

بررسی فرایندهای فیزیکو شیمیایی در تولید میش متال (سریم، لانتانیوم و نئودیم) از باطله کارخانه فراوری سنگ آهن چغارت با تأکید بر حذف ناخالصی آهن

عبدالله سمیعی بیرق*، محمد مشکینی

پژوهشکده فراوری مواد معدنی جهاد دانشگاهی، تهران، ایران

چکیده: باطله‌های حاصل از کارخانه فراوری سنگ آهن چغارت یزد حاوی مقادیر قابل توجهی از عناصر نادر خاکی است. این عناصر در کانی آپاتیت به صورت جانشینی وجود دارند. در این تحقیق تولید میش متال (فلزات سریم، لانتانیوم و نئودیم) از باطله‌های کارخانه فراوری آهن چغارت- یزد مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس آنالیز شیمیایی، مجموع غلظت سه عنصر La ، Nd و Ce در حدود $1116 ppm$ به دست آمد. آزمایش‌های پیش‌فراوری مانند پیرومتالورژی، مغناطیسی، ثقلی و فلوتاسیون مکانیکی و ستونی بر روی نمونه اولیه انجام شد. کنسانتره حاصل از آزمایش با میز نرمة و فلوتاسیون ستونی باطله میز با راندمان مناسبی از لحاظ عیار ($2678 ppm$) و بازیابی (73%) برای تولید کنسانتره عناصر نادر خاکی انتخاب شدند. با روش پخت اسیدسولفوریکی کنسانتره حاصل از مراحل پیش‌فراوری و فروشویی آن با آب، عناصر نادر خاکی وارد فاز محلول شدند. آهن مزاحم اولیه موجود در محلول ابتدا با روش ترسیب هیدروکسیدی با 86% درصد حذف از $2277 ppm$ به $367 ppm$ رسید و بقیه آهن توسط روش استخراج حلالی از محلول با موفقیت حذف شد. در نهایت عناصر نادر خاکی از محلول رسوب داده شدند. رسوب تشکیل شده میش متالی با عیار $58/9\%$ (عناصر نادر خاکی سبک La ، Nd و Ce) است.

کلمات کلیدی: عناصر نادر خاکی، باطله، حذف آهن، ترسیب، استخراج حلالی، میش متال

KEYWORDS: Rare Earth Elements, Tailing, Iron Removal, Precipitation, Solvent Extraction, Mischmetal

مقدمه

سنگ‌های اسیدی است. عناصر نادر خاکی همراه با کانه‌سازی آهن دارای منشأ ماگمایی یا متازوماتیکی هستند به مقدار زیادتری نیز عناصری مثل P ، Ti ، V در آن‌ها حضور دارند [۵ و ۶]. حدود ۲۰۰ کانی از عناصر نادر به صورت هالیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سیلیکات‌ها و غیره وجود دارند که در بین آن‌ها باستانزیت $(Ce, La)(CO_3)F$ ، مونازیت $(Ce, La)PO_4$ و زنونایتیم (YPO_4) سه کانی اقتصادی هستند [۷ و ۸].

عناصر نادر خاکی شامل ۱۵ عنصر لانتانیدی هستند که با عدد اتمی ۵۷ از عنصر لانتانیوم شروع و به عنصر لوتیتیوم با عدد اتمی ۷۱ ختم می‌شوند. این عناصر به دو گروه سبک (شامل Pr ، Ce ، La و Nd) و سنگین (Ho و y ، Lu ، yb ، Tm ، Sm ، Eu ، Gd ، Tb ، y) تقسیم می‌شوند [۱ و ۲] و از نظر شیمیایی شباهت زیادی به همدیگر دارند [۳ و ۴]. سنگ‌های آذرین نخستین جایگاه عناصر نادر خاکی هستند ولی مقدار آن‌ها در سنگ‌های بازیک به مراتب بیشتر از

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: samiee@acecr.ac.ir

و زمان فروشویی ۹۰ دقیقه، راندمان شستشوی آهن و عناصر نادر خاکی به ترتیب به ۹۸/۷۶ درصد و ۱/۰۹ درصد می‌رسد. در حالی که بقیه عناصر نادر خاکی در فرم $REEPO_4 \cdot nH_2O$ به حالت رسوب در آمدند [۲۱]. در یک تحقیق (عبداللهی و همکاران) استحصال Yb از محلول فروشویی با استفاده از دیپا^۶ مشخص گردید که با افزایش pH، میزان استخراج این عنصر افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت حجمی دو فاز آبی به آلی ($\frac{A}{O}$) نیز میزان استخراج عناصر همراه ایتربیموم بیش از خود ایتربیموم کاهش می‌یابد [۲۲]. جداسازی عناصر Sm، Dy، Nd، Ce و La از یون‌های مزاحم موجود در محلول فروشویی با استفاده از روش‌های رسوب‌گیری و کروماتوگرافی تبادل یونی به وسیله مبادله کننده کاتیونی داوکس ۵۰ دیلیو-ایکس^۷ توسط حیفی و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان داد که رسوب‌گیری سریع و به دنبال آن استفاده از روش سانتریفیوژ، نتایج خوبی در کاهش این کاتیون‌ها بدون حذف لانتانیدها از محلول دارد [۲۳].

کانی‌های عناصر نادر خاکی در باطله‌های کارخانه فرآوری آهن چغارت شامل مونازیت، آپاتیت، آلونیت، باستانزیت، زنونایت هستند. این عناصر در کانی آپاتیت به صورت جانیشینی وجود دارد [۱ و ۱۴]. در این تحقیق تولید میش متال (سربیم، لانتانیوم و نئودیم) از باطله‌های کارخانه‌های فرآوری آهن چغارت با تأکید بر حذف ناخالصی آهن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری

نمونه‌برداری از ۷ سد باطله کارخانه فرآوری آهن چغارت - بافق پس از شبکه‌بندی انجام شد و از هر سد باطله تعداد سه نمونه هر کدام به وزن تقریبی ۷۰ کیلوگرم برداشت شد که در مجموع حدود ۵۰۰ کیلوگرم بود. بعد از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، آماده‌سازی انجام شد و پس از مخلوط کردن و همگن‌سازی، نمونه‌ای به وزن تقریبی ۲۰ کیلوگرم جهت انجام کارهای آزمایشگاهی انتخاب گردید.

تجهیزات و مواد شیمیایی

تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق شامل آسیای دیسکی ساخت شرکت دانش فراوان، کوره ESR ساخت شرکت آذر کوره، جداکننده مغناطیسی تر ساخت شرکت اریز^۸ انگلیس، میز نرمة موزلی

عناصر نادر خاکی در ساخت سنگ آتشنزله فندک‌ها، لامپ‌های فلورسنت، صفحه‌نمایش LCD، لوح فشرده، آهنرباهای دائمی، باتری‌های خانگی و باتری‌های قابل تلفن همراه، سوپر هادی دمای بالا و سوپر آلیاژهای مورد استفاده در صنعت هوا و فضا و غیره کاربرد دارند [۵، ۷ و ۹].

روش‌های فرآوری متنوعی برای بازیابی عناصر نادر خاکی وجود دارند. بعد از استخراج و خردایش، کانه به وسیله روش‌هایی مانند فلوتاسیون، جدایش مغناطیسی یا تقلی پرعیار می‌شود. برای بازیابی ترکیبات عناصر نادر، کنسانتره به دست آمده تحت فرآیند فروشویی با اسیدکلریدریک، نیتریک یا سولفوریک قرار می‌گیرد [۱۱ و ۱۰]. در فرآیند فروشویی آپاتیت با اسیدسولفوریک، بیشتر عناصر نادر در پسماند جامد (ژپس) متمرکز شده و برای بازیابی آن باید از اسید نیتریک استفاده شود [۱۲ و ۱]. قبل از انحلال عناصر نادر خاکی با محلول موردنظر، ابتدا فرآیند تشویه (اکسیدی، پخت اسیدی با اسیدسولفوریک و کربنات سدیم) صورت می‌گیرد [۱۳]. بعد از انجام فرآیند فروشویی، عملیات تغلیظ و تخلیص عناصر نادر خاکی با روش‌هایی مانند استخراج با حلال آلی [۱۵ و ۱۴]، تعویض یونی [۱۶] و ترسیب [۱۷] انجام می‌گیرد و در نهایت بعد از عملیات خالص‌سازی، عناصر نادر موجود در محلول به صورت رسوبات کربناتی، سولفیدی و هیدروکسیدی بازیابی می‌شوند [۱۸].

ساندرا پاون^۱ و همکاران در یک فرآیند تولید کود فسفوری، ناخالصی آهن را با افزودن سیانکس -۲۵۷۲ توانستند در یک مرحله تا ۹۸ درصد حذف کنند و در مرحله دوم با استریپ توسط اسیدکلریدریک ۲ مول به صورت کامل حذف نمایند. عناصر نادر خاکی موجود در محلول هم با بازیابی ۹۶ درصد توسط سیانکس -۹۳۳۳ در دو مرحله با روش استخراج حلالی بازیابی شدند [۱۹]. در یک تحقیقی که توسط موکوئنا^۴ و همکاران در سال ۲۰۲۲ بر روی خاکستر زغال‌سنگ انجام دادند ابتدا خاکستر زغال در دمای بالا توسط هیدروکسید سدیم تشویه و سپس اسیدشویی با اسید هیدروکلریک انجام شد. نتایج نشان داد که غلظت اسید اثر معنی‌داری بر بازیابی عناصر نادر خاکی دارد [۲۰]. لینگ‌هی^۵ و همکاران نشان دادند که در یک روش دوست دار محیط‌زیست، عناصر نادر خاکی با روش ترسیب انتخابی یک مرحله‌ای در اسید فسفریک و آهن مزاحم موجود در محلول توسط اسید اگزالیک بازیافت شدند. نتایج فروشویی (با اسید فسفریک) نشان داد که در شرایط اسید فسفریک ۴ مول در لیتر، دمای ۸۰ درجه سلسیوس، نسبت مایع به جامد ۳۰ به ۱

(۱) Sandra Pavón

(۳) Cyanex 923

(۵) Ling He

(۷) Dowex 50W-X8

(۲) Cyanex 572

(۴) Mokoena

(۶) D2EHPA

(۸) ERIEZ

جدول ۱- آنالیز سرندي نمونه

نام نمونه	محدوده ابعادی (مش)	دهانه سرندي (میکرون)	وزن باقیمانده		درصد وزن تجمعی					
			گرم	درصد	عبور کرده	باقیمانده	Fe	La	Nd	Ce
AS-7	+۷۰	۲۱۲	۱۱۶	۱۱/۹۶	۸۸/۰۴	۱۱/۹۶	۸	۸	۸	۸
AS-6	-۷۰+۱۰۰	۱۵۰	۵۶	۵/۷۷	۸۲/۲۷	۱۷/۷۳	۴	۵	۵	۵
AS-5	-۱۰۰+۲۰۰	۷۵	۱۷۳	۱۷/۸۴	۶۴/۴۳	۳۵/۵۷	۱۳	۲۴	۲۳	۲۴
AS-4	-۲۰۰+۲۷۰	۵۳	۸۲	۸/۴۵	۵۵/۹۸	۴۴/۰۲	۶	۱۲	۱۲	۱۲
AS-3	-۲۷۰+۴۰۰	۳۸	۷۶	۷/۸۴	۴۸/۱۴	۵۱/۸۶	۶	۱۲	۱۲	۱۳
AS-2	-۴۰۰	-	۴۷۶	۴۸/۱۴	۰	۱۰۰	۶۴	۴۰	۳۷	۳۸
AS-1	-	-	-	-	-	-	-	۲۴۸	۲۷۲	۵۹۶
مجموع	-	-	۹۷۰	۱۰۰	-	-	-	-	-	-

جدول ۲- آنالیز XRD نمونه مورد مطالعه و مقدار کانی‌های موجود در آن

کانی	هماتیت	مگنتیت	گوئیت	آپاتیت	دولومیت	کلریت	کلسیت	تالک	آنورتیت	کلینوکلر
مقدار (درصد)	۲۱	۲۰	۲/۵	۱۰	۱۱	۳/۵	۵	۷	۲/۵	۳

جهت انجام مطالعات خواص سنجی (تجزیه سرندي، تجزیه شیمیایی (XRF)، آنالیز فازی (XRD)، آزمایش‌های کانه‌آرایی و فلوتاسیون و غیره) تقسیم گردید.

به منظور خرد شدن کلوخه‌ها، نمونه در آسیای دیسکی با فاصله دهانه ۲ میلی‌متر خردایش و سپس آنالیز سرندي با روش تر با سری سرندي ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۲۷۰ و ۴۰۰ مش انجام شد. نتایج به دست آمده از آنالیز سرندي در جدول ۱ آورده شده است. بررسی‌ها نشان داد که اندازه d_{80} این نمونه برابر ۱۲۵ میکرون است و حدود ۴۸ درصد نمونه دانه‌بندی زیر ۳۸ میکرون دارند و به نظر می‌رسد که نمونه حاوی نرمة زیادی باشد. جدول ۲ نتایج آنالیز XRD کمی نمونه را نشان می‌دهد.

مطالعات میکروسکوپ نوری نشان داد که کانی‌های مگنتیت، هماتیت، کوارتز، کلسیت، مونازیت، باستنزیت، زنونتیم، آلونیت و فلوتورواپاتیت در نمونه وجود دارند. مطالعات میکروپروپ الکترونی^۶ حاکی از آن است که مقادیر بالایی از عناصر نادر خاکی در کانی فلوتورواپاتیت پخش شده‌اند.

انجام آزمایش‌ها

به منظور بررسی تولید میش متال از باطله‌های کارخانه فرآوری آهن با روش پیرومتالورژی، ۳ کیلوگرم نمونه توسط کوره ذوب قوس الکتریکی ESR در شرایط بهینه تعیین شده (دمای ۲۱۰۰ درجه سلسیوس و زمان حدود ۷۰ دقیقه)، ذوب شد. پس از انجام عملیات ذوب حجم

ساخت شرکت کا اچ دی هومبولت^۱ آمریکا، سلول فلوتاسیون مکانیکی مدل دنور با مخزن یک لیتری، سلول فلوتاسیون ستونی ساخت دانشگاه صنعتی امیرکبیر- ایران، سری سرندي ASTM، همزن مغناطیسی مدل، هیتر استیرر، بن ماری، دستگاه XRD مدل فیلیپس ایکس پرت پرو^۲ ساخت کشور هلند، XRF مدل ماجیک پرو^۳ ساخت کشور هلند، شرکت کانساران بینالود، دستگاه ICP مدل ویستا پرو^۴ ساخت استرالیا، میکروسکوپ نوری مدل BX-M ۵۱ ساخت آمریکا، آون، فیلتر پرس و شیشه‌آلات آزمایشگاهی هستند. مواد شیمیایی به کار رفته در این تحقیق عبارت‌اند از: اسیدسولفوریک غلیظ ۹۸ درصد، اسید هیدروکلریک با خلوص ۳۷ درصد، اسید نیتریک ۶۵ درصد، هیدروکسید سدیم ۹۹/۵ درصد، آمونیاک ۲۵ درصد، آهک، آب مقطر، دپا تهیه شده از شرکت مکفا شیمی، کروزن^۵ ساخت مرک آلمان و آب‌اکسیژنه.

شناسایی نمونه

آماده‌سازی نمونه به این صورت است که ابتدا حدود ۷۰۰ کیلوگرم نمونه از سدهای باطله برداشت و به آزمایشگاه منتقل شد. نمونه‌های مرطوب در تماس با هوا کاملاً خشک شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها با هم مخلوط شدند. با استفاده از روش مخروط سازی و چهار قسمت کردن، نمونه‌ای به وزن تقریبی ۲۰ کیلوگرم جهت انجام کارهای آزمایشگاهی جدا شده و بقیه زیر نمونه‌ها کاملاً بسته‌بندی، نام‌گذاری و بایگانی شدند. بخش اخیر با تقسیمات متوالی با استفاده از ریفل به نمونه‌های یک کیلوگرمی،

(۱) KHD HUMBOLDT

(۳) MAGIX PRO PW2444

(۵) Kerosene

(۲) PHILIPS X'PERT PRO

(۴) VISTA PRO

(۶) Electron microprobe

در داخل آن پخته شد. ابتدا نمونه داخل بشر ریخته شد و سپس اسید به آن اضافه شد تا کاملاً نمونه را فرا بگیرد.

به منظور حذف آهن از محلول حاصل از مرحله پخت اسیدی، چند آزمایش ترسیب با استفاده از سه ماده هیدروکسید سدیم، آمونیاک و آهک در pHهای مختلف انجام شد. ابتدا محلول ۱۵ مولار از هیدروکسید سدیم تهیه شده و توسط بورت و تدریجی به محلول فروشویی افزوده می‌شد. در آزمایش دوم محلول ۱۵ مولار آمونیاک و در آزمایش سوم از محلول ۸ مولار آهک استفاده شد. میزان آهن و عناصر نادر در محلول، با استفاده از آنالیز ICP تعیین شد.

ادامه عملیات حذف آهن با استفاده از آزمایش استخراج حلالی بر روی محلول حاصل از مرحله قبل با شرایط دمای ۲۵ درجه سلسیوس، نسبت حجم آبی به آلی ۱ به ۱، نسبت دپا به کروزن ۵ درصد، زمان اختلاط ۱ ساعت، pH برابر ۲/۵ و در Eh و با افزودن اکسندهای مانند اسید نیتریک و آب اکسیژنه انجام شد.

تحلیل و بررسی نتایج

مرحله پیش‌فراوری

نتایج آزمایش‌ها حاصل از ذوب نمونه نشان داد که بخش زیادی از عناصر نادر خاکی به سرباره انتقال یافته است. عملاً کنترل اتلاف نمونه در آزمایشگاه ذوب در شرایط دمای ۲۱۰۰ درجه سلسیوس، بسیار سخت و غیرممکن است.

در هیچ‌کدام از آزمایش‌های جدایش مغناطیسی با شدت گوس‌های ۸۶۰، ۱۱۲۰ و ۱۰۰۰۰ با توجه به وجود کانی‌های آهنی در نمونه، مقدار کنسانتره به مقدار معقولی نرسید (بازیابی وزنی ۲۳ درصد). مقدار قابل‌توجهی عناصر نادر (حدود ۳۰ درصد) به بخش کنسانتره راه یافته و مقدار آهن نیز به حد مناسب حذف نشد؛ بنابراین با توجه به نتایج کسب شده پیش‌فراوری با این روش برای تولید محصول عناصر نادر با عیار و بازیابی مطلوب امکان‌پذیر نیست.

نتایج آزمایش جدایش ثقلی نشان داد که بازیابی عناصر نادر خاکی (Nd, La, Ce) در کنسانتره در حدود ۴۳ درصد و عیار ۲۹۲۹ ppm است. از آنجا که مقدار قابل‌توجهی از عناصر نادر خاکی در نمونه به‌صورت جانشینی با کلسیم در کانی آپاتیت هستند. عیار عناصر نادر خاکی در کنسانتره فلوتاسیون ستونی ۲۴۴۲ ppm و در باطله میز ۷۶۰ ppm به دست آمد. با ادغام کنسانتره میز نرمه و محصول کنسانتره فرایند فلوتاسیون، بازیابی در حدود ۷۳ درصد و عیار متوسط ۲۶۷۸ ppm مجموع عناصر نادر خاکی سبک به دست آمد. نمونه اولیه برای آزمایش ۲۲۰۰ گرم است.

و وزن بسیار کمتر شده بود به طوری که مجموع وزن فلز و سرباره ۸۰۰ گرم بود.

آزمایش جدایش مغناطیسی با شدت‌های ۸۶۰، ۱۱۲۰، ۱۰۰۰۰ و ۱۴۰۰۰ گوس بر روی ۷۰۰ گرم نمونه انجام گرفت که نتایج مطلوبی به همراه نداشت و بیشتر عناصر نادر خاکی به بخش کنسانتره (مگنتیت) منتقل شدند.

با توجه به ریز بودن نمونه از دستگاه میز نرمه موزلی نیز استفاده شد. به این منظور میزان ۲۲۰۰ گرم نمونه توسط آسیای دیسکی پودر و به زیر ۷۵ میکرون رسانده شد. نمونه زیر ۷۵ میکرون با استفاده از آب تبدیل به پالپ شد. شرایط آزمایش میز نرمه شامل دبی خوراک: ۱ لیتر بر دقیقه، دبی آب شستشو: ۲/۵ لیتر بر دقیقه، شیب میز: ۱/۵ درجه، دامنه نوسان: ۱۳ اینچ، تعداد نوسان در دقیقه: ۱۰۰ و زمان: ۳ دقیقه است. پس از انجام آزمایش‌های اولیه و بهینه‌سازی شرایط، نمونه توسط میز نرمه موزلی به دو قسمت کنسانتره (۳۵۵ گرم) و باطله (۱۸۰۰ گرم) جدا شد. باطله میز نرمه نیز به‌عنوان خوراک فلوتاسیون قرار گرفت. در ابتدا ابعاد زیر ۱۰ میکرون توسط قانون استوکس از بقیه نمونه جدا شد. شرایط انجام آزمایش‌های فلوتاسیون مکانیکی شامل موارد زیر است: مرحله اول آماده‌سازی: زمان: ۵ دقیقه، نشاسته (جهت بازداشت آهن): ۴۰۰ گرم بر تن، که در این آزمایش ۰/۸ گرم اضافه شد، تنظیم pH در حدود ۹ توسط هیدروکسید سدیم، دور روتور: ۱۲۰۰ دور در دقیقه مرحله دوم آماده‌سازی: زمان: ۵ دقیقه، کلکتور لیزار^(۱): ۶۴۰ گرم بر تن، که در این آزمایش ۱/۱۳ گرم افزوده شد، کلکتور فلویس ۲۰:۱۳۰ گرم بر تن که در این آزمایش ۰/۲۳ گرم افزوده شد. مرحله فلوتاسیون: زمان: ۴ دقیقه کف‌گیری اولیه، زمان: ۳ دقیقه کف‌گیری ثانویه. در مرحله دوم کف‌گیری تا جایی ادامه پیدا کرد که غلظت کف تولید شده در بالای سلول بسیار کاهش یافت.

آزمایش‌های فلوتاسیون ستونی با تنظیم pH در حدود ۹ توسط هیدروکسید سدیم و کلکتور لیزار ۸۰ بر روی آن انجام شد. در مرحله اول آزمایش فلوتاسیون مکانیکی انجام گرفت سپس با همان شرایط بهینه فرایند فلوتاسیون مکانیکی، آزمایش‌های فلوتاسیون ستونی انجام شد.

فروشویی و انحلال از فرایندهای اصلی در بازیابی عناصر نادر خاکی از منابع آن‌ها است. در این تحقیق از اسیدسولفوریک، اسید هیدروکلریک و کلرید آلومینیوم و روش پخت اسیدی در فروشویی عناصر نادر خاکی استفاده شد.

برای بررسی اثر پخت اسیدی بر نمونه، آزمایش‌ها با شرایط جدول ۴ طراحی شد. ۱۰ گرم نمونه به همراه ۱۲ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت

(۱) Linaz 80

(۲) Floys 20

جدول ۳ - نتایج آنالیز نمونه‌های پخت اسیدی

زمان (دقیقه)	۱۲۰	۶۰	۳۰
بازیابی عناصر نادر خاکی (درصد)	۶۴	۹۴	۹۷
غلظت عناصر نادر خاکی (ppm)	۶۵	۹۵	۹۹
غلظت آهن (ppm)	۱۶۰۰	۲۱۸۵	۲۲۷۷

جدول ۴ - آنالیز XRD پسماند حاصل از پخت اسیدی و فروشویی با آب مقطر در مقایسه با نمونه اولیه قبل از فروشویی

نمونه	هماتیت	مگنتیت	آپاتیت	تالک	آمفیبول	(فسفات کلسیم)	کوارتز	کلسیت	مونازیت	انیدریت
اولیه	دارد	دارد	دارد	دارد	دارد	دارد	دارد	دارد	دارد	ندارد
پسماند	دارد	دارد	ندارد	دارد	ندارد	ندارد	دارد	ندارد	دارد	دارد

مرحله هیدرومتالورژی

الف- فروشویی با اسیدسولفوریک و اسید هیدروکلریک

به دلیل عیار نسبتاً پایین عناصر نادر خاکی در خوراک اولیه، استفاده از روش‌های معمول فروشویی، بازیابی مطلوبی به همراه نداشت. بیشترین بازیابی با اسیدسولفوریک با ۳۵ درصد و با اسید هیدروکلریک به ۴۰ درصد رسید. عیار عناصر نادر خاکی و آهن به ترتیب ۱۲/۱ و ۵۳۳۴۳ با اسیدسولفوریک و ۱۵ و ۵۱۵۲۴ با اسید هیدروکلریک به دست آمد.

ب- پخت با اسیدسولفوریک فروشویی با آب مقطر

شرایط آزمایش پخت اسیدی با نسبت جامد به مایع ۱ به ۱، دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس، زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه و فروشویی با آب مقطر نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۰، دمای ۶۰ درجه سلسیوس و زمان ۱۲۰ دقیقه است. پس از انجام هر مرحله از آزمایش پخت اسیدی، بلافاصله نمونه حاصل از پخت، توسط آب مقطر فروشویی شده و محلول حاصل مورد آنالیز قرار گرفت.

جدول ۳ نتایج آنالیز محلول حاصل از فروشویی نمونه پخت شده با آب مقطر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج مشخص است، زمان ۳۰ دقیقه نتایج نسبتاً بهتری دارد. دلیل کاهش بازیابی با افزایش زمان پخت تشکیل فازهای و ترکیبات مختلف مانند انیدریت است که خاصیت انحلالی کمتری در آب مقطر دارد و باعث احاطه شدن عناصر نادر خاکی توسط این ترکیبات می‌شوند [۱۳].

پسماند حاصل از مرحله پخت با اسیدسولفوریک و فروشویی با آب مقطر جهت شناسایی فازهای تشکیل شده تحت آنالیز XRD قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است.

نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که در پسماند حاصل از پخت اسیدی، کانی انیدریت حضور دارد. انتظار می‌رود که عناصر نادر خاکی، جانشین عنصر کلسیم شده و در این کانی به دام بیافتند. این مسئله باعث کاهش بسیار زیاد بازیابی عناصر نادر خاکی می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان داد که با کاهش زمان فرایند پخت،

میزان انیدرید تولید شده به شدت کاهش می‌یابد. درعین حال با کاهش میزان انیدرید، میزان بازیابی عناصر نادر خاکی و غلظت آن‌ها در محلول زیاد می‌شود.

آهن زدایی

الف- ترسیب آهن

شرایط آزمایش‌های ترسیب آهن با سه عامل هیدروکسید سدیم، آمونیاک و آهنک در حجم محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر، $\text{pH} = 1$ اولیه، دمای ۶۵ درجه سلسیوس و pH های نهایی ۱/۵، ۲/۵، ۵ و ۷ انجام شد. در حین افزودن مواد قلیایی به محلول، رنگ آن تغییر کرده و کدر می‌شد. در جدول ۵ نتایج آنالیز نمونه محلول پس از ترسیب آهن توسط مواد قلیایی در pH های نهایی مختلف آورده شده است.

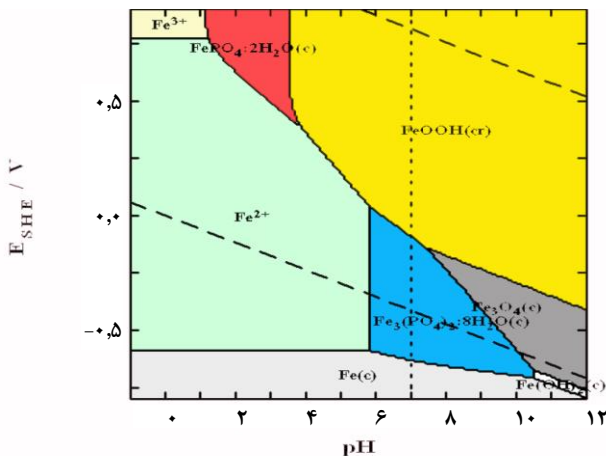
همان‌طور که از جدول ۵ مشخص است، کلیه عناصر نادر نیز به همراه آهن در $\text{pH} = 7$ رسوب می‌کنند. هر چند در $\text{pH} = 5$ باز هم میزان زیادی از عناصر نادر رسوب کرده است. میزان آهن در محلول رسوب داده شده توسط هیدروکسید سدیم بسیار کمتر از دو ماده قلیایی دیگر است، اما عناصر نادر خاکی نیز به همان نسبت از محلول رسوب کرده است. با وجود اینکه در محلول رسوب داده شده توسط آهنک، میزان آهن باقیمانده کمتر از محلول رسوب داده شده توسط آمونیاک است، اما عناصر نادر نیز به‌طور کامل رسوب کرده‌اند؛ بنابراین در آزمایش بعدی pH نهایی به ۲/۵ رسانده شد. در $\text{pH} = 2/5$ میزان حذف آهن و رسوب ناخواسته عناصر نادر مطلوب است. در محلول رسوب داده شده توسط هیدروکسید سدیم و آمونیاک به ترتیب کمترین و بیشترین آهن باقیمانده است. میزان آهن در محلول رسوب داده شده توسط آهنک مابین دو عامل قلیایی دیگر قرار دارد اما میزان رسوب عناصر نادر بیشتر از دیگران است. رسوب عناصر نادر خاکی در محلول آمونیاکی کمتر از محلول هیدروکسیدی است (۲ ppm) اما با توجه به غلظت بیشتر آهن و همچنین ناچیز بودن اختلاف رسوب عناصر نادر خاکی، استفاده از هیدروکسید سدیم برای حذف آهن ترجیح داده می‌شود.

جدول ۵ - نتایج آنالیز نمونه محلول پس از ترسیب آهن توسط مواد قلیایی در pH های نهایی مختلف

میزان pH	عامل رسوب دهنده	\sum غلظت REE (ppm)	Fe غلظت (ppm)	میزان رسوب آهن (درصد)	میزان رسوب عناصر نادر (درصد)
۷	هیدروکسید سدیم	-	-	۱۰۰	۱۰۰
	آمونیاک	-	-	۱۰۰	۱۰۰
	آهک	-	-	۱۰۰	۱۰۰
۵	هیدروکسید سدیم	۱۲	۸۷	۹۶	۹۹
	آمونیاک	۲۰	۶۳۵	۷۲	۸۰
	آهک	۰	۳۳۴	۸۵	۱۰۰
۲/۵	هیدروکسید سدیم	۸۸	۳۶۷	۸۴	۱۱
	آمونیاک	۹۰	۷۶۱	۶۷	۱۰
	آهک	۵	۵۹۳	۲۶	۹۵
۱/۵	هیدروکسید سدیم	۹۳	۲۱۳۵	۶	۷
	آمونیاک	۹۰	۱۱۵۰	۵۱	۱۰
	آهک	۹	۸۲۷	۶۴	۹۱

جدول ۶ - آنالیز XRF نمونه رسوب حاصل از مرحله حذف آهن با روش رسوبدهی

اکسید	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	L.O.I
درصد	۳/۶۶	۰/۸۰	۰/۳۰	۱۵/۸	۲۱/۸	۳/۴۷	۲/۷۶	۲۵/۶	۸/۱۳



شکل ۱- نمودار پوربکس آهن و فسفر: تشکیل فسفات آهن (بخش قرمز رنگ) [۲۴]

به نظر می‌رسد که عمده‌ترین کانی آهن‌دار موجود در نمونه دیادوکیت باشد. با مراجعه به نمودارهای پوربکس^۱ آهن (شکل ۱)، مشاهده می‌شود که تشکیل این کانی در شرایط pH و Eh مذکور، امکان‌پذیر است.

ب- استخراج حلالی

با استفاده از روش ترسیب با هیدروکسید سدیم، آهن به میزان تقریباً ۸۴ درصد از محلول حذف شد و عیار آن از ۲۲۷۷ ppm به ۳۶۷ ppm رسید.

نتایج این مرحله رضایت‌بخش هستند با این وجود آزمایش دیگری نیز با pH پایین‌تر (۱/۵) انجام شد تا وضعیت حذف آهن و رسوب عناصر نادر در مقادیر پایین‌تر pH نیز بررسی شود. همان‌طور که از نتایج جدول فوق مشاهده می‌شود، در هر سه مورد عامل رسوب‌دهنده، در pH کمتر از ۱/۵، میزان رسوب ناخواسته عناصر نادر کمتر از pH = ۲/۵ است، اما آهن نیز بسیار کمتر از حالت قبلی رسوب کرده است. همچنین از نتایج به دست آمده کاملاً مشهود است که هرچند هر سه عامل رسوب‌دهنده عملکرد خوبی در حذف آهن از خود نشان دادند، اما بهترین نتایج با استفاده از هیدروکسید سدیم به دست آمده است؛ بنابراین pH بهینه برای هیدروکسید سدیم ۲/۵ بوده و ادامه آزمایش‌ها بر مبنای آن انجام شد. با اعمال شرایط بهینه، در نهایت عیار آهن در محلول به ۳۶۷ ppm رسید. با توجه به اینکه فازهای آمورف حاصل از انجام عملیات پخت اسیدی بر روی نمونه زیاد بوده، بنابراین تشخیص نوع آن‌ها با مشکل مواجه است. در نتیجه، نمونه رسوب حاصل از مرحله ترسیب آهن توسط هیدروکسید سدیم، جهت شناسایی فازهای مورد نظر تحت آنالیز XRF (جدول ۶) و XRD قرار گرفت که به فازهای دیادوکیت (Fe₂(PO₄)(SO₄)OH. 5H₂O)، ژپس (CaSO₄. 2H₂O)، هیدروکسی‌آپاتیت (Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆)، روتیل (TiO₂)، ایلمنیت (FeTiO₃)، آلپیت (NaAlSi₃O₃)، بروسیت (MgO. H₂O) و هماتیت (Fe₂O₃) در آن مشاهده شدند. میزان بازیابی عناصر نادر خاکی در این مرحله ۹۷ درصد است.

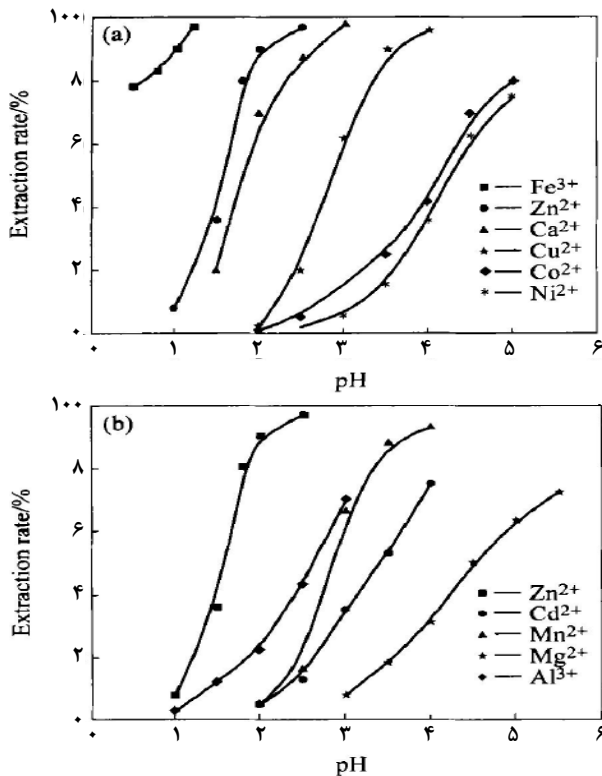
(۱) Pourbaix diagram

جدول ۷- نتایج آنالیز نمونه‌های حاصل از مرحله استخراج حلالی

عنصر	Fe	\sum REE	Co	Mn	Ca	Al	Mg	Zr	V	Ti	Si
نمونه مرجع	۳۶۷	۹۹	۲	۱۷	۱۰	۱۲	۵۱	-	۱۰	-	۲۳
استخراج حلالی مرحله اول	۱۵۵	۸۱	-	۱۵	۵	۸	۴۴	-	-	-	۱۶

جدول ۸- نتایج آنالیز نمونه‌های حاصل از مرحله استخراج حلالی

عنصر	Fe	\sum REE	Co	Mn	Ca	Al	Mg	Si
نمونه مرجع	۳۶۷	۹۹	۲	۱۷	۱۰	۱۲	۵۱	۲۳
استخراج حلالی مرحله دوم	۱۴۷	۹۵	-	۱۶	۵	۱۰	۴۴	۲۳



شکل ۲- ایزوترم‌های جذب توسط DEHPA برای فلزات مختلف [۲۶]

مهیا کرد. آزمایش در دو مرحله به صورت زیر انجام شد:

مرحله اول: آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱، نسبت $\frac{DEHPA}{Kerosene}$ برابر ۵ درصد، $pH = 1$ و زمان اختلاط ۱ ساعت انجام شد. پس‌ازاینکه pH محلول به ۱ رسانده شد، فاز آلی و آبی از همدیگر جدا شدند.

مرحله دوم: مجدداً فاز آبی حاصل از مرحله قبل با حلال آلی جدید طبق شرایط فوق در تماس قرار گرفت. فاز آبی و آلی از هم جدا شدند. در جدول ۸ نتایج آنالیز نمونه حاصل از مرحله استخراج حلالی آورده شده است.

در این مرحله حذف بقیه آهن موجود در محلول با به کارگیری روش استخراج حلالی، مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش استخراج حلالی بر روی محلول حاصل از مرحله ترسیب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱، نسبت $\frac{DEHPA}{Kerosene}$ برابر ۵ درصد، $pH = 2/5$ و زمان اختلاط ۱ ساعت انجام شد. نتیجه آنالیز محلول حاصل از آزمایش SX (فاز آبی) در جدول ۷ آورده شده است.

با توجه به نمودار ایزوترم‌های جذب عناصر بر روی دپا در محیط سولفاته (شکل ۲) انتظار می‌رفت که اولین عنصری که جذب می‌شود Fe باشد و بقیه بر اساس اولویت‌بندی ذکر شده در رابطه ۱ باشد [۲۵].

$$Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Al^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+} \quad (1)$$

در نمونه مورد نظر عناصر روی، مس، کادمیوم، کبالت و نیکل وجود ندارد. در نتیجه ترتیب سایر عناصر به صورت رابطه ۲ است:

$$Fe^{3+} > Ca^{2+} > Al^{3+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} \quad (2)$$

حال میزان کاهش (درصد) هر یک از عناصر در نمونه به صورت زیر است:

$$58Fe > 50Ca > 36Al > 14Mg > 12Mn \quad (3)$$

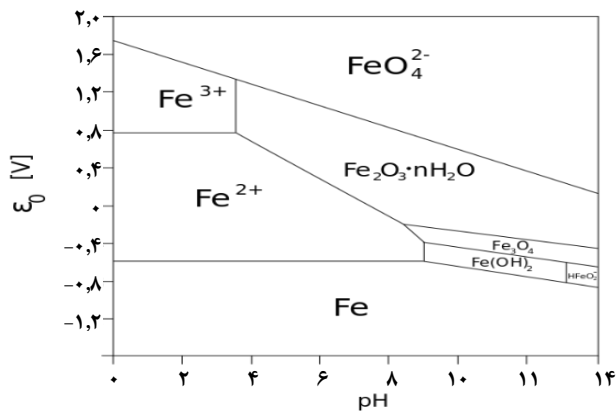
از مقایسه روابط ۲ و ۳ مشخص است که به ترتیب عناصر Fe^{3+} ، Ca^{2+} و Al^{3+} و تا حدودی Mn و Mg براساس اولویت‌بندی مورد انتظار، جذب شده‌اند. نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد که میزان آهن در نهایت به ۱۵۵ ppm کاهش یافته است. این میزان از آهن برای انجام بقیه مراحل کار همچنان زیاد است و باید کاهش پیدا کند. در نتیجه در ادامه آزمایش SX با شرایط مشابه با آزمایش اول انجام شد فقط ابتدا توسط چند قطره اسیدسولفوریک، pH محلول اولیه به ۱ رسانده شد تا بر اساس شکل ۵ و روابط ۲ و ۳، بتوان شرایط را برای جذب آهن

جدول ۹- نتایج آنالیز نمونه‌های حاصل از مرحله استخراج حلالی با هوادهی محیط

عنصر	Fe	\sum REE	Mn	Ca	Al	Mg	Si
نمونه مرجع	۳۶۷	۹۹	۱۷	۱۰	۱۲	۵۱	۳۳
استخراج حلالی مرحله سوم	۱۵۲	۹۲	۱۱	۵	۱۰	۴۴	۱۵

جدول ۱۰- نتایج آنالیز نمونه‌های حاصل از مرحله تنظیم Eh توسط اسید نیتریک و استخراج حلالی

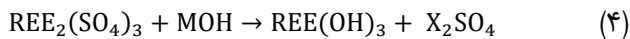
عنصر	Fe	\sum REE	Mn	Ca	Al	Mg	Si
نمونه مرجع	۳۶۷	۹۹	۱۷	۱۰	۱۲	۵۱	۳۳
استخراج حلالی مرحله چهارم	۱۴۱	۹۲	۱۰	۵	۱۰	۴۴	۱۴



شکل ۳- نمودار پوربکس آهن [۲۶]

تولید کنساتره و میش متال عناصر نادر خاکی

بازیابی عناصر نادر خاکی با روش ترسیب، با افزودن یک معرف شیمیایی به محلول، این عناصر به صورت اگزالات، هیدروکسید و یا ترکیبات دیگر صورت می‌گیرد. در این حالت لانتانیدها در محلول به صورت یون‌های سه‌ظرفیتی هیدراته که دارای خواص بسیار مشابه هستند، حضور دارند؛ بنابراین آن‌ها به تشکیل رسوب‌های بلوری مخلوط یا محلول‌های جامد تمایل نشان می‌دهند [۱۵]. در این مرحله نمونه حاصل از مرحله قبل (عناصر مزاحم آن حذف شده است) تحت عملیات ترسیب قرار گرفت. عناصر نادر در محلول به صورت سولفات حضور دارند. با افزودن هیدروکسید به محیط، این عناصر طبق واکنش زیر رسوب می‌کنند [۲۱].



در این مرحله pH محلول تا ۹ رسانده شد. رسوب تشکیل شده در این مرحله پس از خشک شدن در آن و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس، آنالیز شد. در شکل ۴ تصویر محصول نهایی و در جدول ۱۱ آنالیز رسوب تولید شده پس از فرایند ترسیب ارائه شده است. بازیابی کل فرایند تولید میش متال ۵۸/۹۰ درصد برآورد شد.

با توجه به نتایج جدول ۸ و عدم تغییر محسوس در میزان جذب آهن (۱۵۵ ppm و ۱۴۷ ppm) در دو نمونه می‌توان گفت که آهن به دو صورت Fe^{+2} و Fe^{+3} در محلول وجود دارد. کلیه آهن ۳ ظرفیتی جذب شده است و آهن ۲ ظرفیتی باقیمانده است.

با توجه به نمودار پوربکس آهن (شکل ۳) با افزایش Eh محیط تا حدود ۸۰۰ میلی‌ولت در pH مورد نظر، Fe^{+2} به Fe^{+3} تبدیل شده و با انجام عملیات SX انتظار می‌رود که آهن بیشتری توسط حلال جذب شود؛ بنابراین سعی شد که با تغییر شرایط اکسیدان محیط، مجدداً آزمایش استخراج حلالی انجام شود. در مرحله اول با استفاده از پمپ هوا به محیط هوادهی شد. آزمایش در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱، نسبت $\frac{\text{DEHPA}}{\text{Kerosene}}$ برابر ۵ درصد، pH = ۱، زمان اختلاط ۱ ساعت، Eh پس از تنظیم با اسیدسولفوریک برابر ۳۶۱ mv و Eh پس از هوادهی برابر ۴۵۰ mv انجام شد.

در جدول ۹ نتایج آنالیز نمونه حاصل از مرحله تنظیم Eh توسط هوادهی و استخراج حلالی آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، میزان آهن بازهم کاهش محسوسی نداشته است که احتمالاً به دلیل عدم اثربخشی کافی هوادهی بر روی حالت اکسیدان محیط بوده است. به همین دلیل از سایر مواد اکسیدان در مراحل بعدی استفاده شده است.

در جدول ۱۰ نتایج آنالیز نمونه حاصل از مرحله تنظیم Eh توسط اسید نیتریک و استخراج حلالی آورده شده است.

در این قسمت با استفاده از اسید نیتریک حالت اکسیدان محیط افزایش داده شد و شرایط آزمایش در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱، نسبت $\frac{\text{DEHPA}}{\text{Kerosene}}$ برابر ۵ درصد، pH = ۱، زمان اختلاط ۱ ساعت و Eh پس از تنظیم با اسید نیتریک برابر ۶۰۰ mv است.

جدول ۱۱- آنالیز XRF نمونه رسوب نهایی عناصر نادر خاکی پس از ترسیب (درصد)

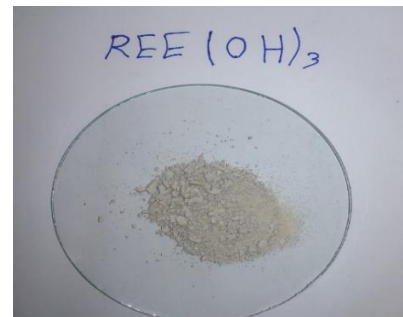
سایر	L.O.L	$\sum REE$	Fe_2O_3	MnO	CaO	SO_3	P_2O_5	Al_2O_3	MgO
۲/۲۹	۲۶/۳۷	۵۸/۹۰	۰/۳۱	۰/۱۱	۰/۱۲	۶/۱۳	۳/۲۵	۱/۵۷	۰/۹۵

ثقلی با میز نرمه و فلوتاسیون ستونی باطله میز راندمان مناسبی از لحاظ عیار و بازیابی داشت و نهایتاً کنسانتره میز با کنسانتره فلوتاسیون ستونی باطله میز با بازیابی در حدود ۷۳ درصد و عیار متوسط ۲۶۷۸ ppm برای انجام آزمایش‌های هیدرومتالورژی و تولید کنسانتره عناصر نادر خاکی انتخاب گردید.

- با استفاده از روش پخت اسیدسولفوریکی عناصر نادر خاکی در کنسانتره حاصل از مراحل پیش‌فراوری وارد فاز محلول شدند.

- با توجه به اینکه نمونه اولیه حاوی مقدار زیادی آهن به‌عنوان عنصر مزاحم است، برای حذف آهن ابتدا روش ترسیب هیدروکسیدی و بقیه آهن توسط استخراج حلالی از محلول با موفقیت حذف شد.

- در نهایت عناصر نادر خاکی از محلول رسوب داده شد. غلظت عناصر نادر خاکی در محلول نهایی به صفر رسیده است که نشانگر خروج آن‌ها از فاز آبی و تشکیل رسوب است. ترکیب شیمیایی رسوب تشکیل شده محصولی با عیار ۵۸/۹ درصد اکسید عناصر نادر خاکی سبک است.



شکل ۴- محصول نهایی میش متال

نتیجه‌گیری

- عناصر نادر خاکی در کانی آپاتیت به‌صورت جانشینی وجود داشته و هرچه آپاتیت بیشتر بوده به همان اندازه میزان عناصر نادر نیز بیشتر است. براساس آنالیز شیمیایی مجموع سه عنصر Ce و La، Nd در حدود ۱۱۱۶ ppm به دست آمد.

- با توجه به پایین بودن نسبی عیار عناصر نادر خاکی در نمونه، لازم است که پیش‌فراوری جهت بالا بردن عیار اولیه قبل از انجام سایر عملیات فراوری انجام شود. به این منظور آزمایش‌های تغلیظ مانند پیرومتالورژی، مغناطیسی، ثقلی و فلوتاسیون مکانیکی و ستونی بر روی نمونه اولیه طراحی شده انجام شد در این میان فقط آزمایش

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۸

مراجع

- [۱] صادقی دعتی ولی‌اله؛ بررسی ژئوشیمی و ژنز کانسار آهن چغارت، پایان‌نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، گرایش زمین‌شناسی اقتصادی، (۱۳۸۶)
- [2] Haxel G.B., Hedrick J.B., Orris J.J., *Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology, USGS Facts Sheet 1*. (2002)
- [3] Kanazawa Y., Kamitani M., *Rare Earth Minerals and Resources in the World, Journal Alloys and Compounds*. 408–412 (2006).
- [4] <http://bluemen.blogspot.com/1389/01/09/post-49/>
- [۵] سویزی محمدرضا و تاشک امین؛ کاربرد عناصر خاکی نادر در صنایع مختلف، همایش ملی مواد نو، ۱۳۸۷
- [6] Sriramula, V.S.B., Katreddi H.R., *Rare Earth Nitrate Complexes with an ONO Schiff Base Ligand: Spectral, Thermal, Luminescence and Biological Studies, Iran. J. Chem. Chem. Eng*, 36(4): 101-109 (2017)

- [7] Jia Q., Tong Sh., [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**: 345-350 (2009)
- [8] Kanazawa Y., Masaharu K., [Rare Earth Minerals and Resources in the World](#), *Journal of alloys and compounds* **408**: 1339-1343 (2006)
- [9] Elhabiri S.A., Didi M.A., [Optimization Extraction of Terbium by Supported Liquid Membrane Using D2EHPA and TOPO](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **38(6)**: 157-165 (2019)
- [10] Gupta C.K., Krishnamurthy N., [Extractive Metallurgy of Rare Earths](#) CRC Press, Boca Raton London New York Washington DC, 1-159 (2005)
- [11] Xie F., Zhang, T.A., Dreisinger D., Doyle F., [A Critical Review on Solvent Extraction of Rare Earths from Aqueous Solutions](#), *Minerals Engineering*. **56**: 10–28 (2014)
- [12] Jorjani E., Bagherieh A.H., Chehreh Ch.S., [Rare Earth Elements Leaching from Chadormalu Apatite Concentrate: Laboratory Studies and Regression Predictions](#), *Journal Chemical Engineering*. **28(2)**: 557–562 (2011)
- [13] Dezhi Qi., [Hydrometallurgy of Rare Earths: Separation and Extraction](#), Elsevier Inc. Publisher: Susan Dennis, 1-185 (2018)
- [۱۴] سمیعی بیرق عبدالله، مشکینی محمد و برزین علیرضا، عناصر نادر خاکی (کلیات، استحصال و بازار)، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی امیرکبیر (۱۳۹۴)
- [15] Das S., Behera S.S., Murmu B.M., Mohapatra R.K., Mandal D., Samantray R., Parhi P.K., Senanayake G., [Extraction of Scandium \(III\) from Acidic Solutions using Organo-Phosphoric Acid Reagents: A Comparative Study](#), *Separation and Purification Technology*. **202**: 248-258 (2018)
- [16] Lopez J., Reig M., Gibert O., Cortina J.L., [Integration of Nanofiltration Membranes in Recovery Options of Rare Earth Elements from Acidic Mine Waters](#), *Journal of Cleaner Production*. **210**: 1249-1260 (2019)
- [17] Li F., Wang Y., Su X., Sun X., [Towards Zero-Consumption of Acid and Alkali Recycling Rare Earths from Scraps: A Precipitation-Stripping-Saponification Extraction Strategy Using CYANEX572](#), *Journal of Cleaner Production*. **228**: 692-702 (2019)
- [18] Jyothi R.K., Thenepalli T., Ahn J.W., Parhi P.K., Chung K.W., Lee J.Y., [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**: 1-26 (2020)
- [19] Pavón S., Haneklaus N., Kim Meerbach and Martin Bertau, [Iron \(III\) Removal and Rare Earth Element Recovery from A Synthetic Wet Phosphoric Acid Solution Using Solvent Extraction](#), *Minerals Engineering*, **182**: (2022)
- [20] Mokoena K., Mokhahlane L.S., Clarke S., [Effects of Acid Concentration on the Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash](#), *International Journal of Coal Geology*, **259**: (2022)

- [21] He L., Xu Q., Li W., Dong Q., Sun W., **One-Step Separation and Recovery of Rare Earth and Iron from Ndfeb Slurry Via Phosphoric Acid Leaching**, *Journal of Rare Earths*, **40(2)**: 338-344 (2022)
- [۲۲] عبداللهی محمود، علمدارمیلانی سعید، کلینی محمدجواد و صمدزاده یزدی محمدرضا، **بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج حلالی ایتربیوم (Yb) از محلول فروشویی کانسنگ آنومالی ۵ ساغند، مجله علوم و فنون هسته‌ای، ۵۳: ۵۱ تا ۵۶ (۱۳۸۹)**
- [۲۳] رفعتی حنیف، نوع پرست محمد و خانچی علیرضا، **جذب انتخابی Ce(III) و La(III) از محلول ساختگی حاوی یون‌های فلزی با استفاده از رزین Amberlite XAD-4 آغشته به سیانکس ۳۰۲، نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، ۱(۲): ۲۳ تا ۳۰ (۱۳۸۵)**
- [24] Nriagu J.O., **Stability of Vivianite and Ion-Pair Formation in the System $Fe_3(PO_4)_2-H_3PO_4-H_3PO_4-H_2O$** , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**: 459-470 (1972)
- [25] Xin W., Lan Z., Li W., Xiu G., **Selective Extraction of Zinc from Sulfate Leach Solution of Zinc Ore**, *Journal of China Nonferrous Metals Society: English Edition*, **13**: 1435-1439 (2003)
- [26] Drissi S., Refait P., Abdelmoula M., Génin J., **The Preparation And Thermodynamic Properties Of Fe (II), Fe (III) Hydroxide-Carbonate (Green Rust 1); Pourbaix Diagram of Iron in Carbonate-Containing Aqueous Media**, *Corrosion science*, **37**: 2025-2041 (1995)