



IRANIAN MINES AND MINING INDUSTRIES DEVELOPMENT
AND RENOVATION ORGANIZATION

سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران

بررسی استحصال عناصر نادر خاکی از باطله‌های کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو در مقیاس آزمایشگاهی

"گزارش خلاصه مدیریتی"

شماره قرارداد: ۲۰۶۶۶

مورخ: ۱۳۹۸/۶/۳۱

دانشگاه لرستان

مجری: سید محمد سید علیزاده گنجی

سال ۱۴۰۰

فهرست عناوین

صفحه	عنوان
۲	۱-مقدمه
۴	۲-مطالعات شناسایی نمونه معرف
۱۴	۳-بررسی پرعیارسازی عناصر نادر به روش جدایش مغناطیسی تر(شدت بالا)
۱۷	۴- بررسی لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک و اسید کلریدریک
۲۲	۵-بازیابی عناصر نادر به روش استخراج با حلال آلی، استریپینگ و ترسیب
۲۶	۶-ترسیب عناصر نادر از محلول کلریدی و سولفات‌هاه طریق کنترل pH
۲۸	۷-عملیات هضم مستقیم بر روی نمونه اولیه
۲۹	۸-نتیجه گیری
۳۲	۹-فلوشیت پیشنهادی
۳۵	منابع

چکیده

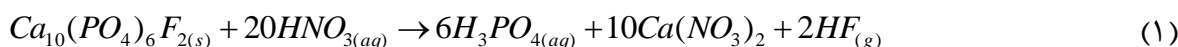
خواص اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی، کاتالیستی، شیمیایی، متالورژیکی و هسته‌ای عناصر نادر باعث شده است تا در تکنولوژی‌های جدید کاربردهای زیاد و متنوعی داشته باشند به همین دلیل در این طرح، استحصال عناصر نادر خاکی از باطله‌های کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. در گام نخست مطالعات شناسایی و سپس مطالعات پیش فرآوری ثقلی و مغناطیسی، لیچینگ با اسید نیتریک و کلریدریک، لیچینگ قلیایی با هیدروکسید سدیم، استخراج با حلال آلی دپا، استریپینگ با اسید کلریدریک و ترسیب با اسید اگزالیک انجام گرفت. مطالعات شناسایی نشان داد که d_{80} نمونه‌های برداشت شده از سد باطله معدن چادرملو بدون خردایش تنها با آماده سازی اولیه برابر $46/35$ میکرون می‌باشد و از کانی‌های هماتیت، کوارتز، فلوروآپاتیت، کلسیت، گوتیت و دولومیت تشکیل شده است به طوری که حدود $83/84$ درصد وزنی از کل کانی‌ها را به ترتیب اکسیدهای آهن (هماتیت و گوتیت) با $41/52$ درصد وزنی، کانی‌های کربناته (کلسیت و دولومیت) با $22/12$ درصد وزنی و کوارتز با $20/2$ درصد وزنی شامل می‌گردد. میانگین عیار آهن اکسیدهای آهن در نمونه حدود $28/51$ درصد است. عناصر سربیم، لانتانیم و نئودیم دارای بیشترین عیار بوده و به ترتیب حدود $53/78$ ، $19/99$ و $16/44$ درصد وزنی از کل عناصر نادر سبک را تشکیل می‌دهند. همچنین عناصر ایتیریم، گادولینیم و دیسپروسیم دارای بیشترین عیار بوده و به ترتیب حدود $63/71$ ، $12/88$ و $11/37$ درصد وزنی از کل عناصر نادر سنگین را تشکیل می‌دهند. لذا مجموع عیار میانگین عناصر نادر سبک و سنگین موجود به ترتیب حدود $904/12$ و $164/45$ پی پی ام است. میانگین عیار کل عناصر نادر در این نمونه حدود $1068/57$ پی پی ام بوده که از این مقدار $84/61$ درصد وزنی آن را عناصر نادر سبک و $15/39$ درصد وزنی آن را عناصر نادر سنگین تشکیل می‌دهد. نتایج مطالعات SEM نشان داد که کانی‌های مونازیت، آپاتیت و زنونیم در این نمونه حاوی عناصر نادر و قسمت اعظم عناصر نادر موجود در این نمونه در دو کانی مونازیت و آپاتیت متمرکز شده است. کانی مونازیت با اندازه در حد چند میکرون، بیشتر به صورت پراکنده در کانی آپاتیت مشاهده می‌شود. اما درگیری مونازیت با اکسیدهای آهن نیز در قسمت‌های زیادی از نمونه‌ها قابل مشاهده است. همچنین در برخی بخش‌ها، مونازیت به صورت درگیر با کانی‌های کربناته مانند کلسیت و دولومیت نیز مشاهده می‌شود. در قسمت‌های کمی از نمونه، مونازیت با کانی روتیل درگیر است و در بخش 38 - میکرون در بعضی از قسمت‌های نمونه، کانی آزاد مونازیت مشاهده می‌گردد. اکسیدهای آهن در بعضی قسمت‌ها با کانی‌های سیلیکاته و کربناته مانند کوارتز و آلپیت و دولومیت درگیر هستند. به دلیل ریز دانه بودن نمونه و نزدیک بودن وزن مخصوص کانی‌ها نست به همدیگر در روش ثقلی با میز نرمه و میز ویلفلی و در روش جدایش مغناطیسی به دلیل درگیری کانی‌های حاوی عناصر نادر با اکسیدهای آهن نتایج خوبی به دست نیامد به همین دلیل عملیات لیچ با اسید نیتریک و اسید کلریدریک بر روی نمونه اولیه انجام گرفت، لیچینگ قلیایی با هیدروکسید سدیم در دما و فشار بالا برای افزایش حلالیت کانی‌های مقاوم عناصر نادر انجام گرفت و بر روی کیک به دست

آمده از لیچینگ قلیایی، شرایط بهینه لیچینگ با اسید کلریدریک و اسید نیتریک انجام گرفت و نتایج با هم مقایسه گردید. اگرچه نتایج انجام لیچینگ قلیایی قبل از لیچینگ اسیدی باعث افزایش بازیابی عناصر نادر شده است اما به دلیل بالا بودن هزینه لیچینگ قلیایی نسبت به افزایش بازیابی عناصر نادر، از انجام لیچینگ قلیایی به عنوان روش پیش فرآوری صرفنظر گردید. در مقایسه لیچینگ مستقیم نمونه با اسیدهای نیتریک و کلریدریک، لیچینگ با اسید کلریدریک به دلیل بالاتر بودن درصد بازیابی برای استحصال عناصر نادر پیشنهاد گردید و تحت شرایط بهینه غلظت اسید کلریدریک (۶۰ درصد حجمی) درصد جامد پالپ (۱۵ درصد)، زمان (۱۲۰ دقیقه) و دما (۸۰ سانتی‌گراد) میانگین بازیابی عملی ۶۶/۹۹ درصد به دست آمد. در مرحله کنترل pH با هیدروکسید سدیم (۳/۴۵) درصد بازیابی عناصر نادر حدود ۷۰/۱۸ درصد است در این مرحله محصولی با عیار ۷۸۳/۶۳ پی پی ام به دست آمد و ۲۹/۸۲ درصد از عناصر نادر باقی مانده به روش تغلیظ با حلال آلی (شامل مراحل استخراج با حلال آلی، استریپیگ و ترسیب با اسید اگزالیک) و یا با افزودن مستقیم اسید اگزالیک قابل بازیابی است. در روش تغلیظ با حلال آلی ۴۹/۱۰ درصد و در ترسیب مستقیم با اسید اگزالیک حدود ۷۶/۰۵ درصد از عناصر نادر باقی مانده در محلول بازیابی گردید. بازیابی عناصر نادر از باطله لیچینگ اسید کلریدریک به روش هضم اسیدی بوسیله اسید سولفوریک غلیظ تحت شرایط دما ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت حدود ۹۳ درصد بدست آمد و برای رسوب هیدروکسیدهای آهن از محلول آمونیاک و پراکسید هیدروژن استفاده گردید و در pH حدود ۴/۳ رسوب هیدروکسیدهای آهن انجام گرفت و بعد از فیلتراسیون به محلول بدست آمده، اسید اگزالیک اضافه شد تا در pH حدود ۱/۹۹ رسوب اگزالات عناصر نادر تشکیل شود و سپس رسوب تشکیل شده از طریق فیلتراسیون جدا شود. بعد از فیلتراسیون نمونه‌ای جامد با عیار ۱۵۱۸۶۵ پی پی ام بعد از کلسیناسیون بوسیله کوره تحت شرایط ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت بدست آمد. در نهایت طبق فلوشیت ارایه شده بوسیله اسید شویی با اسید نیتریک قبل از روش هضم با اسید سولفوریک محصولی با عیار ۱۵/۱۹ درصد و بازیابی کلی حدود ۲۹ درصد قابل دست یابی است. مطالعات فنی - اقتصادی نیز انجام شد و با فرض ایجاد کارخانه با ظرفیت ورودی ۱۰۰۰ تن در روز، قیمت فروش ۳ میلیون تومان به ازای هر کیلوگرم کنسانتره حاوی حدود ۱۵ درصد عناصر نادر و در نظر گرفتن مدت ۲۰ سال برای عمر این پروژه و نرخ تورم ۲۰ درصد، ارزش خالص فعلی پروژه حدود ۲۸۳- میلیارد تومان به دست آمد که نشان دهنده غیر اقتصادی بودن پروژه می‌باشد.

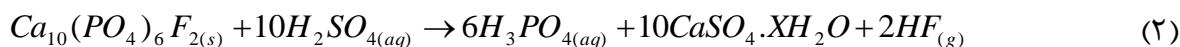
۱- مقدمه

خواص متنوع ایتیکی، مغناطیسی، الکتریکی، کاتالیستی، شیمیایی، متالورژیکی و هسته‌ای عناصر نادر باعث شده است تا در تکنولوژی‌های جدید، در ساخت سنگ آتش‌زنه فندک‌ها، تابنده‌ها (لامپ‌های فلورسنت)، صفحه نمایش (LCD)، لوح فشرده (CD)، آهنرباهای دائمی، باتری‌های خانگی و باتری‌های قابل شارژ تلفن

همراه، سوپر هادی دمای بالا و سوپر آلیاژهای مورد استفاده در صنعت هوا و فضا و غیره کاربرد داشته باشد. با توجه به موارد بالا تقاضای روز افزون این فلز در صنایع مختلف دنیا موجب افزایش قیمت این عناصر در سال‌های اخیر شده است به طوری که روش‌های تولید عناصر نادر با خلوص بالا جاذبه خاصی پیدا کرده و قیمت آن‌ها با افزایش درصد خلوص به طور تصاعدی افزایش یافته است [۱-۳]. حدود ۲۰۰ کانی از عناصر نادر بصورت هالیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سیلیکات‌ها و غیره وجود دارند که در بین آنها بستنیت^۱ $(Ce,La)(CO_3)F$ ، مونازیت $(Ce,La)PO_4$ ، زنونیم (YPO_4) سه کانی اقتصادی می‌باشند که حاوی مقدار قابل توجهی از عناصر نادر است [۳، ۴]. روش‌های فرآوری متنوعی برای بازیابی عناصر نادر وجود دارند. بعد از استخراج و خردایش، کانه بوسیله روشهایی مانند فلوتاسیون، جدایش مغناطیسی یا ثقلی پرعیارسازی می‌شود تا کنسانتره‌ای از عناصر نادر بدست آید. سپس برای بازیابی ترکیبات عناصر نادر، کنسانتره بدست آمده تحت فرآیند لیچینگ با اسید کلریدریک، نیتریک یا سولفوریک قرار می‌گیرد [۵، ۶]. در فرآیند لیچینگ آپاتیت با اسید سولفوریک، بیشتر عناصر نادر در پسماند جامد (ژیپس) متمرکز می‌شوند و برای بازیابی آن باید از اسید نیتریک استفاده شود. با وجود گرانی اسید نیتریک در مقایسه با اسید سولفوریک، مشکلات مربوط به تولید ژپیس، مصرف اسید سولفوریک را محدود می‌کند [۷، ۲]. مهمترین واکنش شیمیایی آپاتیت وقتی که با اسید نیتریک لیچینگ می‌شود به صورت فرمول (۱) است [۸].



مهمترین واکنش شیمیایی وقتی که با اسید سولفوریک لیچینگ می‌شود به صورت فرمول (۲) است [۹].



لیچینگ مونازیت بیشتر با هیدروکسید سدیم در دما و فشار بالا طبق رابطه (۳) انجام می‌گیرد [۱۰].



انتخاب هر یک از اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک به عنوان یک عامل لیچینگ^۲ (فروشویی) به خواص انتخابی در جدایش عناصر نادر، نوع کانی‌های گانگ در کانه و نوع حلال‌های آلی که در مرحله استخراج مورد استفاده قرار می‌گیرند بستگی دارد [۱۱، ۱۲]. بعد از انجام عملیات لیچینگ بوسیله روشهایی مانند استخراج با حلال آلی [۱۳]، تعویض یونی [۱۴] و ترسیب [۱۵] عملیات تعلیظ و تخلیص عناصر نادر انجام می‌گیرد و در نهایت بعد از عملیات خالص سازی، عناصر نادر موجود در محلول بصورت رسوبات کربناته، سولفیدی و هیدروکسیدی بازیابی می‌شوند [۱۶]. اگرچه وجود آنومالی‌های متعدد در ایران مانند سنگ آهن چادرملو برای این عناصر به اثبات رسیده است اما ایران یکی از کشورهای وارد کننده عناصر نادر است. به همین دلیل از سد باطله کارخانه کانه‌آرایی سنگ آهن چادرملو نمونه‌گیری بعمل آمد که حاوی عناصر نادر است و برای تعیین روش مناسب کانه‌آرایی، پیش فرآوری و استحصال عناصر نادر در گام نخست

¹ -Bastansite

² -Leaching

شناسایی فازهای موجود در نمونه شامل کانی هدف و باطله، عیار، نحوه پراکندگی و توزیع عناصر نادر در بخش‌های مختلف دانه‌بندی، تعیین بافت، ساخت و درجه آزادی مورد نیاز است. اگرچه شناسایی نمونه کاری پرهزینه است اما با توجه به اهمیت کار سعی گردید شناسایی کامل نمونه سد باطله کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو با استفاده از مطالعه *SEM*، *XRF*، *XRD*، آزمایش تجزیه سرنندی، آنالیز شیمیایی و *ICP-MS* به طور دقیق مورد بررسی قرار گرفت، سپس روش‌های جدایش ثقلی، مغناطیسی، لیچ قلیایی، لیچینگ اسیدی، استخراج با حلال آلی، ترسیب با اسید اگزالیک، ترسیب با *pH* و هضم اسیدی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج این بررسی‌ها در ادامه آمده است.

۲- مطالعات شناسایی نمونه معرف

۲-۱- نمونه برداری از سد باطله و همگن سازی

برای نمونه گیری صحیح از سد باطله کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو با ابعاد تقریبی ۲۰۰ متر در ۳۰۰ متر، ابتدا یک شبکه فرضی نمونه برداری طراحی شد و بر اساس آن ده نقطه مجزا با فاصله تقریبی ۵۰ متر از هم، برای نمونه برداری در نظر گرفته شده است به طوری که با استفاده از بیل مکانیکی در هر نقطه یک چاهک با عمق تقریباً ۵ متری و با قطر تقریباً ۲ متر حفر شده و به این ترتیب از قسمت‌های مختلف مواد حفاری شده در هر نقطه ۵ زیر نمونه و در مجموع ۵۰ زیر نمونه به وزن کل ۱۳۲۷ کیلوگرم نمونه‌گیری به عمل آمد. برای همگن‌سازی اولیه، هر یک از این ده نمونه مجزا، جداگانه از سرنند ۵۰۰ میکرون عبور داده شدند و ابعاد بزرگتر از ۵۰۰ میکرون برای باز شدن ذرات از همدیگر از سنگ‌شکن فکی عبور داده شد تا کل هر یک از این ۱۰ نمونه بعد از خشک کردن در خشک کن از سرنند ۵۰۰ میکرون عبور داده شود. از تقسیم‌کن شانه‌ای برای همگن سازی و تقسیم اولیه نمونه‌ها استفاده شد و بخش یک دوم مرحله اولیه و یک دوم مرحله دوم هر یک از نمونه‌ها به عنوان نمونه شاهد بایگانی گردید. بخش یک دوم برجای مانده مرحله دوم طی تقسیمات متوالی به جزء نمونه‌های دو کیلویی تقسیم شد و از این جزء نمونه‌های به دست آمده از ده نمونه مختلف، نمونه‌هایی برای آنالیزهای شیمیایی، *XRF* و *ICP-Mass* ارسال گردید. همچنین وزن یکسانی در حد دو کیلوگرم از هر یک از این ده نمونه مجزا موجود برداشته و با هم مخلوط گردید و به عنوان یک نمونه ترکیبی بعد از مخلوط کردن و همگن سازی، نمونه‌ای نیز برای آنالیزهای شیمیایی، *XRF* و *ICP-Mass* ارسال گردید.

۲-۲- مواد و روش

برای شناسایی نمونه از نمونه ترکیبی بدست آمده از مخلوط و همگن سازی نقاط مختلف نمونه برداری شده از سد باطله معدن چادرملو استفاده شده است. از سرندهای مدل *ASTM* برای تجزیه سرنندی تر استفاده شده است. برای آنالیز عناصر نادر از دستگاه *ICP-MS* مدل *Aligent 7900* استفاده گردید. برای شناسایی

ترکیب اکسیدی عناصر تشکیل دهنده مواد موجود در سد باطله از دستگاه *XRF* مدل *Magix pro(Pw 2440)* استفاده شده است. دستگاه جدایش مغناطیسی تر شدت بالا مورد استفاده از نوع ماتریکس گلوله‌ای بوده است. از اسید نیتریک، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم برای لیچینگ اسیدی و قلیایی و از اسید سولفوریک برای هضم اسیدی مورد استفاده قرار گرفت. از حلال آلی دپا و ان-هپتان برای استخراج عناصر نادر با حلال آلی و از اسید اگزالیک برای رسوب عناصر نادر مورد استفاده قرار گرفت. از هیدروکسید سدیم و آمونیاک برای کنترل *pH* استفاده شد.

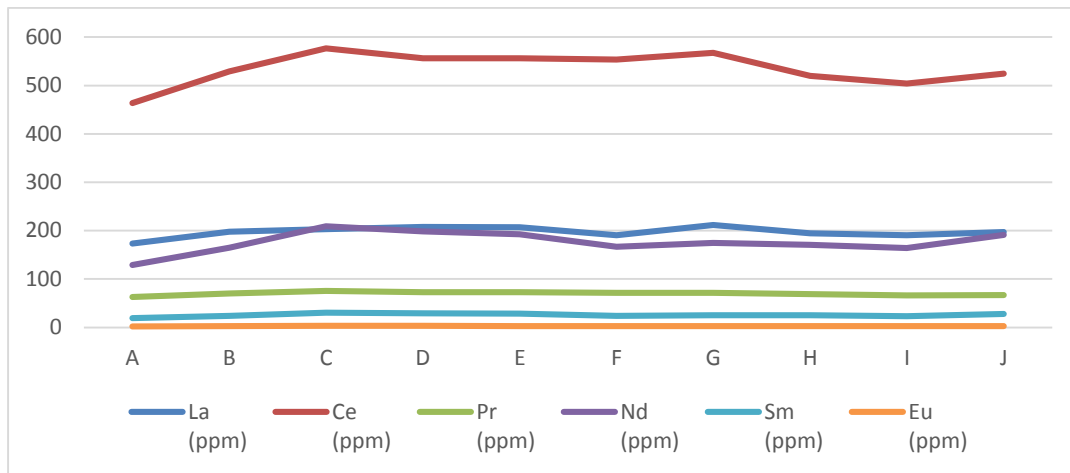
۳-۲- آنالیز ICP-Mass

نتایج آنالیزهای به‌دست آمده از نمونه‌های مجزا و نمونه ترکیبی به روش *ICP-Mass* در جدول (۱) آمده است.

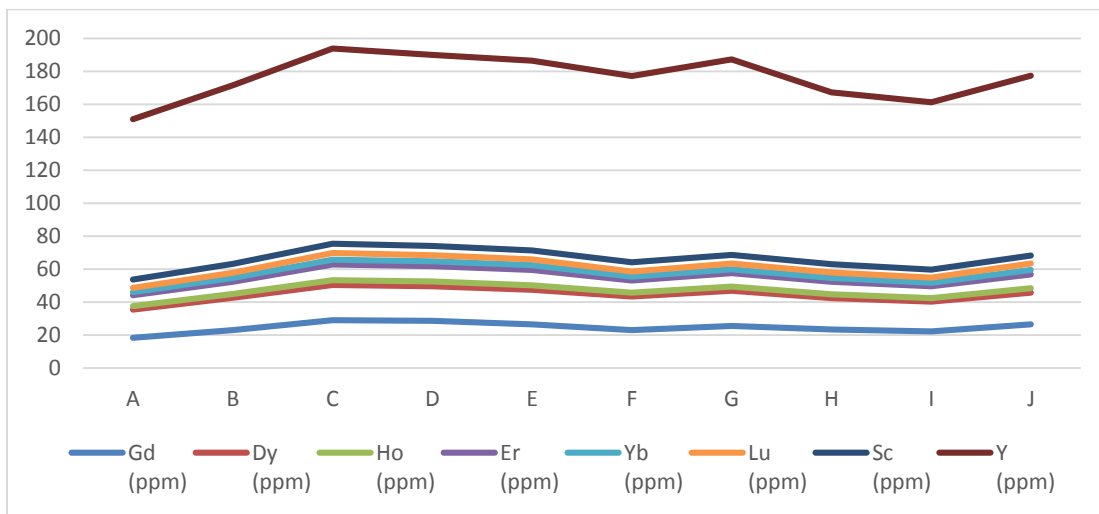
جدول (۱) نتایج آنالیز ICP-Mass نمونه‌های مجزا و نمونه ترکیبی

Mix (repeat)	mix	J	I	H	G	F	E	D	C	B	A	واحد	علامت
2.26	2.24	2.33	2.1	2.19	2.28	2.48	2.52	2.56	2.51	2.36	2.27	(%)	Al
268.37	155.88	153.97	167.43	355.59	167.88	173.8	163.32	180.58	429.33	181.66	183.79	(ppm)	Ba
7.02	6.72	6.82	6.75	6.74	7.33	7.04	7.45	7.62	7.45	7.36	6.65	(%)	Ca
492.65	479.92	524.75	503.92	519.8	567.86	553.4	556.35	556.41	576.99	528.97	463.75	(ppm)	Ce
<1	<1	2.56	1.55	1.3	1.13	3.77	3.06	4.36	4.65	2.18	1.93	(ppm)	Cs
18.79	18.61	19.33	17.97	18.98	21.36	20.24	21.12	20.98	21.39	19.5	17.12	(ppm)	Dy
8.7	5.48	8.34	7.17	7.58	8.2	7.43	9.29	9.32	9.51	7.54	6.59	(ppm)	Er
2.7	1.72	2.84	2.48	2.57	2.64	2.47	2.98	3.11	3.24	2.46	1.94	(ppm)	Eu
22.82	14.41	21.6	20.8	39.19	20.78	19.56	23.77	26.19	54.58	22.68	20.87	(ppm)	Ga
25.61	16.76	26.56	22.4	23.52	25.53	23.17	26.5	28.71	29.12	23.16	18.46	(ppm)	Gd
2.885	1.675	2.654	2.212	2.359	2.554	2.394	2.701	2.87	2.95	2.283	2.037	(ppm)	Ho
182.35	179.21	196.86	190.17	194.3	211.87	190.22	207.29	207.46	202.92	197.48	173.14	(ppm)	La
3.43	2.27	3.78	3	3.35	3.58	3.26	3.58	3.75	3.94	3.12	2.5	(ppm)	Lu
179.46	117.89	191.25	164.34	170.69	174.82	166.9	192.25	198.57	208.96	164.4	129.1	(ppm)	Nd
1.63	1.64	1.75	1.61	1.7	1.9	1.76	1.8	1.78	1.84	1.67	1.57	(%)	P
17.05	15.72	16.06	16.24	15.63	14.82	15.20	15.54	15.76	16.52	16.42	14.92	(ppm)	Pb
63.86	64.31	66.51	65.95	68.58	71.77	71.62	72.71	72.58	75.13	70.3	63.12	(ppm)	Pr
5.07	4.99	4.98	4.86	5	5.26	5.51	5.53	5.66	5.76	5.35	5.08	(ppm)	Sc
27.07	17.13	27.9	23.2	25.36	25.44	24.05	28.25	29.33	30.6	23.76	19.44	(ppm)	Sm
113.45	109.43	111.95	115.94	114.32	118.85	118.74	118.32	126.08	122.54	113.88	116.24	(ppm)	Sr
12.09	7.71	12.3	10.68	11.67	12.52	10.8	12.4	13.15	13.65	11.9	10.25	(ppm)	Th
1.11	<1	1.15	1.06	1.09	1.02	<1	1.16	1.28	1.3	1.07	<1	(ppm)	U
105.86	103.71	109.01	101.58	104.34	118.53	113.08	115.04	115.85	118.4	108.42	97.19	(ppm)	Y
2.4	1.62	2.77	2.13	2.24	2.32	2.23	2.81	2.88	2.88	2.32	1.99	(ppm)	Yb

شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب عیار عناصر نادر سبک و سنگین در نقاط مختلف نمونه برداری از سد باطله را نشان می‌دهد.



شکل (۱) عیار عناصر نادر سبک در ده نقطه مختلف نمونه برداری از سد باطله



شکل (۲) عیار عناصر نادر سنگین در ده نقطه مختلف نمونه برداری از سد باطله

۴-۲- آنالیز XRF

آنالیز XRF برای شناسایی ترکیبات تشکیل دهنده نمونه سد باطله انجام گرفت. با توجه به نتایج XRF در جدول (۲) می توان این نتایج را گرفت که حدود ۸۴/۷۵ درصد وزنی از کل نمونه را به ترتیب کانیهای اکسیدهای آهن (کانیهای هماتیت و گوتیت) با ۴۱/۵۲ درصد وزنی، اکسیدهای کلسیم و منیزیم (کانیهای کلسیت و دولومیت) با ۱۷/۷۴ درصد وزنی و کوارتز با ۲۰/۲ درصد وزنی و اکسیدهای آلومینیم با ۵/۲۹ درصد وزنی تشکیل داده است. افت حرارتی ۸/۲۱ درصد وزنی، بیشتر مربوط به کانیهای کربناته (کلسیت و دولومیت) است که با تصاعد گاز دی اکسید کربن در اثر حرارت به وجود می آید.

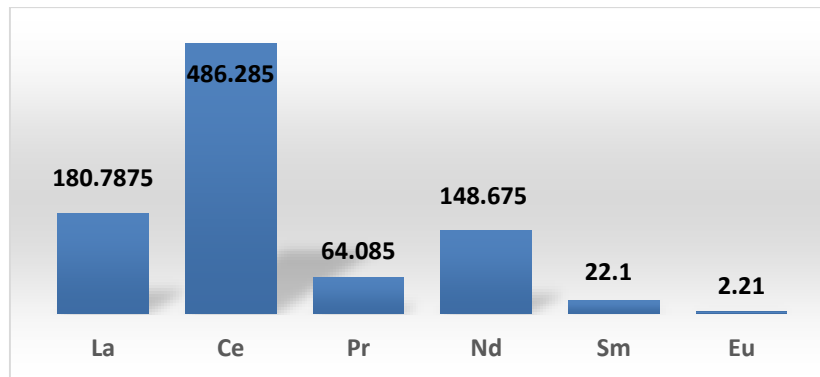
جدول (۲) نتایج آنالیز XRF نمونه‌های مختلف با نمونه ترکیبی

L.O.I	V ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	کد نمونه
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
(%)	(%)	(%)	1.56	3.54	0.28	0.21	42.18	0.56	4.93	13.1	4.92	19.56	A
8.38	0.17	0.45	1.48	3.78	0.3	0.17	41.81	0.55	5.41	12.7	5.15	19.53	B
8.38	0.17	0.41	1.62	3.95	0.3	0.2	39.25	0.56	5.76	13.46	5.31	20.02	C
8.8	0.19	0.39	1.6	3.97	0.26	0.21	39.16	0.52	5.81	13.21	5.45	20.7	D
8.31	0.17	0.44	1.58	4.23	0.3	0.23	36.69	0.54	6	14	5.71	21.6	E
8.34	0.14	0.43	1.74	3.98	0.3	0.22	39.64	0.51	5.6	13.36	5.49	19.76	F
8.54	0.16	0.47	1.57	4.05	0.26	0.22	42.54	0.52	5.3	12.41	5.19	19.77	G
7.44	0.14	0.39	1.45	3.71	0.27	0.24	42.42	0.54	5.25	12.71	5.01	19.6	H
8	0.16	0.4	1.39	3.58	0.27	0.18	45	0.5	5.25	11.8	4.91	18.46	I
7.92	0.16	0.36	1.64	3.74	0.37	0.21	40.9	0.55	5.67	12.35	5.43	20.2	J
8.19	0.15	0.4	1.57	3.83	0.28	0.18	40.6	0.5	5.52	12.91	5.3	20.33	mix
8.21	0.17	0.42	1.67	3.78	0.27	0.2	41.52	0.52	5.35	12.39	5.29	20.2	Mix (repeat)

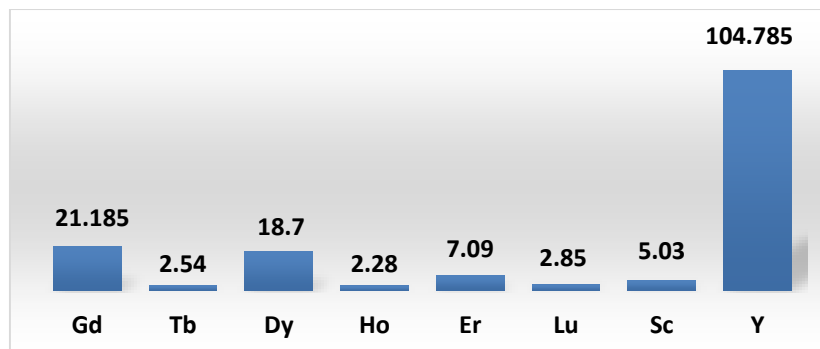
با توجه به نتایج آنالیزهای (XRF, ICP-Mass) انجام گرفته بر روی ده نمونه به صورت مجزا و نمونه ترکیبی می‌توان نتیجه گرفت که اختلاف عیار عناصر نادر نمونه‌های گرفته شده از نقاط مختلف سد باطله با نمونه ترکیبی بسیار کم بوده به همین دلیل به جای انجام تفسیر روی نمونه‌های مجزا، آزمایش‌ها و تفسیر بر روی نمونه‌های ترکیبی که از مخلوط ۱۰ نمونه مجزا تهیه شده است، انجام گرفته است. شکل‌های (۳) و (۴) به ترتیب میانگین عیار عناصر نادر سبک و سنگین بر حسب پی پی ام در نمونه ترکیبی را نشان می‌دهد. میانگین عیار محاسبه شده در این شکل‌ها بر اساس میانگین عیار عناصر نادر در نمونه ترکیبی و تکرار آن به دست آمده است. مجموع میانگین عیار ۶ عنصر نادر سبک و ۸ عنصر سنگین در جدول (۳) آمده است. با توجه به نتایج جدول (۳)، عناصر سریم، لانتانیم و نفودیمیم دارای بیشترین عیار بوده و به ترتیب حدود ۵۳/۷۸، ۱۹/۹۹ و ۱۶/۴۴ درصد وزنی از کل عناصر نادر سبک را تشکیل می‌دهند. عناصر ایتیریم، گادولینیم و دیسپروسیم در بین عناصر نادر سنگین بیشترین عیار بوده و به ترتیب حدود ۶۳/۷۱، ۱۲/۸۸ و ۱۱/۳۷ درصد وزنی از کل عناصر نادر سنگین را تشکیل می‌دهند. با توجه به نتایج جدول (۳) مجموع میانگین عیار عناصر نادر سبک و سنگین موجود به ترتیب حدود ۹۰۴/۱۲ و ۱۶۴/۴۵ پی پی ام است. مجموع میانگین کل عناصر نادر در این نمونه حدود ۱۰۶۸/۵۷ پی پی ام است که از این مقدار ۸۴/۶۱ درصد وزنی آن را عناصر نادر سبک و ۱۵/۳۹ درصد وزنی آن را عناصر نادر سنگین تشکیل می‌دهد.

جدول (۳) توزیع عیار و درصد وزنی عناصر نادر در نمونه معرف

درصد وزنی کلی	درصد وزنی نسبی	عیار (پی پی ام)	عناصر نادر	
16.918	19.995	180.78	La	عناصر سبک
45.508	53.785	486.28	Ce	
5.997	7.088	64.08	Pr	
13.913	16.444	148.67	Nd	
2.068	2.444	22.1	Sm	
0.207	0.244	2.21	Eu	
84.610	100	904.12	-	مجموع
1.982	12.88	21.18	Gd	عناصر سنگین
0.238	1.54	2.54	Tb	
1.750	11.37	18.7	Dy	
0.213	1.39	2.28	Ho	
0.664	4.31	7.09	Er	
0.267	1.73	2.85	Lu	
0.471	3.06	5.03	Sc	
9.806	63.72	104.78	Y	
15.390	100	164.45	-	مجموع
100	-	1068.57	-	مجموع کل عیار عناصر نادر



شکل (۳) میانگین عیار عناصر نادر سبک بر حسب پی پی ام در نمونه ترکیبی



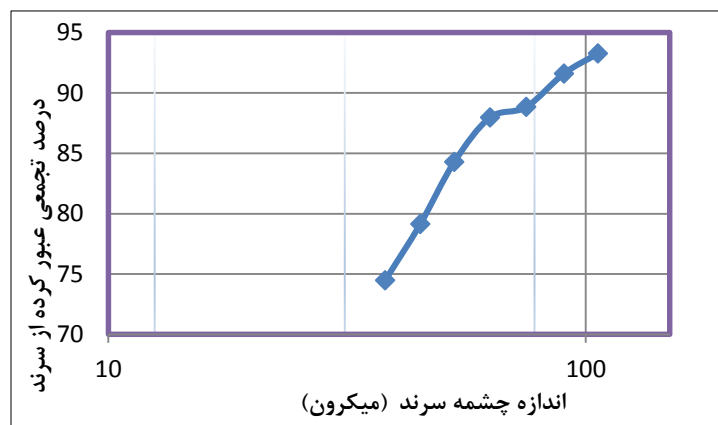
شکل (۴) میانگین عیار عناصر نادر سنگین بر حسب پی پی ام در نمونه ترکیبی

۵-۲- تجزیه سرندي نمونه معرف ترکیبی

عملیات تجزیه سرندي بر روی نمونه معرف ترکیبی انجام گرفت و از سرندهای ۱۰۶، ۹۰، ۷۵، ۶۳، ۵۳، ۴۵ و ۳۸ میکرون برای تجزیه سرندي استفاده شد. برای بررسی نحوه توزیع عناصر نادر در بخش‌های مختلف تجزیه سرندي از آنالیز ICP استفاده گردید. نتایج آنالیز تجزیه سرندي در جدول (۴)، میزان آهن نمونه ترکیبی در بخش‌های مختلف تجزیه سرندي در جدول (۵) و نتایج آنالیز ICP نمونه ترکیبی در بخش‌های مختلف تجزیه سرندي در جدول (۶) آمده است. شکل (۵) نمودار توزیع دانه‌بندی نمونه ترکیبی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۵)، d_{80} نمونه ترکیبی برابر ۴۶/۳۵ میکرون می‌باشد.

جدول (۴) نتایج آنالیز تجزیه سرندي نمونه ترکیبی

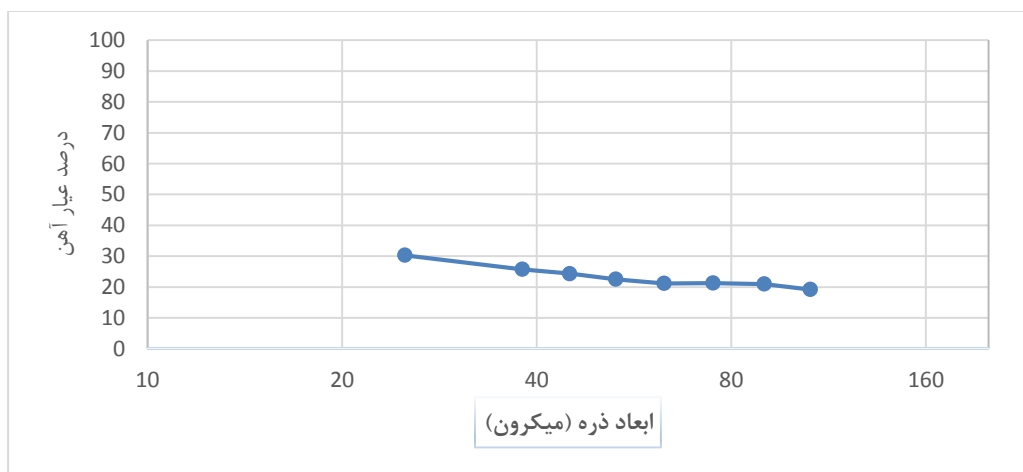
درصد تجمعی		وزن		اندازه چشمه سرندي (میکرون)
عبور کرده از سرندي	مانده روی سرندي	درصد	گرم	
93.26	6.74	6.74	24.8	106
91.60	8.40	1.66	6.1	90
88.83	11.17	2.77	10.2	75
87.96	12.04	0.87	3.2	63
84.27	15.73	3.70	13.6	53
79.13	20.87	5.14	18.9	45
74.48	25.52	4.65	17.1	38
0	100	74.48	274.1	-38
-	-	100	368	مجموع



شکل (۵) نمودار توزیع دانه بندی نمونه ترکیبی

جدول (۵) میزان آهن در بخش‌های مختلف نمونه ترکیبی

توزیع آهن (%)	مقدار فلز (گرم)	عیار Fe (%)	وزن		اندازه چشمه سرنده (میکرون)
			درصد	گرم	
4.55	30.1	19.24	6.74	24.8	106
1.22	0.35	20.97	1.66	6.1	90
2.07	0.59	21.29	2.77	10.2	75
0.65	0.18	21.17	0.87	3.2	63
2.92	0.83	22.52	3.70	13.6	53
4.38	1.25	24.34	5.14	18.9	45
4.20	1.20	25.74	4.65	17.1	38
79.19	22.58	30.31	74.48	274.1	-38
100	28.51	28.51	100	368	مجموع



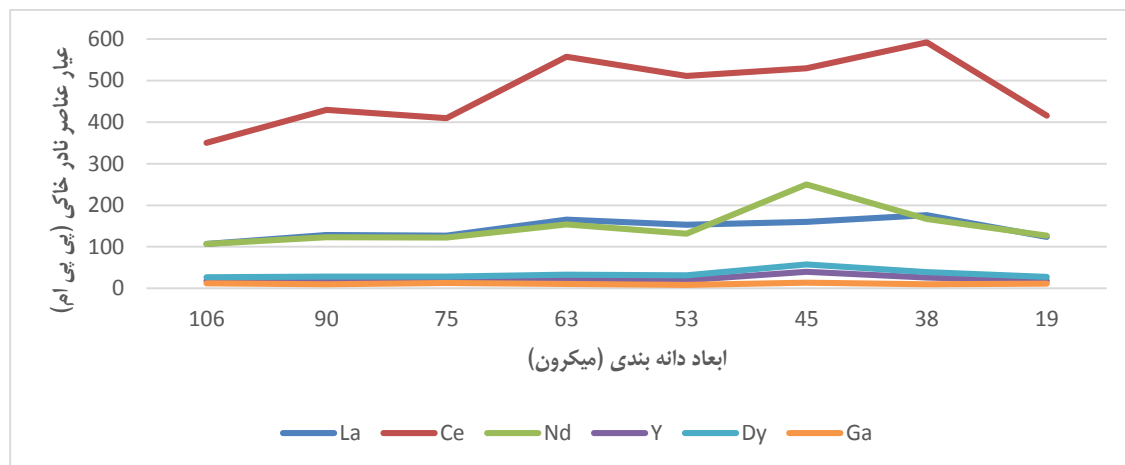
شکل (۶) درصد عیار آهن در بخش‌های مختلف تجزیه سرنده

شکل (۶) نمودار تغییرات عیار آهن در بخش‌های مختلف تجزیه سرنده را نشان می‌دهد. عیار آهن با افزایش ابعاد از ۳۰ میکرون تا ۱۱۰ میکرون از ۳۰ به ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. افزایش عیار آهن در بخش‌های ریز دانه نسبت به درشت دانه بیشتر به دلیل مقاومت کمتر اکسیدهای آهن (هماتیت و گوتیت) نسبت به سایش در مرحله آسیاکنی است و این افزایش عیار در ابعاد کمتر از ۶۰ میکرون مشاهده می‌شود. تغییرات عیار آهن در ابعاد بالای ۶۳ میکرون بسیار ناچیز بوده و تقریباً ثابت است به طوری که عیار میانگین آهن با توجه به نمودار شکل (۶) در حدود ۲۰/۵ درصد است.

جدول (۶) آنالیز ICP-Mass بخش‌های مختلف تجزیه سرندي

نمونه کلی	اندازه چشمه سرندي (میکرون)								عنصر	
	-38	38	45	53	63	75	90	106		
1.94	1.82	1.61	1.58	1.81	2.03	2.12	2.36	2.81	(%)	Al
121.7	117.94	130.38	113.22	117.23	131.28	191.25	120.55	145.29	(ppm)	Ba
447.12	416.15	592.18	529.63	511.63	557.66	409.83	429.54	349.97	(ppm)	Ce
31.24	27.33	39.38	57.29	31.16	32.91	28.41	28.47	26.82	(ppm)	Dy
15.15	13.37	19.28	28.8	16.34	16.56	14.38	14.43	14.02	(ppm)	Er
5.5	4.95	6.2	9.3	4.96	5.62	4.59	4.73	4.23	(ppm)	Eu
8.12	8.15	7.65	7.21	6.99	7.55	7.12	6.98	6.69	(%)	Fe
11.88	11.11	9.58	13.97	8.26	10.25	12.87	9.91	12.45	(ppm)	Ga
40.78	36.25	49.28	73.25	38.55	42.68	35.54	35.55	32.27	(ppm)	Gd
5.84	5.05	7.42	10.8	6	6.22	5.47	5.43	5.16	(ppm)	Ho
133.52	123.76	175.81	159.69	153.33	165.47	126.75	128.48	106.95	(ppm)	La
1.34	1.15	1.6	2.46	1.6	1.39	1.23	1.27	1.52	(ppm)	Lu
141.8	126.62	166.75	249.91	131.81	154.09	122.52	122.9	106.91	(ppm)	Nd
2.05	1.76	3.17	2.98	2.8	2.79	2.83	2.2	1.89	(%)	P
10.26	9.22	11.13	12.05	23.82	16.79	22.56	15.53	18.56	(ppm)	Pb
95.05	91.26	116.89	106.91	104.38	111.18	93.33	89.88	78.29	(ppm)	Pr
23.72	20.37	17.22	25.1	17.47	21.63	22.42	24.03	34.03	(ppm)	Rb
0.25	0.14	0.35	0.32	0.29	0.32	0.35	0.29	0.51	(%)	S
3.84	3.92	2.8	4.53	2.55	2.85	2.97	3.59	4.49	(ppm)	Sc
65.36	58.87	76.8	115.87	60.74	70.5	56.7	55.78	49.34	(ppm)	Sm
71.81	68.61	91.48	80.99	79.15	96.23	86.63	87.8	88.28	(ppm)	Sr
14.23	14.5	11.56	18.08	9.52	10.44	8.04	10.26	9.87	(ppm)	Th
1.78	1.85	1.8	2.18	3.05	1.46	1.47	1.63	3.31	(ppm)	U
20.85	18	25.9	39.88	20.01	19.99	18.87	19.65	17.89	(ppm)	Y
4.97	4.28	6.25	9.36	5.78	5.07	4.56	4.78	5.03	(ppm)	Yb

نتایج آنالیز عناصر نادر از بخش‌های مختلف تجزیه سرندي به صورت نمودار در شکل (۷) آمده است که نتایج آن نشان می‌دهد تقریباً عناصر نادر در تمام بخش‌ها پراکنده شده‌اند و نتایج آنالیز تجزیه سرندي آن‌طوری نیست که از طریق تجزیه سرندي بتوان بخشی از ابعاد را به دلیل نداشتن عناصر نادر حذف و یا با تمرکز عناصر نادر در بخش خاصی پرعیار کرد.



شکل (۷) عیار عناصر نادر در بخش‌های مختلف تجزیه سرندي

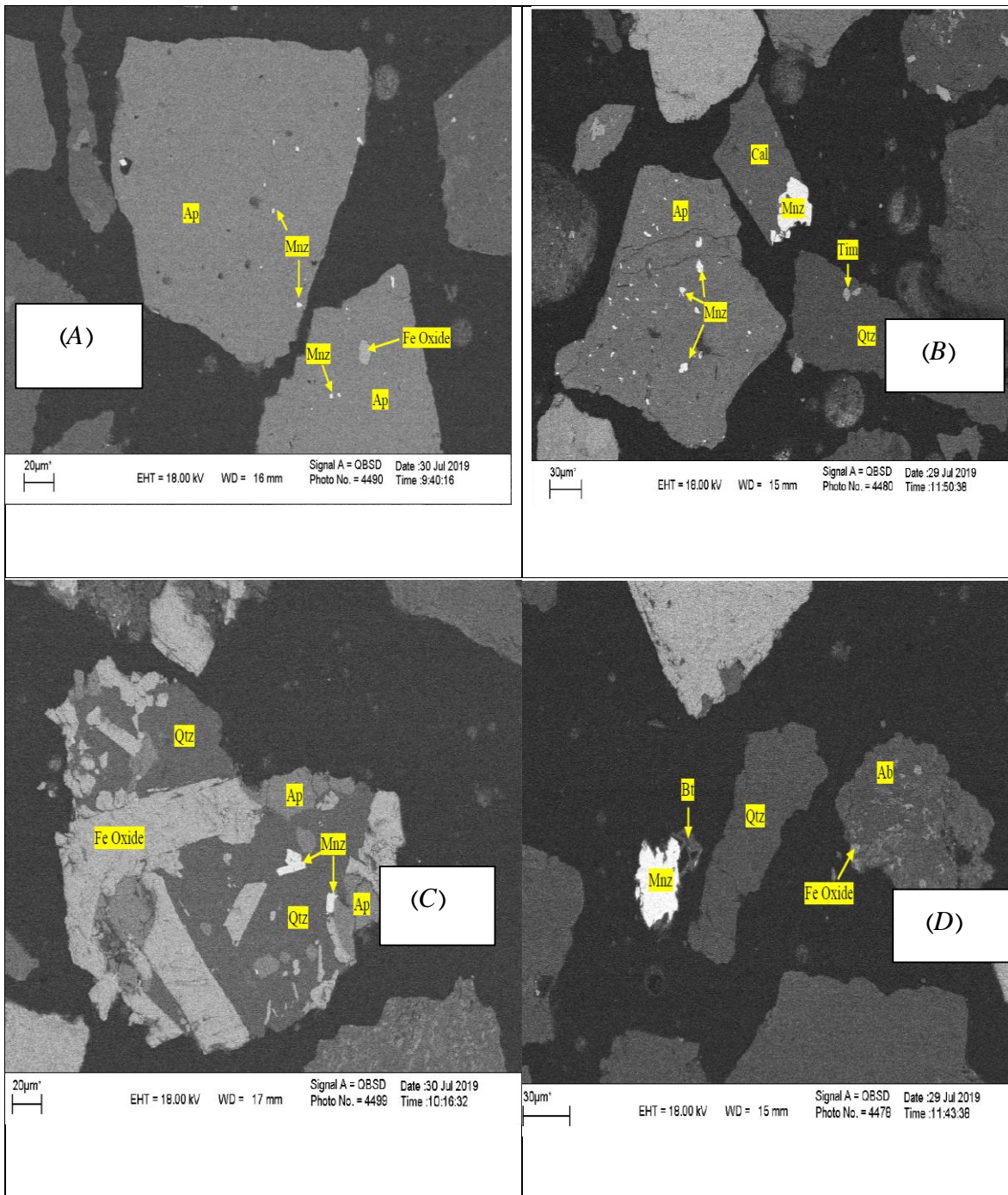
۶-۲- آنالیز XRD

هدف از این مطالعه، شناسایی کانی‌های تشکیل دهنده سد باطله کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو می‌باشد. از معایب این روش می‌توان به محدودیت در تشخیص کانی‌های با کمتر از ۳ درصد وزنی اشاره نمود [۱۷]. نتایج آنالیز XRD بر روی نمونه معرف نشان می‌دهد که سد باطله به ترتیب از کانی‌های اصلی مانند هماتیت، کوارتز، فلوروآپاتیت، کلسیت، گوتیت و دولومیت تشکیل شده است.

۷-۲- مطالعه SEM

مطالعات میکروسکوپ الکترونی بر روی شش مقطع صیقلی از نمونه با فراکسیون‌های $+106$ ، $75+106-$ ، $45+53-$ ، $45+53-$ و $38-45-$ میکرون انجام شد و نتایج این بخش از مطالعات به صورت زیر خلاصه می‌گردد:

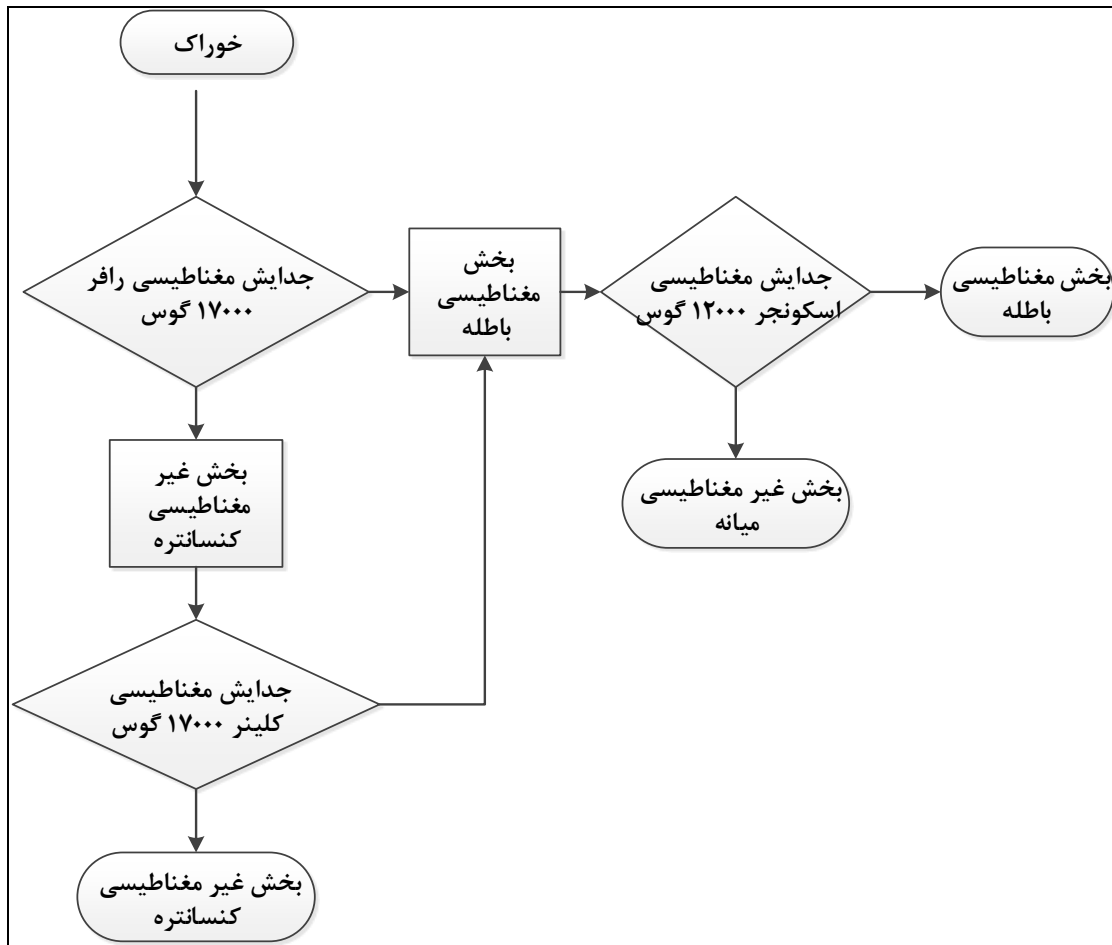
نتایج مطالعات نشان داد که کانی‌های مونازیت و آپاتیت موجود در نمونه حاوی عناصر نادر هستند. کانی مونازیت در حد چند میکرونی بیشتر به صورت پراکنده در کانی آپاتیت است. درگیری مونازیت با اکسیدهای آهن نیز در قسمت‌های زیادی از نمونه‌ها مشاهده است. همچنین در برخی مناطق، مونازیت به صورت درگیر با کانی‌های کربناته مانند کلسیت و دولومیت نیز مشاهده می‌شود. زنونیم (کانی ایتريم‌دار) نیز به میزان کمی در نمونه دیده شده است که با مونازیت و آپاتیت درگیر است. در یک قسمت از نمونه درگیری مونازیت و زنونیم با اپیدوت شناسایی شد. در قسمت‌های کمی از نمونه مونازیت با کانی روتیل درگیر است و در بخش $38-$ میکرون در بعضی از قسمت‌های نمونه، کانی آزاد مونازیت مشاهده می‌گردد. اکسیدهای آهن در بعضی قسمت‌ها با کانی‌های سیلیکاته و کربناته مانند کوارتز و آلپیت و دولومیت درگیر هستند. کانی‌هایی دیگر مانند تیتانومگنتیت، باریت، اسفالریت، سولفیدهای مس و فلدسپات و اورپیمنت به مقدار جزئی در نمونه‌ها نیز مشاهده شده است.



شکل (A) درگیری موناژیت و اکسید آهن با آپاتیت، درگیری موناژیت و آپاتیت، (موناژیت و کلسیت) و تیتانومگنتیت و کوارتز) (B) ، درگیری موناژیت با آپاتیت، کوارتز و اکسید آهن (C)، درگیری موناژیت با بیوتیت، درگیری اکسید آهن با آلبیت، کوارتز (D)

۳- بررسی پریعاری سازی عناصر نادر به روش جدایش مغناطیسی تر (شدت بالا)

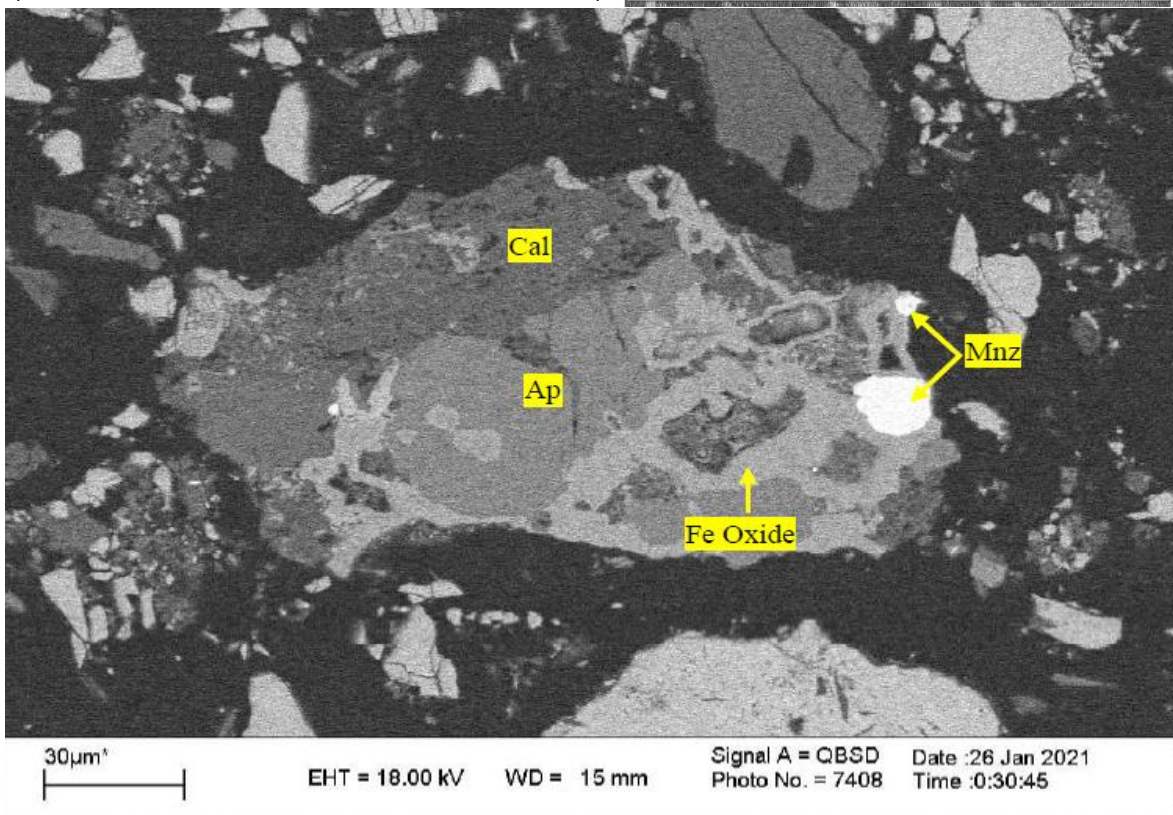
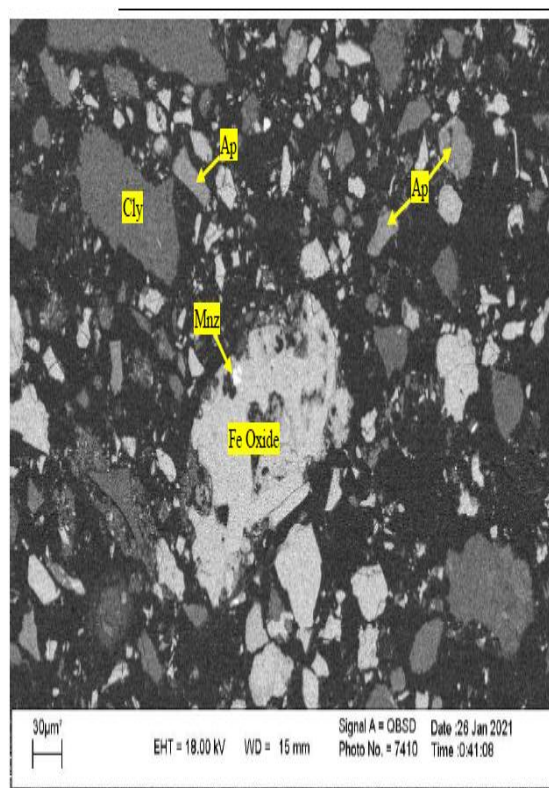
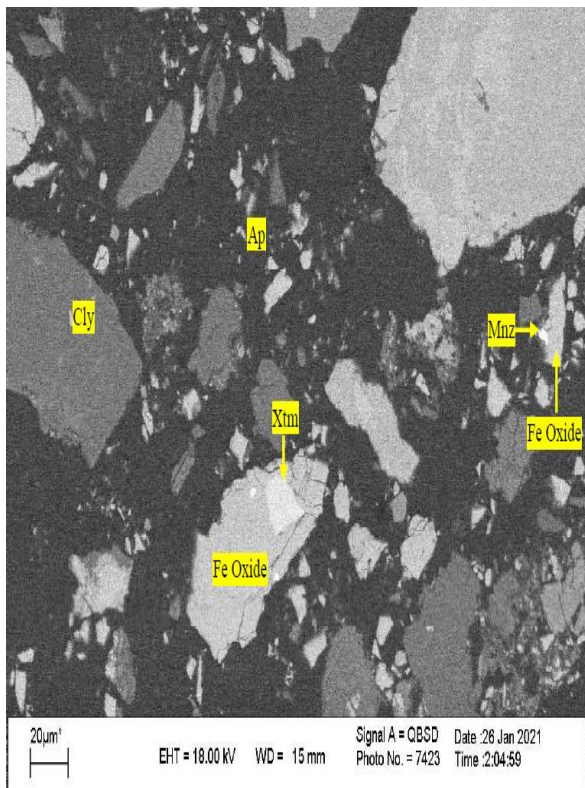
عملیات جدایش مغناطیسی تر شدت بالا (۱۷۰۰۰ گوس) بر روی خوراک (مرحله رافر) طبق فلوشیت شکل (۹) انجام گرفت و در اثر این جدایش در گام نخست محصولات مغناطیسی (باطله) و غیرمغناطیسی (کنسانتره) به دست آمدند. سپس بر روی محصول غیرمغناطیسی بدست آمده از مرحله رافر مجدداً آزمایش جدایش مغناطیسی ۱۷۰۰۰ گوس (کلینر) انجام گرفت تا مواد مغناطیس کاملاً از مواد غیرمغناطیس جدا گردد و عیار عناصر نادر در بخش غیر مغناطیس افزایش یابد. محصول مغناطیس به دست آمده در مرحله کلینر با محصول مغناطیسی مرحله رافر با هم مخلوط شده و مجدداً آزمایش جدایش مغناطیسی با شدت ۱۲۰۰۰ گوس انجام گرفت تا مواد فرو مغناطیس از دیا مغناطیس جدا شوند. جدول (۷) موازنه جرم مدار جدایش مغناطیسی تر شدت بالا را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۷) بخش مغناطیسی به عنوان باطله حدود ۱۸/۷۵ درصد وزنی از عناصر نادر را با خود به همراه دارد و این بخش از نظر وزنی ۳۵/۴۸ درصد وزنی از کل بار ورودی با عیار ۸۰۲ پی‌پی‌ام را تشکیل می‌دهد. دلایل بالا بودن عیار عناصر نادر در بخش مغناطیس به دلیل عدم درجه آزادی کافی و نیز درگیری کانی‌های حاوی عناصر نادر مانند مونازیت، آپاتیت و زئوتیم با کانی‌های اکسیدی آهن است. محصول مغناطیسی به دست آمده از جدایش مغناطیسی با شدت ۱۲۰۰۰ گوس مورد مطالعات *SEM* قرار گرفت تا دلایل عدم کارایی روش جدایش مغناطیسی شناسایی گردد که نتایج مطالعات *SEM* در شکل (۱۰) نیز تاییدکننده درگیری این کانی‌ها با اکسیدهای آهن است. درگیری‌های کانی‌های حاوی عناصر نادر با اکسیدهای آهن باعث شده است تا این روش به دلیل بالا بودن عیار عناصر نادر در بخش مغناطیسی به عنوان یک روش پیش فرآوری مناسب مورد استفاده قرار نگیرد و برای بازیابی عناصر نادر باید عملیات لیچینگ با اسید کلریدریک یا نیتریک بر روی نمونه اولیه موجود در سد باطله انجام گیرد.



شکل (۹) فلوشیت مدار بررسی جدایش عناصر نادر به روش مغناطیسی تر شدت بالا

جدول (۷) موازنه جرم مدار جدایش مغناطیسی تر شدت بالا

نسبت غنی شدگی	بازیابی نسبی (%)	وزن عناصر نادر (میلی گرم)	عیار (پی پی ام)	درصد وزنی	وزن (گرم)	محصول
۱	۱۰۰	۳۳۰/۱۸	۱۵۱۷/۳۷	۱۰۰	۲۱۷/۶۰	خوراک
۱/۵۱	۶۵/۲۶	۲۱۵/۴۹	۲۲۹۰	۴۳/۲۴	۹۴/۱۰	بخش غیر مغناطیسی (کنسانتره)
۰/۷۵	۱۵/۹۸	۵۲/۷۸	۱۱۴۰	۲۱/۳۸	۴۶/۳۰	بخش مغناطیسی (میانه)
۰/۵۳	۱۸/۷۵	۶۱/۹۱	۸۰۲	۳۵/۴۸	۷۷/۲۰	بخش مغناطیسی (باطله)



شکل (۱۰) درگیری موناژیت، آپاتیت و زنونیم با اکسیدهای آهن در محصول جدایش مغناطیسی

۴- بررسی لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک و اسید کلریدریک

تحقیقات و مطالعات نشان داده است که اسید نیتریک و اسید کلریدریک به عنوان یک عامل لیچ برای لیچینگ کانی‌های کربناته حاوی عناصر نادر نسبت به اسید سولفوریک مناسب‌تر است. از آنجایی که کانی آپاتیت یک کانی کربناته است برای جلوگیری از تشکیل ژپس و افزایش بازیابی لیچینگ کانی آپاتیت و دیگر کانی‌های کربناته موجود در کانسنگ از اسید نیتریک و اسید کلریدریک به جای اسید سولفوریک، در این طرح استفاده شده است. تأثیر لیچینگ قلیایی با هیدروکسید سدیم به عنوان یک روش پیش‌فرآوری قبل از لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک و کلریدریک نیز به منظور افزایش بازیابی عناصر نادر مورد بررسی قرار گرفت.

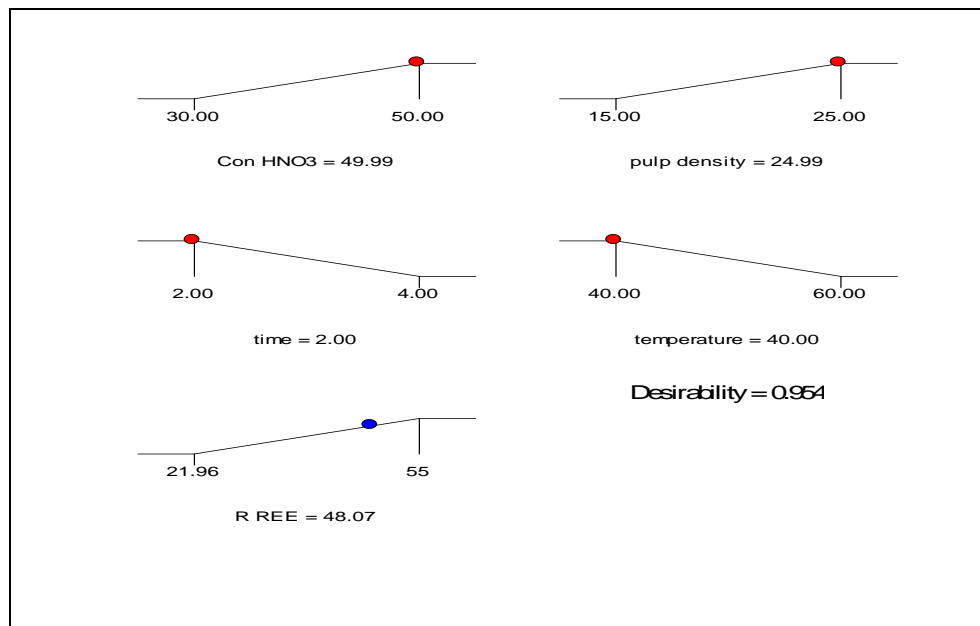
۴-۱- لیچینگ با اسید نیتریک

به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ با اسید نیتریک، پس از شناسایی فاکتورهای مؤثر و دامنه تغییرات فاکتورها، چهار فاکتور مؤثر و مهم شامل: غلظت اسید نیتریک، دما، درصد جامد پالپ و زمان که قابل کنترل و اندازه‌گیری بودند مطابق جدول (۸) انتخاب شدند.

جدول (۸) سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس طرح مرکب مرکزی

فاکتورها	علامت	سطح پایین (محوری -۲)	سطح پایین (فاکتوریل -۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای (فاکتوریل +۱)	سطح بالای (محوری +۲)
غلظت اسید نیتریک (درصد وزنی)	A	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
درصد جامد پالپ	B	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰
زمان (ساعت)	C	۱	۲	۳	۴	۵
دما (سانتی‌گراد)	D	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰

در نهایت بهینه‌سازی شرایط عملیاتی بر مبنای بیشینه کردن بازیابی انجام گرفت. شرایط بهینه برای انتخاب هر یک از این پارامترها در شکل (۱۱) به همراه نتایج اعتبارسنجی در جدول (۹) خلاصه شده است.



شکل (۱۱) نمودار میله‌ای از شرایط بهینه پیشنهادی لیچینگ با اسید نیتریک

جدول (۹) مقایسه بازیابی پیش بینی شده مدل و بازیابی حاصل از آزمایش‌های اعتبار سنجی

درصد بازیابی عناصر نادر		پارامترهای طراحی			
		D	C	B	A
مقدار پیش‌بینی شده بوسیله مدل	۴۸/۰۷	۴۰	۲	۲۵	۵۰
میانگین حاصل از انجام آزمایش‌های اعتبار سنجی	۴۲/۳۴	۴۰	۲	۲۵	۵۰

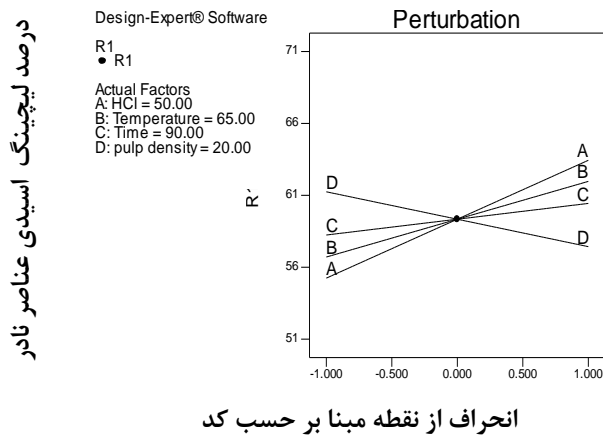
۴-۲- لیچینگ با اسید کلریدریک

به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ اسیدی بوسیله اسید کلریدریک، ۴ فاکتور مؤثر و مهم به ترتیب شامل غلظت اسید کلریدریک، دما، درصد جامد پالپ و زمان که قابل کنترل و اندازه‌گیری بودند مطابق جدول (۱۰) انتخاب شد.

جدول (۱۰) سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس طرح مرکب مرکزی

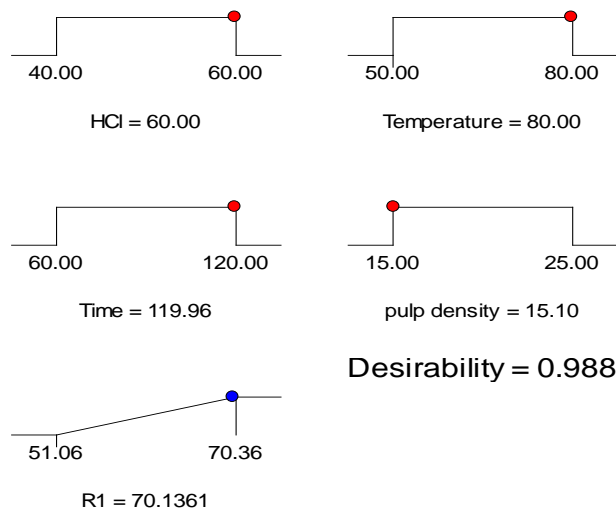
فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (-۲)	سطح پایین فاکتوریل (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (+۱)	سطح بالای محوری (+۲)
غلظت اسید کلریدریک (گرم بر لیتر)	A	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
دما (سانتی‌گراد)	B	۳۵	۵۰	۶۵	۸۰	۹۵
زمان (ساعت)	C	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰	۱۵۰
درصد جامد پالپ	D	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰

شکل (۱۲) نمودار حساسیت پارامترهای تأثیرگذار در لیچینگ اسیدی را در شرایط میانگین هر پارامتر نشان می‌دهد و تأییدکننده این است که افزایش غلظت اسید کلریدریک، دما و زمان به ترتیب تأثیری مثبتی در بازیابی عناصر نادر دارند و افزایش درصد جامد پالپ تأثیر منفی در بازیابی عناصر نادر دارد.



شکل (۱۲) نمودار حساسیت پارامترهای تأثیرگذار در لیچینگ عناصر نادر

بعد از مدل‌سازی و تعیین ارتباط بین هر یک از پارامترها بر روی بازیابی عناصر نادر، بهینه‌سازی انجام مطابق شکل (۱۳) انجام گرفت.



شکل (۱۳) نمودارهای انتخاب تصویری تعیین هر پارامتر به منظور دستیابی به حداکثر بازیابی لیچینگ

نتایج اعتبار سنجی مدل، در جدول (۱۱) نشان می‌دهد که میانگین بازیابی عملی (۶۶/۹۹ درصد) با بازیابی پیشنهادی بوسیله نرم افزار (۷۰/۱۴) با خطای نسبی ۲/۴۴ همراه است که با دقت ۹۵ درصد میانگین بازیابی عملی در محدود جواب $۷۰/۱۴ \pm ۴/۸۸$ خواهد بود.

جدول (۱۱) مقایسه درصد بازیابی پیشنهادی بوسیله نرم افزار و آزمایش اعتبار سنجی مدل

درصد بازیابی	پارامترهای طراحی				آزمایش
	D	C	B	A	
۷۰/۱۴	۱۵	۱۲۰	۸۰	۶۰	شرایط پیشنهادی بوسیله نرم افزار
۶۶/۹۹	۱۵	۱۲۰	۸۰	۶۰	اعتبارسنجی مدل (شرایط انجام شده)

۴-۳- بررسی و مقایسه تأثیر لیچینگ قلیایی بر افزایش بازیابی لیچینگ عناصر نادر

برای بررسی تأثیر لیچینگ قلیایی بر افزایش بازیابی عناصر نادر به وسیله اسید نیتریک و اسید کلریدریک آزمایشاتی تحت شرایطهای بهینه اسید نیتریک و اسید کلریدریک بر روی نمونه کیک بدست آمده از لیچ قلیایی و نمونه اولیه انجام گرفت و نتایج با هم مقایسه شدند.

۱-۳-۴- شرایط انجام لیچینگ اسیدی بر روی نمونه اولیه و کیک قلیایی

آزمایش‌های لیچینگ با اسید نیتریک تحت شرایط غلظت اسید نیتریک ۵۰ درصد، درصد جامد پالپ ۲۵ درصد، زمان ۲ ساعت و دما ۴۰ درجه سانتی‌گراد بر روی نمونه اولیه و کیک قلیایی انجام گرفت و بعد از اتمام عملیات لیچینگ پالپ فیلتر و با آب مقطر کیک بدست آمده شستشو گردید. نتایج این آزمایش‌های لیچینگ در جدول (۱۲) آمده است.

جدول (۱۲) نتایج بازیابی لیچ اسیدی عناصر نادر تحت شرایط بهینه بر روی نمونه اولیه

بازیابی (درصد)	مقدار عناصر نادر (میلی گرم)		مشخصات وزن باطله لیچ		مشخصات محلول لیچ		آزمایش
	باطله	محلول	عیار کل عناصر نادر (پی پی ام)	وزن (گرم)	عیار کل عناصر (پی پی ام)	حجم (سی سی)	
۴۳/۲۲	۶۴/۳۸	۴۹	۱۹۴۵	۳۳/۱	۱۹۶	۲۵۰	۱
۴۲/۳۴	۶۵/۷۷	۴۸/۲۴	۱۹۹۳	۳۳	۱۷۴/۸	۲۷۶	۲
۴۲/۷۸	میانگین						

از آنجایی که باطله‌های لیچ معدن چادرملو دارای کانی‌های آپاتیت و مونازیت است. نتایج آزمایش موجود در جدول (۱۲) نشان می‌دهد که با انحلال آپاتیت، عناصر نادر موجود در این کانی نیز به صورت محلول در

آمده است و عدم انحلال کانی موناژیت یکی از دلایل اصلی پایین بودن درصد بازیابی لیچینگ اسید نیتریک بوده است.

عملیات لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک بر روی کیک به دست آمده از لیچینگ قلیایی در شرایط بهینه، انجام گرفت تا تأثیر لیچینگ قلیایی در افزایش بازیابی عناصر نادر مورد بررسی قرار گیرد. به همین منظور بر روی ۵۰ گرم از کیک دومین آزمایش از طراحی آزمایش لیچینگ قلیایی با عیار ۱۴۳۲ پی پی ام (آزمایش لیچینگ قلیایی بر روی نمونه اولیه دومین آزمایش طراحی آزمایش تحت شرایط: غلظت هیدروکسید سدیم ۷۰ گرم بر لیتر، دما ۱۶۰ درجه سانتی گراد، زمان ۳ ساعت و فشار ۶ اتمسفر، لیچینگ قلیایی انجام گرفت) عملیات لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک تحت شرایط بهینه بالا انجام گرفت و نتایج در جدول (۱۳) آمده است.

جدول (۱۳) نتایج بازیابی لیچینگ اسیدی عناصر نادر با اسید نیتریک بر روی کیک لیچینگ قلیایی

بازیابی (درصد)	مقدار عناصر نادر (میلی گرم)		مشخصات وزن باطله لیچ		مشخصات محلول لیچ		آزمایش
	باطله	محلول	عیار کل عناصر نادر (پی پی ام)	وزن (گرم)	عیار کل عناصر (پی پی ام)	حجم (سی سی)	
۶۷/۶۸	۲۲/۷	۴۷/۴۷	۶۴۴	۳۵/۲	۱۴۹/۳	۳۱۸	۱

۲-۳-۴- لیچینگ اسیدی با اسید کلریدریک بر روی نمونه اولیه و کیک قلیایی

لیچینگ اسیدی با اسید کلریدریک در شرایط غلظت اسید کلریدریک ۶۰ درصد (خلوص ۳۷ درصد)، دما ۹۰ درجه سانتی گراد، درصد جامد پالپ ۱۰ درصد و زمان ۲ ساعت بر روی نمونه اولیه و کیک قلیایی انجام گرفت و نتایج آن در جدول (۱۴) آمده است.

جدول (۱۴) نتایج بازیابی لیچ اسیدی عناصر نادر با اسید کلریدریک بر روی خوراک اولیه

بازیابی (درصد)	مقدار عناصر نادر (میلی گرم)		مشخصات وزن باطله لیچ		مشخصات محلول لیچ		آزمایش
	باطله	محلول	عیار کل عناصر نادر (پی پی ام)	وزن (گرم)	عیار کل عناصر (پی پی ام)	حجم (سی سی)	
۷۲/۵۱	۶/۳۷	۱۸/۸۶	۱۱۲۱	۶	۸۰/۶	۲۳۴	۱

عملیات لیچ اسیدی با اسید کلریدریک نیز بر روی ۵۰ گرم از کیک دومین آزمایش از طراحی آزمایش لیچینگ قلیایی با عیار ۱۴۳۲ پی پی ام به منظور بررسی و مقایسه تأثیر لیچ قلیایی انجام گرفت و نتایج آن در جدول (۱۴) آمده است.

جدول (۱۴) نتایج بازیابی لیچ اسیدی عناصر نادر با اسید کلریدریک بر روی کیک لیچینگ قلیایی

بازیابی (درصد)	مقدار عناصر نادر (میلی گرم)		مشخصات وزن باطله لیچ		مشخصات محلول لیچ		آزمایش
	باطله	محلول	عیار کل عناصر نادر (پی پی ام)	وزن (گرم)	عیار کل عناصر (پی پی ام)	حجم (سی سی)	
۷۷/۸۹	۶/۳۶۶	۲۲/۳۱	۱۰۶۱	۶	۶۱/۳	۳۶۴	۱

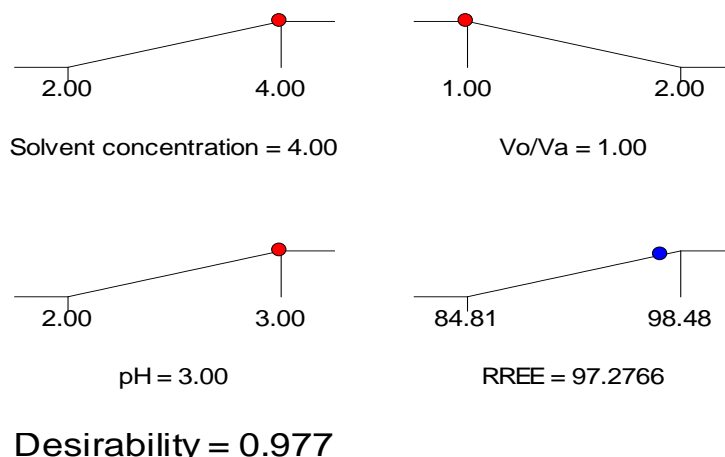
نتایج نشان داد که لیچینگ با اسید کلریدریک نسبت به اسید نیتریک دارای افزایش بازیابی بیشتری بوده است و درصد بازیابی عناصر نادر را تقریباً ۱۰/۲۱ افزایش داده است.

۵- بازیابی عناصر نادر به روش استخراج با حلال آلی، استریپینگ و ترسیب

با توجه به نتایج آنالیز محلول لیچینگ، این محلول دارای غلظت بالایی از یون‌هایی مانند آهن، فسفر، روی و آلومینیم است که هر یک از این یونها می‌توانند در مرحله استخراج با حلال آلی ایجاد مشکل نماید و همراه عناصر نادر بوسیله حلال آلی استخراج شوند به همین منظور ابتدا سعی شده است قبل از فرآیند استخراج با حلال آلی از طریق کنترل pH قسمت اعظم یونها به صورت هیدروکسید ترسیب گردد سپس بوسیله استخراج با حلال آلی عملیات تغلیظ عناصر نادر با مزاحمت کمتری انجام گیرد و در مرحله استریپینگ به یک محلول با خلوص نسبتاً بالایی از عناصر نادر بدست آید تا در مرحله ترسیب به یک رسوب از عناصر نادر با درصد خلوص نسبتاً بالا حاصل گردد.

۵-۱- استخراج با حلال آلی

برای انجام آزمایش‌های استخراج با حلال آلی از دپا و از آن-هپتان به عنوان رقیق کننده استفاده شده است. مطالعات نشان داده است که در استخراج با حلال آلی، غلظت استخراج کننده، نسبت حجم آلی به آبی و pH از پارامترهای مهم در امر استخراج با حلال آلی می‌باشند. بعد از مدل‌سازی و تعیین ارتباط بین هر یک از پارامترها بر روی بازیابی عناصر نادر، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی بر مبنای دست‌یابی به حداکثر بازیابی لیچینگ عناصر نادر انجام گرفت و نتایج شرایط بهینه‌سازی در شکل (۱۴) و نتایج اعتبار سنجی آن در جدول (۱۵) خلاصه شده است.



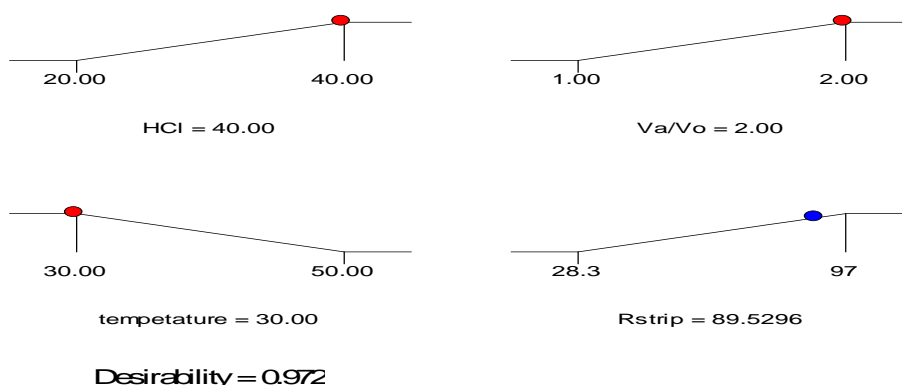
شکل (۱۴) نمودارهای تعیین هر پارامتر به منظور دستیابی به حداکثر بازیابی استخراج با حلال آلی

جدول (۱۵) مقایسه بازیابی پیشنهادی بوسیله نرم افزار و آزمایش اعتبارسنجی

درصد بازیابی	<i>pH</i>	پارامترهای طراحی			آزمایش
	تعادلی	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	
۹۷/۲۷	-	۳	۱	۴	شرایط پیشنهادی توسط نرم افزار
۹۱/۰۷	۱/۸	۲/۷	۱	۴	اعتبارسنجی مدل (شرایط انجام شده)

۵-۲- استریپینگ

برای انجام آزمایش‌های استریپینگ از اسید کلریدریک با غلظت‌های متفاوت استفاده شده است. در استریپینگ، غلظت اسید کلریدریک، نسبت حجم آلی به آبی و دما به عنوان پارامترهای مهم در نظر گرفته شدند. زمان متوسط ۱۰ دقیقه استریپینگ و دور همزنی ۶۰۰ دور در دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی به عنوان پارامترهای ثابت برای تمام آزمایش‌ها در نظر گرفته شده است. حجم فاز آبی (اسید کلریدریک با غلظت‌های متفاوت) به عنوان عامل استریپینگ در تمام آزمایش ثابت و به مقدار ۵ سی سی بوده است. بعد از مدل‌سازی و تعیین ارتباط بین هر یک از پارامترها بر روی بازیابی عناصر نادر، بهینه‌سازی انجام گرفت و نتایج بهینه‌سازی در شکل (۱۵) و اعتبارسنجی در جدول (۱۶) آمده است.



شکل (۱۵) نمودارهای تعیین هر پارامتر به منظور دستیابی به حداکثر بازیابی استریپینگ

جدول (۱۶) مقایسه درصد بازیابی پیشنهادی بوسیله نرم افزار و آزمایش اعتبار سنجی

درصد بازیابی	پارامترهای طراحی			آزمایش
	C	B	A	
۸۹/۵۲	۳۰	۲	۴۰	شرایط پیشنهادی توسط نرم افزار
۱۰۰	۳۵	۲	۴۰	اعتبارسنجی مدل (شرایط انجام شده)

۵-۳- ترسیب با اسید اگزالیک

برای انجام آزمایش‌های ترسیب از محلول فاز آبی بدست آمده از نمونه ۹ طراحی آزمایش استریپینگ فاز آلی تحت شرایط غلظت حجمی اسید کلریدریک ۴۰ درصد، نسبت حجمی فاز آبی به آلی ۲ و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد برای انجام آزمایش‌های ترسیب مورد استفاده قرار گرفت. برای ترسیب عناصر نادر از اسید اگزالیک استفاده شده است و تأثیر پارامترهای غلظت اسید اگزالیک، pH و دما در ترسیب عناصر نادر بوسیله طراحی آزمایش با نرم افزار $DX7$ مورد بررسی قرار گرفتند. برای انجام آزمایش‌های ترسیب برای تمام نمونه‌ها، ابتدا کنترل pH ، سپس کنترل دما انجام گرفت و بعد از کنترل دو پارامتر pH و دما، اسید اگزالیک برای ترسیب عناصر نادر به نمونه‌ها اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه برای انجام واکنش‌های ترسیب در دمای مورد نظر همزده شد تا واکنش‌های ترسیب اسید اگزالیک با عناصر نادر انجام گیرد و پس از اتمام زمان انجام آزمایش، محلول پس از رسیدن به دمای محیط (۳۰ درجه سانتی گراد) رسوب سفید رنگی در کف نمونه مورد آزمایش به دلیل کاهش حلالیت تشکیل و جدا گردید. نتایج در جدول (۱۷) خلاصه شده است.

جدول (۱۷) مقایسه بازیابی‌های پیشنهادی بوسیله نرم افزار و آزمایش اعتبار سنجی مستقیم با اسید اگزالیک

درصد بازیابی	پارامترهای طراحی			آزمایش
	C	B	A	
۵۱/۱۸	۷	۴۰	۴	شرایط پیشنهادی توسط نرم افزار
۵۳/۹۶	۸/۷۶	۴۰	۴	اعتبارسنجی مدل (شرایط انجام شده)
۷۶/۰۵	۸/۵	۴۰	۴	ترسیب مستقیم بر روی محلول مادر

نتایج عملی نشان داد بازیابی کلی در مراحل عملیات استخراج با حلال آلی از حاصلضرب تک تک مراحل استخراج با حلال آلی (۹۱/۰۷ درصد)، استریپینگ (۱۰۰ درصد) و ترسیب با اسید اگزالیک (۵۳/۹۶ درصد) بدست می‌آید و حدود ۴۹/۱۴ درصد است در صورتی که در بازیابی مستقیم عناصر نادر با اسید اگزالیک حدود ۷۶/۰۵ درصد بدست می‌آید که با مقایسه درصدهای بازیابی پیشنهاد می‌گردد به جای روش تغلیظ با حلال آلی، ترسیب مستقیم با اسید اگزالیک انجام گیرد. نتایج آنالیز محلول مادر و کیک بدست آمده از ترسیب با اسید اگزالیک به صورت مستقیم و بعد از مرحله استریپینگ به همراه محاسبات بازیابی هر مرحله در جدول (۱۸) آمده است.

جدول (۱۸) نتایج آنالیز و محاسبات ترسیب مستقیم بر روی محلول مادر و بعد از استریپینگ با اسید اگزالیک

ترسیب با اسید اگزالیک بعد از استریپینگ		ترسیب مستقیم با اسید اگزالیک		محلول مادر	رسوب	عیار	عناصر
محلول فیلتر شده	کیک	محلول فیلتر شده	کیک				
۰/۰۵	۰/۴۲	۰/۰۵	۱/۱۳	۰/۰۵	۷/۷۵	(ppm)	Sc
۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۵	۱/۹۹	۰/۰۵	۷/۲	(ppm)	Yb
۰/۰۵	۲/۵	۰/۰۶	۵۰	۰/۹۲	۶۹	(ppm)	Y
۰/۰۵	۱	۰/۰۵	۱	۰/۰۵	۱	(ppm)	Lu
۰/۰۰۵	۲/۲۷	۰/۰۷	۷/۹	۰/۹۹	۳۱/۴۹	(ppm)	Sm
۰/۰۸	۴۲	۰/۱۶	۲۴۰	۲/۹۱	۲۸۶/۸	(ppm)	Ce
۰/۰۵	۰/۹۷	۰/۰۵	۵/۴۷	۰/۰۵	۱۸/۶۴	(ppm)	Dy
۰/۰۵	۰/۳۵	۰/۰۵	۴/۵	۰/۰۶	۹	(ppm)	Er
۰/۰۵	۰/۲۴	۰/۰۵	۱/۰۲	۰/۰۵	۳/۶	(ppm)	Eu
۰/۰۵	۲/۲۶	۰/۰۵	۱۰/۲۸	۰/۲۰	۳۲/۰۲	(ppm)	Gd
۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۰۵	۱/۵۵	۰/۰۵	۴/۲۲	(ppm)	Ho
۰/۰۴	۳۳/۸۶	۰/۰۷	۱۲۱/۹۴	۱/۵۲	۱۰۳/۸۲	(ppm)	La
۰/۰۳	۱۸	۰/۰۶	۶۹/۵۵	۱/۱	۱۵۸/۲۴	(ppm)	Nd
۰/۰۵	۸/۰۲	۰/۰۵	۲۶/۹۷	۰/۰۵	۵۰/۸۵	(ppm)	Pr

ترسیب با اسید اگزالیک بعد از استریپینگ		ترسیب مستقیم با اسید اگزالیک		محلول مادر	رسوب	عیار	عناصر
محلول فیلتر شده	کیک	محلول فیلتر شده	کیک				
۰/۶۵	۱۱۲/۱۲	۰/۸۷	۵۴۳/۳۰	۸/۰۵	۷۸۳/۶۳	(ppm)	مجموع
-	۰/۳	-	۰/۱	-	۲	گرم	وزن
۴۴	-	۲۰	-	۲۰	-	سی سی	حجم محلول
۰/۰۲۹	۰/۰۳۴	-	-	-	-	-	وزن عناصر نادر (میلی گرم)
۵۳/۹۶		۷۶/۰۵		-	-	-	بازیابی (درصد)

۶- ترسیب عناصر نادر از محلول کلریدی و سولفات‌هاه طریق کنترل pH

۶-۱- بررسی نتایج عملیات ترسیب عناصر نادر از محیط کلریدی از طریق کنترل pH با آمونیاک

عملیات لیچینگ بر روی ۳۰۰ گرم از نمونه اولیه بوسیله اسید کلریدریک تحت شرایط بهینه اسید کلریدریک با غلظت حجمی ۶۰ درصد، دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، درصد جامد پالپ ۱۵ درصد و زمان ۲ ساعت انجام گرفت و پس از فیلتراسیون ۱۱۲ گرم پسماند جامد با عیار ۸۴۹ پی‌پی‌ام و ۱۵۸۰ گرم محلول لیچینگ با عیار ۱۳۰/۲۷ پی‌پی‌ام با بازیابی عناصر نادر ۷۰ درصد بدست آمد. بر روی ۵۰ گرم از پسماند جامد بدست آمده از لیچ با اسید کلریدریک مجدداً عملیات هضم با ۷۵ گرم اسید سولفوریک غلیظ (۹۸ درصد) تحت شرایط دما ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انجام گرفت و بعد از انجام عملیات هضم محصول بدست آمده با ۱۰۰ سی سی آب مخلوط و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه عملیات رقیق سازی و انحلال مواد محلول با آب انجام گرفت و پس از فیلتراسیون ۲۲۵ سی سی محلول باردار با عیار ۴۵۸ پی‌پی‌ام و ۴۰ گرم پسماند جامد به عنوان باطله با عیار ۱۸۸ پی‌پی‌ام با بازیابی عناصر نادر ۹۳ درصد بدست آمد. بر روی ۵۰۰ سی سی از محلول لیچ با اسید کلریدریک عملیات کنترل pH با آمونیاک انجام گرفت و در گام نخست با افزودن آمونیاک pH به ۴/۵ افزایش یافت و سپس برای رسوب آهن ۲ ظرفیتی از پراکسید هیدروژن استفاده گردید و با افزودن پراکسید pH محلول به عدد ۲ کاهش یافت و مجدداً برای افزایش pH از آمونیاک استفاده شد. با افزودن آمونیاک و افزایش pH تا ۴/۵ قسمت اعظم آهن سه ظرفیتی به صورت رسوب هیدروکسیدهای آهن درآمد. برای کنترل pH محلول و حذف آهن دو ظرفیتی روی ۴/۵ در مجموع مقدار ۳۱۰ گرم آمونیاک و مقدار ۹۵ سی سی پراکسید هیدروژن استفاده شده است و بعد از ۳۰ دقیقه همزنی و تشکیل رسوب عملیات فیلتراسیون انجام گرفت به طوری که بعد از عملیات فیلتراسیون ۹۰۰ سی سی محلول با عیار ۹۰/۴ پی‌پی‌ام بدست آمده است. بعد از حذف آهن به صورت یک رسوب هیدروکسیدی، بر روی ۸۰۰ سی سی از محلول بدست آمده با عیار ۹۰/۴ پی‌پی‌ام از مرحله فوق عملیات ترسیب با اسید اگزالیک انجام گرفت با افزودن ۱۰ گرم اسید اگزالیک pH محلول

کاهش یافت و برای کنترل pH در این مرحله نیز از محلول آمونیاک استفاده می شود عملیات ترسیب عناصر موجود در محلول بوسیله اسید اگزالیک در pH ۱/۵ به مدت ۴۰ دقیقه انجام گرفت و پس از فیلتراسیون ۱۲ گرم رسوب با عیار ۱۸۷/۴۶ پی پی ام و ۹۳۰ سی سی محلول با عیار ۸/۵ پی پی ام با بازیابی نسبی عناصر نادر ۸۹/۰۶ درصد بدست آمد و برای افزایش عیار عناصر نادر موجود در رسوب بدست آمده از روش کلسیناسیون استفاده شده است به همین منظور مواد جامد بدست آمده در کوره تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفت و بعد از کلسیناسیون با متصاعد شدن گاز دی اکسید کربن از نمونه جامد اولیه در نهایت نمونه ای جامد به وزن ۳/۷ گرم با عیار عناصر نادر ۶۰۸ پی پی ام به عنوان یک محصول نهایی با نسبت پرعیارسازی ۳/۲۴ بدست آمد.

۲-۶- بررسی ترسیب عناصر نادر از یک محیط سولفات با pH کنترل با آمونیاک

به ۱۶۰ سی سی از محلول هضم اسیدی با اسید سولفوریک (عیار ۴۵۸ پی پی ام)، ۱۷ سی سی آمونیاک و ۴ گرم پراکسید هیدروژن اضافه شد تا در pH حدود ۴/۳ رسوب تشکیل گردد و با فیلتراسیون رسوب تشکیل جدا گردد. بعد از فیلتراسیون حدود ۴۱/۴۵ درصد از عناصر نادر موجود در محلول اولیه به صورت محلول باقی می ماند و حدود ۵۸/۵۵ درصد از عناصر نادر به همراه هیدروکسیدهای آهن به هنگام کنترل pH با آمونیاک رسوب می کند بعد از فیلتراسیون به ۲۰۰ سی سی محلول بدست آمده با عیار ۱۴۱/۳ پی پی ام ۱۰ گرم اسید اگزالیک اضافه گردید و در pH حدود ۱/۹۹ رسوب تشکیل گردید و بعد از فیلتراسیون ۲۴۳ سی سی محلول با عیار ۳/۸ پی پی ام و ۰/۱ گرم نمونه جامد با عیار ۱۵۱۸۶۵ پی پی ام با درصد بازیابی عناصر نادر ۹۶/۷۳ درصد بعد از کلسیناسیون بوسیله کوره تحت شرایط ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت بدست آمد که به عنوان یک محصول نهایی به عنوان کنسانتره مشخصات آن در جدول (۱۹) آمده است. به موازات بالا از محلول لیچینگ با اسید کلریدریک نیز برای بررسی رسوب عناصر نادر در یک محیط سولفات با اسید اگزالیک نیز مورد بررسی قرار گرفت و یک لیتر از محلول لیچینگ با اسید کلریدریک (عیار ۱۳۰/۷ پی پی ام) بوسیله ۲۱۵ گرم هیدروکسید سدیم در pH حدود ۷/۸ عملیات ترسیب انجام گرفت و بعد از فیلتراسیون ۹۱۰ سی سی محلول (عیار ۸/۵ پی پی ام) برجای ماند و برای انحلال رسوب بدست آمده از ۲۵۳ گرم اسید سولفوریک استفاده شده است و در pH حدود ۰/۲ رسوب بدست آمده از مرحله فوق به طور کامل حل گردید و به ۶۵۰ سی سی از این محلول با عیار ۲۱/۳ پی پی ام ۴۰۳ سی سی محلول آمونیاک و ۳۷ گرم پراکسید هیدروژن اضافه شد و در pH حدود ۴/۵ رسوب تشکیل و با فیلتراسیون رسوب جدا شده و به ۷۰۰ سی سی محلول بدست آمده با عیار ۵/۴ گرم، ۷۰ گرم اسید اگزالیک اضافه کرده و در pH برابر با ۲ رسوب تشکیل شده فیلتراسیون گردید به طوری که بعد از فیلتراسیون ۷۸۰ سی سی محلول با عیار ۳/۸ پی پی ام و ۱۹/۵ گرم جامد با عیار ۱۱۹ پی پی ام و بازیابی ۲۱/۵۸ درصد بعد از کلسیناسیون در کوره تحت شرایط دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و زمان یک ساعت

بدست آمد. اما نتایج قابل قبولی از نظر عیار به دلیل رقت بالای محلول و پایین بودن عیار عناصر نادر از محلول لیچینگ اسید کلریدریک در محیط کلریدی و سولفات هیدروکلریک بدست نیامد.

جدول (۱۹) عیار عناصر موجود در محصول نهایی

عیار پی پی ام	عناصر	عیار پی پی ام	عناصر	عیار پی پی ام	عناصر
۳۰۴	Cr	۶۵۴۴	Zn	۶۰	Sc
۷۹۲	Co	۲۱۲	V	۸۸۰	Yb
۲۴	Cd	۵۶	Th	۱۳۲۰۰	Y
۲۰۰۰۰۰	Ca	۴۲۴	Te	۱۲۸	Lu
۱۳۶۴	As	۸۳۶	Sr	۵۱۰۰	Sm
۳۵۰۰۰	Al	۹۴۰۰	S	۵۹۵۰۰	Ce
		۲۷۲	pb	۱۹۶۴	Dy
		۳۰۰	P	۱۱۳۶	Er
		۷۵۲	Ni	۳۰۸	Eu
		۹۶	Mo	۲۴۰۸	Gd
		۲۷۰۰	Mg	۳۴۸	Ho
		۱۵۰۰	K	۳۴۶۰۰	La
		۳۰۷۰۰	Fe	۲۴۰۳۳	Nd
		۳۲۸	Cu	۸۲۰۰	Pr
				۱۵۱۸۶۵	مجموع

۷- عملیات هضم مستقیم بر روی نمونه اولیه

بر روی ۲۰۰ گرم از نمونه اولیه آزمایش هضم مستقیم با ۳۰۰ گرم اسید سولفوریک غلیظ در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد طی مدت ۲ ساعت انجام گرفت و بعد از هضم با ۳۰۰ سی سی آب ابتدا مخلوط و به مدت نیم ساعت جهت انحلال مواد محلول با همزن مغناطیسی همزده شد و سپس فیلتراسیون گردید. نمونه جامد بدست آمده از مراحل قبل مجدداً با ۳۰۰ سی سی آب طی مدت نیم ساعت تحت عملیات شستشو و سپس فیلتراسیون قرار گرفت. بعد از عملیات هضم ۶۴۰ سی سی محلول با pH حدود ۰/۵۵ برای آزمایش ترسیب بدست آمد. به محلول بدست آمده ابتدا ۹۲/۲ گرم هیدروکسید سدیم اضافه شد تا pH به ۲/۰۶ برسد و مقداری از یون فریک موجود در محلول به صورت هیدروکسید فریک رسوب داده شود (مقدار رسوب بدست آمده در این pH ناچیز بوده است) و بعد از فیلتراسیون، ابتدا به محلول ۷۰ سی سی پراکسید هیدروژن اضافه شد و برای افزایش pH آن تا ۳ از ۱۲۰ سی سی آمونیاک استفاده شد. محلول در این مرحله به دو قسمت تقسیم شد و روی ۲۴۰ سی سی از این محلول در pH برابر با ۳ عملیات ترسیب با

۱۲۰ گرم اسید اگزالیک انجام گرفت با افزودن این مقدار اسید اگزالیک کاهش pH صورت گرفت که مجدداً ۱۰۰ سی سی آمونیاک اضافه شد تا pH به ۱/۷ رسید و در این pH مقداری رسوب بدست آمد و در کوره در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد طی مدت یک ساعت کاملاً کسینه شد و مقدار رسوب باقی مانده در حد صفر بوده است و در عمل رسوبی برای آنالیز برجای نمانده بود. روی ۴۰۰ سی سی از محلول قسمت دوم که pH در حد ۴/۱ بوده است ۲۵ گرم اسید اگزالیک اضافه گردید و در pH حدود ۱/۸ عملیات ترسیب با اسید اگزالیک انجام گرفت و بعد از فیلتراسیون رسوب بدست آمده در کوره تحت شرایط دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت تحت کلسیناسیون قرار گرفت و در نهایت ۴/۸۸ گرم از این نمونه با عیار ۱۴۶ پی پی ام به عنوان محصول نهایی بدست آمد که نشان می‌دهد هضم مستقیم بر روی نمونه اولیه منجر به جواب قابل قبولی از عیار نمی‌شود.

۸- نتیجه گیری

نمونه اخذ شده از سد باطله کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو حاوی عناصر نادر است و برای پرعیار سازی و انتخاب روش مناسب برای بازیابی عنصر نادر ابتدا نیاز به شناسایی نمونه مورد مطالعه می‌باشد که نتایج این مطالعات در ادامه به صورت زیر خلاصه شده است:

نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که نمونه‌های گرفته شده از سد باطله معدن چادرملو از کانی‌های اصلی مانند هماتیت، کوارتز، فلوروآپاتیت، کلسیت، گوتیت و دولومیت تشکیل شده است. نتایج XRF نیز نشان داده است که حدود ۸۴/۷۵ درصد وزنی از کل نمونه را به ترتیب اکسیدهای آهن (کانیهای هماتیت و گوتیت) با ۴۱/۵۲ درصد وزنی، اکسیدهای کلسیم و منیزیم (کانیهای کلسیت و دولومیت) با ۱۷/۷۴ درصد وزنی و کوارتز با ۲۰/۲ درصد وزنی و اکسیدهای آلومینیم با ۵/۲۹ درصد وزنی تشکیل داده است. میانگین عیار آهن در نمونه حدود ۲۸/۵۱ درصد می‌باشد و عیار آهن با کاهش دانه‌بندی از ۱۱۰ میکرون تا زیر ۴۵ میکرون به ترتیب از ۱۹/۲۴ تا ۳۰/۳۱ درصد افزایش می‌یابد. نتایج مطالعات SEM نشان داده است که کانی‌های موناژیت، زنونیم و آپاتیت موجود در این نمونه حاوی عناصر نادر هستند. کانی موناژیت در حد چند میکرونی بیشتر به صورت پراکنده در کانی آپاتیت مشاهده می‌شود. اما درگیری موناژیت با اکسیدهای آهن نیز در قسمت‌های زیادی از نمونه‌ها قابل مشاهده است. همچنین در برخی مناطق، موناژیت به صورت درگیر با کانی‌های کربناته مانند کلسیت و دولومیت نیز مشاهده می‌شود. در قسمت‌های کمی از نمونه موناژیت با کانی روتیل درگیر است و در بخش ۳۸- میکرون در بعضی از قسمت‌های نمونه، کانی آزاد موناژیت مشاهده می‌گردد. اکسیدهای آهن در بعضی قسمت‌ها با کانی‌های سیلیکاته و کربناته مانند کوارتز و آلبیت و دولومیت درگیر هستند. نتایج آنالیز ICP نشان داد که از عناصر سبک عناصر سریم، لانتانیم و نئودیمیم دارای بیشترین عیار بوده و به ترتیب حدود ۵۳/۷۸ ، ۱۹/۹۹ و ۱۶/۴۴ درصد وزنی از کل عناصر نادر سبک را تشکیل می‌دهند. از عناصر سنگین عناصر ایتیریم، گادولینیم و دیسپروسیم دارای بیشترین عیار بوده و به ترتیب حدود ۶۳/۷۱ ، ۱۲/۸۸ و ۱۱/۳۷ درصد وزنی از کل عناصر نادر سنگین را تشکیل می‌دهند.

مجموع عیار میانگین عناصر نادر سبک و سنگین موجود به ترتیب حدود ۹۰۴/۱۲ و ۱۶۴/۴۵ پی پی ام می‌باشد و مجموع عیار میانگین کل عناصر نادر در این نمونه حدود ۱۰۶۸/۵۷ پی پی ام است که از این مقدار ۸۴/۶۱ درصد وزنی آن را عناصر نادر سبک و ۱۵/۳۹ درصد وزنی آن را عناصر نادر سنگین تشکیل می‌دهد. نتایج تجزیه سرنندی نیز نشان داده است که d_{80} نمونه مورد مطالعه بدون خردایش تنها با آماده سازی اولیه برابر ۴۶/۳۵ میکرون است. با توجه به درصد بالای آهن در نمونه مورد آزمایش روش جدایش مغناطیسی شدت بالا برای حذف آهن و پرعیارسازی عناصر نادر انجام گرفت که به دلیل درگیری کانی‌های عناصر نادر با اکسیدهای آهن محصول مغناطیسی جدا شده حاوی ۸۰۲ پی پی ام عناصر نادر بوده است که نشان می‌دهد روش جدایش مغناطیسی در زمینه پرعیارسازی از عملکرد خوبی برخوردار نبوده است و در نهایت از روش لیچینگ اسیدی مستقیم با اسیدهای نیتریک و کلریدریک برای بازیابی عناصر نادر استفاده شده است. از اسید نیتریک برای انحلال کانی‌های آپاتیت و مونازیت به منظور بازیابی عناصر نادر استفاده شده است. اما نتایج لیچینگ اسیدی نشان داده است که تا حدود ۴۳ درصد از عناصر نادر به وسیله اسید نیتریک به صورت محلول در آمده است و به نظر می‌رسد که این عناصر نادر حل شده در اثر انحلال کانی آپاتیت باشد. از آنجایی که کانی مونازیت یک کانی مقاوم است، به نظر می‌رسد که به راحتی به وسیله اسید نیتریک قابل انحلال نباشد و یکی از دلایل اصلی پایین بودن درصد بازیابی عناصر نادر در لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک است. به همین دلیل لیچینگ قلیایی به وسیله هیدروکسید سدیم به عنوان یک روش پیش فرآوری قبل از لیچینگ اسیدی مورد بررسی قرار گرفت تا قابلیت انحلال کانی مونازیت (بعد از لیچینگ قلیایی) به وسیله اسید نیتریک افزایش یابد. نتایج بررسی و مقایسه لیچینگ اسیدی قبل و بعد از لیچینگ قلیایی نشان داد که اگر بر روی نمونه اولیه لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک در شرایط بهینه انجام گیرد بازیابی لیچینگ عناصر نادر به طور میانگین حدود ۴۲/۷۸ درصد به دست می‌آید اما اگر همین عملیات لیچینگ اسیدی با اسید نیتریک (تحت همان شرایط بهینه) بعد از لیچینگ قلیایی انجام گیرد بازیابی لیچینگ قلیایی به حدود ۶۷/۶۸ درصد می‌رسد به عبارتی با انجام لیچینگ قلیایی قبل از لیچینگ با اسید نیتریک بازیابی عناصر نادر حدود ۲۴/۹ درصد افزایش می‌یابد. اما اگر بر روی کیک لیچینگ قلیایی عملیات لیچینگ با اسید کلریدریک انجام گیرد نتایج بازیابی عناصر نادر به حدود ۷۷/۸۹ درصد می‌رسد که نسبت به اسید نیتریک تقریباً ۱۰/۲۱ درصد افزایش بازیابی داشته است. تحت همان شرایط نیز اگر بر روی خوراک اولیه لیچینگ با اسید کلریدریک انجام گیرد بازیابی لیچینگ با اسید کلریدریک به ۷۲/۵۱ درصد می‌رسد به دلیل اختلاف کم درصد بازیابی لیچینگ با اسید کلریدریک بر روی نمونه اولیه و کیک قلیایی (۵/۳۸ درصد)، عملیات لیچ با اسید کلریدریک بر روی نمونه اولیه در ادامه کار پیشنهاد شده است که می‌تواند باعث حذف روش پرهزینه لیچینگ قلیایی از فلووشیت مدار فرآوری گردد.

در عملیات استخراج با حلال آلی، دپا به عنوان استخراج کننده و ان-هپتان به عنوان رقیق کننده به منظور تغلیظ عناصر نادر مورد استفاده قرار گرفت و بعد از استریپینگ با اسید کلریدریک، عناصر نادر موجود

در محلول با اسید اگزالیک ترسیب داده شد. از طراحی آزمایش برای بدست آوردن شرایط بهینه هر مرحله استفاده شده است و نتایج شرایط بهینه پیشنهادی هر مرحله مجدداً برای اعتبار سنجی تکرار گردید. درصد بازیابی عناصر نادر در عملیات استخراج با حلال آلی تحت شرایط بهینه غلظت حلال آلی ۴ درصد، نسبت حجم فاز آبی به آلی برابر با یک و در pH ۲/۷ حدود ۹۱/۰۷ درصد بدست آمد. درصد بازیابی استریپینگ عناصر نادر در شرایط بهینه غلظت اسید کلریدریک ۴۰ درصد، نسبت حجم آبی به آلی ۲ و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد حدود ۱۰۰ درصد بدست آمد و در نهایت درصد بازیابی ترسیب عناصر نادر با اسید اگزالیک تحت شرایط غلظت اسید اگزالیک ۴ گرم بر لیتر، دما ۴۰ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۸/۷۶ حدود ۵۳/۹۶ درصد بدست آمد. بازیابی کلی ترسیب در مراحل عملیات استخراج با حلال آلی (۹۱/۰۷ درصد)، استریپینگ (۱۰۰ درصد) و ترسیب با اسید اگزالیک (۵۳/۹۶ درصد) که از حاصلضرب تک تک مراحل فوق حدود ۴۹/۱۴ درصد بدست آمد. برای مقایسه ترسیب مستقیم عناصر نادر موجود در محلول مادر با اسید اگزالیک تحت شرایط بهینه فوق نیز مورد بررسی قرار گرفت و در مرحله ترسیب ۰/۱ گرم جامد با عیار عناصر نادر ۵۴۳/۳ پی پی ام بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که در این روش حدود ۷۶/۰۵ درصد از عناصر نادر موجود در محلول مادر بوسیله اسید اگزالیک تحت شرایط بهینه فوق به طور مستقیم قابل بازیابی است. در مرحله کنترل pH با هیدروکسید سدیم (۳/۴۵) درصد بازیابی عناصر نادر حدود ۷۰/۱۸ درصد است در این مرحله محصولی با عیار ۷۸۳/۶۳ پی پی ام به دست آمد و ۲۹/۸۲ درصد از عناصر نادر باقی مانده به روش ترسیب مستقیم با اسید اگزالیک حدود ۷۶/۰۵ درصد از عناصر نادر باقی مانده در محلول بازیابی می‌گردد و از مخلوط دو رسوب در گام نخست یک محصول نهایی با عیار ۷۷۲ پی پی ام بدست می‌آید. فرآیند استحصال عناصر نادر به روش لیچینگ با اسید کلریدریک و ترسیب (شامل مراحل کنترل pH و اسید اگزالیک) در مجموع دارای بازیابی کلی ۶۲/۲۱ درصد و با یک محصولی با عیار ۷۷۲ پی پی ام است. نسبت غنی سازی در فرآیند ترسیب حدود ۲۹/۷ است و عیار عناصر نادر موجود در محلول مورد آزمایش از ۲۵/۹۶ پی پی ام به محصولی با عیار ۷۷۲ پی پی ام افزایش یافت.

روش دیگر نیز برای افزایش عیار عناصر نادر مورد بررسی قرار می‌گیرد که ابتدا با افزودن هیدروکسید سدیم و افزایش pH تا حدود ۷/۸ یونهای عناصر نادر محلول به همراه دیگر یونهای محلول مانند آهن و آلومینیم به صورت رسوب در آمده و با فیلتراسیون جدا می‌گردد. رسوب بدست آمده مجدد بوسیله اسید سولفوریک به صورت محلول در می‌آید و با افزایش آمونیاک pH محلول تا ۴/۵ افزایش می‌یابد و در این pH یونهای محلول مانند فریک به صورت هیدروکسید آهن رسوب می‌کند و پس از فیلتراسیون و جدایش رسوب، به محلول باقی مانده حاوی عناصر نادر اسید اگزالیک اضافه می‌گردد و عناصر نادر موجود در محلول به صورت نمک اگزالات عناصر نادر رسوب داده می‌شود. در این فرآیند نیز محصولی با عیار ۱۱۹ پی پی ام با درصد بازیابی ۲۱/۵۸ درصد بدست آمد که نسبت سایر روش دارای عملکرد بهتری نبوده است. بر روی محلول هضم اسیدی با اسید سولفوریک از محلول آمونیاک و برای افزایش pH و پراکسید هیدروژن به

عنوان اکسیدکننده یون فرو به فریک استفاده شده است و در pH حدود ۴/۳ رسوب هیدروکسیدهای آهن تشکیل می‌گردد. از فیلتراسیون برای جدایش رسوب تشکیل شده استفاده شده است به طوری که بعد از فیلتراسیون، برای ترسیب عناصر نادر موجود در محلول از اسید اگزالیک استفاده گردید و در pH حدود ۱/۹۹ به مدت نیم ساعت رسوب تشکیل شده از طریق فیلتراسیون جدا گردید و بعد از فیلتراسیون نمونه‌ای جامد به عنوان محصول پرعیار به عنوان کنسانتره با عیار ۱۵۱۸۶۵ پی پی ام بعد از کلسیناسیون بوسیله کوره تحت شرایط ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت بدست آمد. نتایج مطالعات نشان داد که در لیچ با اسید کلریدریک به دلیل قابلیت لیچینگ زیاد یونها بوسیله اسید کلریدریک و رقت بالای محلول لیچ نسبت به روش هضم اسیدی با اسید سولفوریک عملیات ترسیب با مشکلات زیادی همراه است و در مرحله کنترل pH بوسیله آمونیاک نیز باعث افزایش رقت زیاد محلول می‌شود. عملیات هضم مستقیم بر روی نمونه اولیه با اسید سولفوریک انجام گرفت و در نهایت یک محصول با عیار ۱۴۶ پی پی ام بدست آمد که نتیجه قابل قبولی از نظر عیار بدست نیامده است. لیچینگ به روش هضم اسیدی با اسید سولفوریک، کنترل pH با آمونیاک و ترسیب با اسید اگزالیک بر روی باطله لیچینگ اسید کلریدریک با توجه به محصول با عیار بالاتر نسبت به روش لیچ با اسید کلریدریک به عنوان روش نهایی فرآیند پرعیارسازی عناصر نادر پیشنهاد می‌گردد.

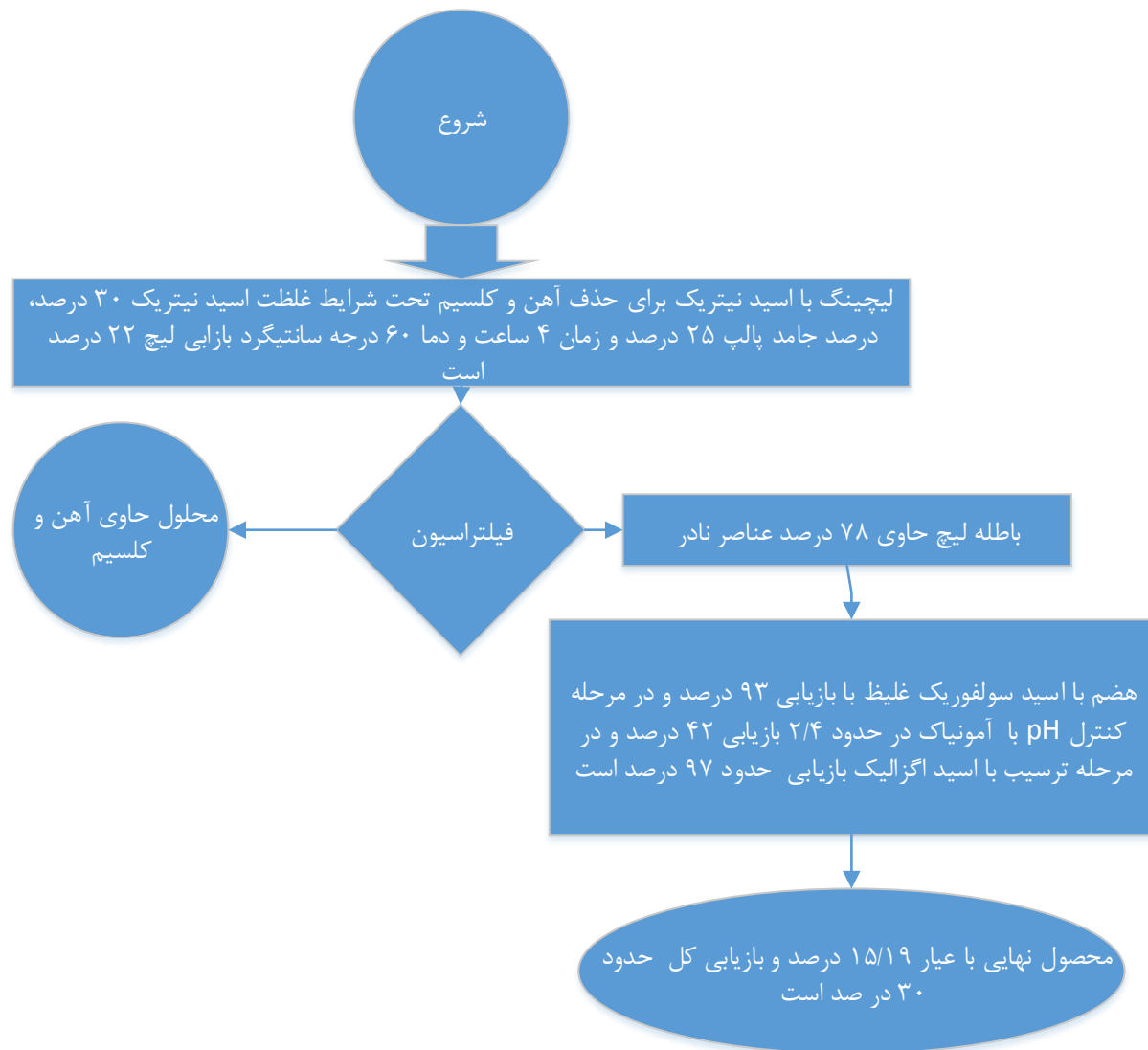
۹-فلوشیت پیشنهادی

با توجه به نتایج بدست آمده از این آزمایشات فلوشیت نهایی فرآوری برای عناصر نادر به صورت نمودار (۱۶) پیشنهاد می‌گردد با توجه به فلوشیت ابتدا برای حذف آهن، کلسیم و دیگر یونهای محلول موجود در نمونه خوراک، لیچینگ با اسید نیتریک رقیق با غلظت ۱۰ تا ۲۰ درصد با درصد جامد پالپ ۲۵ درصد انجام می‌گیرد در این مرحله اگر غلظت اسید نیتریک ۳۰ درصد باشد حداکثر حدود ۲۲ درصد از عناصر نادر همراه دیگر یونها به صورت محلول در می‌آید و ۷۸ درصد از عناصر نادر اولیه در باطله لیچ برجای می‌ماند. سپس بر روی باطله لیچ عملیات هضم با اسید سولفوریک انجام می‌گیرد درصد بازیابی لیچ عناصر نادر به روش هضم اسیدی با اسید سولفوریک حدود ۹۳ درصد است و بازیابی نسبی ترسیب به روش کنترل pH با آمونیاک حدود ۴۱/۴۵ درصد است و درصد بازیابی نسبی ترسیب با اسید اگزالیک حدود ۹۶/۷۳ درصد است. بازیابی کلی فرآیند حدود ۲۹ درصد است. برای لیچینگ یک تن ماده معدنی با اسید نیتریک با غلظت میانگین ۱۵ درصد ۲/۵۵ مترمکعب آب و ۴۵۰ لیتر اسید نیتریک با قیمت لیتری ۲۰۰ هزار تومان بر لیتر نیاز است و بعد از لیچینگ ۳۵ تا ۴۵ درصد از مواد اولیه به صورت جامد برجای می‌ماند که با احتساب میانگین جامد برجای مانده ۴۰ درصد هر ۲/۵ تن از مواد اولیه یک تن جامد برای هضم اسید باقی می‌ماند و برای هضم اسیدی یک تن کیک لیچینگ اسید نیتریک بوسیله اسید سولفوریک غلیظ ۱۵۰۰ کیلوگرم اسید سولفوریک با قیمت ۱۴۰ هزار تومان بر لیتر، ۴۷۶ لیتر آمونیاک با قیمت ۱۲۰ هزار تومان بر لیتر،

۱۱۲ کیلوگرم پراکسید هیدروژن با قیمت ۱۵۰ هزار تومان بر لیتر و ۲۸۰ کیلوگرم اسید اگزالیک با قیمت ۱۸۰ هزار تومان بر لیتر مورد نیاز است و در نهایت از این یک تن خوراک ورودی حدود ۲/۸ کیلوگرم کنسانتره عناصر نادر با عیار ۱۵/۱۹ درصد با بازیابی کلی حدود ۲۹ درصد بدست می‌آید و مشخصات محصول در جدول (۲۰) آمده است. مطالعات فنی - اقتصادی نیز انجام شد و با فرض ایجاد کارخانه با ظرفیت ورودی ۱۰۰۰ تن در روز، قیمت فروش ۳ میلیون تومان به ازای هر کیلوگرم کنسانتره حاوی حدود ۱۵ درصد عناصر نادر و در نظر گرفتن مدت ۲۰ سال برای عمر این پروژه و نرخ تورم ۲۰ درصد، ارزش خالص فعلی پروژه حدود ۲۸۳- میلیارد تومان به دست آمد که نشان دهنده غیر اقتصادی بودن پروژه می‌باشد.

جدول (۲۰) عیار عناصر موجود در محصول نهایی

عناصر	عیار پی پی ام	عناصر	عیار پی پی ام	عناصر	عیار پی پی ام
<i>Sc</i>	۶۰	<i>Zn</i>	۶۵۴۴	<i>Cr</i>	۳۰۴
<i>Yb</i>	۸۸۰	<i>V</i>	۲۱۲	<i>Co</i>	۷۹۲
<i>Y</i>	۱۳۲۰۰	<i>Th</i>	۵۶	<i>Cd</i>	۲۴
<i>Lu</i>	۱۲۸	<i>Te</i>	۴۲۴	<i>Ca</i>	۲۰۰۰۰۰
<i>Sm</i>	۵۱۰۰	<i>Sr</i>	۸۳۶	<i>As</i>	۱۳۶۴
<i>Ce</i>	۵۹۵۰۰	<i>S</i>	۹۴۰۰	<i>Al</i>	۳۵۰۰۰
<i>Dy</i>	۱۹۶۴	<i>pb</i>	۲۷۲		
<i>Er</i>	۱۱۳۶	<i>P</i>	۳۰۰		
<i>Eu</i>	۳۰۸	<i>Ni</i>	۷۵۲		
<i>Gd</i>	۲۴۰۸	<i>Mo</i>	۹۶		
<i>Ho</i>	۳۴۸	<i>Mg</i>	۲۷۰۰		
<i>La</i>	۳۴۶۰۰	<i>K</i>	۱۵۰۰		
<i>Nd</i>	۲۴۰۳۳	<i>Fe</i>	۳۰۷۰۰		
<i>Pr</i>	۸۲۰۰	<i>Cu</i>	۳۲۸		
مجموع	۱۵۱۸۶۵				



شکل (۱۶) فلوشیت پیشنهادی برای فرآوری عناصر نادر

منابع

- [1]-Haxel G.B., Hedrick J.B., Orris J.J., (2002), "Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology", USGS Facts Sheet, 1.
- [2]-Jorjani E., Bagherieh A.H., Rezai B., (2007), "Determination of rare earth elements in products of Chadormalu Iron ore beneficiation plant (Iran) from beneficiation point of view", *Iranian J. Chem.Chem. Eng. Int. Engl. Ed.*, Jahad Daneshgahi 26 (4), pp. 11.
- [3]Jia Q., Tong Sh., (2009), "Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid", *Separation and Purification Technology*64, pp.345-350.
- [4]-Kanazawa Y., Kamitani M., (2006), "Rare earth minerals and resources in the world", *J. Alloys and Compounds* 408-412, pp. 1339-134.
- [5]-Gupta C.K., Krishnamurthy N., (2005) "Extractive Metallurgy of Rare Earths" CRC press", Boca Raton London New York Washington DC, pp. 159.
- [6]-Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F., (2014), "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions", *Minerals Engineering*, 56, 10-28.
- [7]-Jorjani E., Bagherieh A.H., Chehreh Ch. S.,(2011), "Rare earth elements leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions", *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2), pp. 557-562
- [8]-Hongfei L., Fuqiang G.,(2006), "A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350", *Journal of Alloys and Compounds* ,pp.995-998.
- [9]-Gupta, C., Krishnamurthy, N,(2005), *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press Inc., pp. 1-504.
- [10]-Kumari A., Panda R., Kumar M., J. Kumar R Young L. J., (2015). *Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review* *Minerals Engineering* 79 102-115.
- [11]-Ritcey G.M., Ashbrook A.W., (1979), "Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy", Part-II. Elsevier, Amsterdam, pp. 386- 420.
- [12]-Abdulkerim Y., Abdullah O., Ismail G., (2003), "Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite", *Hydrometallurgy* 68, pp.195-202.
- [13]-Das, S., Behera, S.S., Murmu, B.M., Mohapatra, R.K., Mandal, D., Samantray, R., Parhi, P.K., Senanayake, G., (2018). *Extraction of scandium (III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: a comparative study. Separ. Purif. Technol.* 202, 248-258.
- [14]-Lopez, J., Reig, M., Gibert, O., Cortina, J.L., (2019). *Integration of nanofiltration membranes in recovery options of rare earth elements from acidic mine waters. J. Clean. Prod.* 210, 1249-1260.
- [15]-Li, F., Wang, Y., Su, X., Sun, X., (2019). *Towards zero-consumption of acid and alkali recycling rare earths from scraps: a precipitation-stripping-saponification extraction strategy using CYANEX®572. J. Clean. Prod.* 228, 692-702.
- [16]-Jyothi R. K., Thenepalli T., Ahn J. W., Parhi P. K., Chung K. W., Lee J.-Y.,(2020). *Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste, Journal of Cleaner Production.* 267, 122048.

[۱۷]-سمیعی بیرق، عبدالله، مشکینی، محمد، "عناصر نادر خاکی"، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی امیر کبیر، ۱۳۹۴.