن‌ها نشان‌دهنده افزایش کرنش شبکه‌ای و کاهش اندازه کریستالیت‌ها است.



شکل ۶- تغییرات طیف XRD مربوط به فعال‌سازی مکانیکی پسماند حاصل از انحلال کنسانتره فسفات با اسید نیتریک (هماتیت ▼، مونازیت ▲، فلوئور آپاتیت ●، زنونیم ◆)

جدول ۷- شرایط فعال‌سازی مکانیکی (نسبت گلوله به پودر برابر ۱۲) و نتایج انحلال مجدد پسماند حاصل از انحلال نمونه کنسانتره فسفات، در اسید ۳۲ درصد و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد

میزان انحلال (درصد)		دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان انحلال (دقیقه)	غلظت اسید (درصد)	وزن عامل انحلال (گرم)	زمان فعال‌سازی (دقیقه)	سرعت گردش آسیا (rpm)
۲۹٫۴۲	Ce	۶۰	۱۲۰	۳۲	۳۰۰	۹۰	۵۰۰
۳۴٫۷۴	La						
۱۹٫۶۸	Nd						

12. Quantachrome instruments Chembet
13. Granulometric surface area

مراجع

- [1] Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M., 2013., *Recycling of rare earths: a critical review*. Journal of cleaner production, 51, 1-22.
- [2] Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J.R., Yoo, K. and Lee, J.Y., 2016. *Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals*. Hydrometallurgy, 165, pp.2-26.
- [3] Han, K.N., Kellar, J.J., Cross, W.M. and Safarzadeh, S., 2014. *Opportunities and challenges for treating rare-earth elements*. Geosystem Engineering, 17(3), pp.178-194.
- [4] 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, pp.17-38.
- [5] 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, pp.157-160.
- [6] Sandström, Å. and Fredriksson, A., 2012. *Apatite for extraction: Leaching of kiirunavaara apatite for simultaneous production of fertilizers and REE*. In International Mineral Processing Congress: 24/09/2012-28/09/2012 (pp. 4707-4714). The Indian Institute of Metals.

[۷] فراز سلطانی، ۱۳۹۵، بررسی شرایط ترمودینامیکی انحلال عناصر اصلی نادر خاکی موجود در کنسانتره فسفاتی، رساله دکتری، دانشگاه تربیت مدرس.

- [8] Wang, L., Long, Z., Huang, X., Yu, Y., Cui, D. and Zhang, G., 2010. *Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid*. Hydrometallurgy, 101(1-2), pp.41-47.

۴- نتیجه گیری

- با توجه به انحلال نمونه کنسانتره فسفات در دو غلظت متفاوت اسید ۳۲ و ۶۵ درصد و همچنین دماهای ۶۰ و ۸۵ درجه سانتی گراد، مشاهده شد که افزایش دما و غلظت اسید در میزان انحلال تاثیر قابل توجهی دارد.

- نتایج نشان داد که انحلال دو مرحله‌ای برای تولید اسید فسفریک و پیش تغلیظ عناصر نادر خاکی در مرحله اول و سپس فعال سازی مکانیکی و انحلال مجدد پسماند فعال شده، از نظر عملیاتی ارجحیت دارد.

- با توجه به نتایج انحلال و تغییرات ساختاری نمونه فعال شده با نسبت جرمی گوله به پودر برابر با ۱۵ و مقایسه آن با نتایج انحلال نمونه کنسانتره اولیه مشخص شد که فعال سازی بیشترین تاثیر را بر انحلال عناصر نادر خاکی از کنسانتره فسفات دارد و تاثیر آن بیشتر از افزایش دما و غلظت اسید است.

- انحلال عناصر نادر خاکی از حدود یک درصد (بدون فعال سازی) برای عناصر سریم، لانتانیم و نئودیمیم به ترتیب تا ۳۵/۷۹، ۴۲/۶۱ و ۳۰/۳۴ درصد (پس از فعال سازی) افزایش یافت.

- فعال سازی مکانیکی سبب تخریب و کاهش نظم ساختار کریستالی ذرات و افزایش تعداد اتم‌های آماده واکنش در آن‌ها می‌شود.

- کاهش ابعادی ذرات و افزایش سطح مخصوص آن‌ها به تنهایی باعث افزایش میزان انحلال کانی‌های مقاوم نمی‌شود و استفاده از فعال سازی مکانیکی علاوه بر افزایش سطح مخصوص و خردایش ذرات، باعث تغییرات ساختار کریستالیت‌ها (افزایش آمورف‌شدگی و کرنش شبکه‌ای و کاهش اندازه کریستالیت) می‌شود که بیشترین تاثیر را بر میزان انحلال پذیری دارد.

پی‌نوشت‌ها:

1. polymorphic
2. Jinping zhang
3. Q Zhang
4. Bastnaesite
5. WantaeKim
6. Williamson-Hall
7. Racherger
8. Pseudo Voigt
9. Lorentzian
10. Guassian
11. Williamson-Hall

- [19] Tahmasebi, R., Shamanian, M., Abbasi, M.H. and Panjepour, M., 2009. *Effect of iron on mechanical activation and structural evolution of hematite-graphite mixture*. Journal of Alloys and Compounds, 472(1-2), pp.334-342.
- [20] Pourghahramani, P. and Forsberg, E., 2006. *Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments*. International Journal of Mineral Processing, 79(2), pp.120-139.
- [21] Pourghahramani, P., 2007. *Mechanical activation of hematite using different grinding methods with special focus on structural changes and reactivity* Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet.
- [22] Fedorova, O.M., Fetisov, A.V., Fishman, A.Y., Kozhina, G.A., Kurennykh, T.E. and Vykhodets, V.B., 2014. *Structural Properties of Mechanically Activated Rare-Earth Manganites*. Chemical and Materials Engineering, 2(3), pp.58-71.
- [23] Zhang, J. and Lincoln, F.J., 1993. *The decomposition of NdPO₄ during mechanical milling*. Journal of alloys and compounds, 200(1-2), pp.151-156.
- [24] Zhang, J.P. and Lincoln, F.J., 1994. *The decomposition of monazite by mechanical milling with calcium oxide and calcium chloride*. Journal of alloys and compounds, 205(1-2), pp.69-75.
- [25] Zhang, Q. and Saito, F., 1998. *Non-thermal process for extracting rare earths from bastnaesite by means of mechanochemical treatment*. Hydrometallurgy, 47(2-3), pp.231-241.
- [26] Kim, W., Bae, I., Chae, S. and Shin, H., 2009. *Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements*. Journal of Alloys and compounds, 486(1-2), pp.610-614.
- [27] محمد تقی گل محمدی، ۱۳۷۴، تولید هماتیت از مگنتیت، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران.
- [28] Halder, N.C. and Wagner, C.N.J., 1966. *Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements*. Acta Crystallographica, 20(2), pp.312-313.
- [9] Habashi, F., Awadalla, F.T. and Yao, X.B., 1987. *The hydrochloric acid route for phosphate rock*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 38(2), pp.115-126.
- [10] Hughes, K.C. and Singh, R., 1980. *The isolation of thorium from monazite by solvent extraction*. Part I. Hydrometallurgy, 6(1-2), pp.25-33.
- [11] Kim, W., Bae, I., Chae, S. and Shin, H., 2009. *Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements*. Journal of Alloys and compounds, 486(1-2), pp.610-614.
- [12] Kizilyalli, M. and Welch, A.J.E., 1987. *A new method for processing of monazite and examination of the products by X-ray analysis*. Journal of the Less Common Metals, 127, pp.137-145.
- [13] Abdel-Rehim, A.M., 2002. *An innovative method for processing Egyptian monazite*. Hydrometallurgy, 67(1-3), pp.9-17.
- [14] Pourghahramani, P., Altin, E., Mallembakam, M.R., Peukert, W. and Forsberg, E., 2008. *Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using Rietveld and XRD line profile analyses*. Powder Technology, 186(1), pp.9-21.
- [15] Baláž, P., 2003. *Mechanical activation in hydrometallurgy*. International Journal of Mineral Processing, 72(1-4), pp.341-354.
- [16] Akhgar, B.N., Pazouki, M., Ranjbar, M., Hosseinnia, A. and Salarian, R., 2012. *Application of Taguchi method for optimization of synthetic rutile nano powder preparation from ilmenite concentrate*. Chemical engineering research and design, 90(2), pp.220-228.
- [17] Zdujić, M., Jovalekić, Č., Karanović, L., Mitrić, M., Poleti, D. and Skala, D., 1998. *Mechanochemical treatment of α -Fe₂O₃ powder in air atmosphere*. Materials Science and Engineering: A, 245(1), pp.109-117.
- [18] Li, C., Liang, B. and Wang, H., 2008. *Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite*. Hydrometallurgy, 91(1-4), pp.121-129.

concentrate: Part I: direct baking of the concentrate. Hydrometallurgy, 177, pp.66-78.

[39] Kuzmin, V.I., Pashkov, G.L., Lomaev, V.G., Voskresenskaya, E.N. and Kuzmina, V.N., 2012. *Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores. Hydrometallurgy, 129, pp.1-6.*

[40] Judin, V.P. and Sund, H.E., 1981. *Recovery of rare earths from secondary sources by solvent extraction. Hydrometallurgy 81, p.1981.*

[41] Skorovarov, J.I., Kosynkin, V.D., Moiseev, S.D. and Rura, N.N., 1992. *Recovery of rare earth elements from phosphorites in the USSR. Journal of alloys and Compounds, 180(1-2), pp.71-76.*

[42] Kosynkin, V.D., Moiseev, S.D., Peterson, C.H. and Nikipelov, B.V., 1993. *Rare earths industry of today in the Commonwealth of Independent States. Journal of alloys and compounds, 192(1-2), pp.118-120.*

[43] V. D. Kosynkin, A. K. Selivanovsky, V. M. Smolny, N. A. Tarasova and T. T. Fedulova., 1999. *Incidental separation of rare earth concentrate in nitric acid and sulphuric acid processing of apatite fertilizer, IFA Technical sub-committee and committee meeting, 15-17 September, Novgorod, Russia.*

[44] Aly, M.M. and Mohammed, N.A., 1999. *Recovery of lanthanides from Abu Tartur phosphate rock, Egypt. Hydrometallurgy, 52(2), pp.199-206.*

[45] Magini, M., Colella, C., Iasonna, A. and Padella, F., 1998. *Power measurements during mechanical milling—II. The case of “single path cumulative” solid state reaction. Acta materialia, 46(8), pp.2841-2850.*

[46] Mio, H., Kano, J., Saito, F. and Kaneko, K., 2002. *Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. Materials Science and Engineering: A, 332(1-2), pp.75-80.*

[47] Mio, H., Kano, J., Saito, F. and Kaneko, K., 2004. *Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling. International Journal of Mineral Processing, 74, pp.S85-S92.*

[29] Lucks, I., Lamparter, P. and Mittemeijer, E.J., 2004. *An evaluation of methods of diffraction-line broadening analysis applied to ball-milled molybdenum. Journal of applied crystallography, 37(2), pp.300-311.*

[30] Jorjani, E., Bagherieh, A.H. and Chelgani, S.C., 2011. *Rare earth elements leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions. Korean Journal of Chemical Engineering, 28(2), pp.557-562.*

[31] Preston, J.S., Cole, P.M., Craig, W.M. and Feather, A.M., 1996. *The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. Hydrometallurgy, 41(1), pp.1-19.*

[32] Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R. and Lee, J.Y., 2015. *Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review. Minerals Engineering, 79, pp.102-115.*

[33] Judin, V.P. and Sund, H.E., 1981. *Recovery of rare earths from secondary sources by solvent extraction. Hydrometallurgy 81, p.1981.*

[34] Wang, L., Long, Z., Huang, X., Yu, Y., Cui, D. and Zhang, G., 2010. *Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. Hydrometallurgy, 101(1-2), pp.41-47.*

[35] Habashi, F., 1985. *The recovery of the lanthanides from phosphate rock. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology, 35(1), pp.5-14.*

[36] Kulczycka, J., Kowalski, Z., Smol, M. and Wirth, H., 2016. *Evaluation of the recovery of Rare Earth Elements (REE) from phosphogypsum waste—case study of the WIZOW chemical plant (Poland). Journal of Cleaner Production, 113, pp.345-354.*

[37] Krishnamurthy, N. and Gupta, C.K., 2015. *Extractive metallurgy of rare earths. CRC press.*

[38] 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*

mechanism in planetary mill by employing discrete element method. Advanced Powder Technology, 23(6), pp.708-716.

[48] Mio, H., Kano, J. and Saito, F., 2004. *Scale-up method of planetary ball mill.* Chemical engineering science, 59(24), pp.5909-5916.

[49] Ashrafizadeh, H. and Ashrafizaadeh, M., 2012. *Influence of processing parameters on grinding*