



فرآوری کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند به روش هضم سولفوریک اسیدی

سعید علمدار میلانی*، مرتضی اکبری، محمد کیایی

پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: امکان استفاده از فرایند هضم اسیدی دما- بالا و کارآیی آن در فرآوری کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند مورد بحث و بررسی قرار گرفت. برای این منظور، نمونه‌هایی از سنگ‌های متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفتند. این نمونه‌ها که حاوی کانی‌های کلسیت، کوارتز، آلپیت، آکتینولیت، ایلمنیت، روتیل، چوکنید، باسننازیت، موناژیت و اسفن بودند، ابتدا با استفاده از روش‌های پیش‌تغلیظ (ثقلی، مغناطیسی و الکترواستاتیکی) مورد پرعیارسازی اولیه قرار گرفتند که در نتیجه میزان کانی‌های سنگین آن‌ها که در نمونه‌های اولیه کم‌تر از ۱۰٪ بود به بیش از ۵۰٪ افزایش یافت. این کار با هدف حذف یا کاهش کلسیت و کانی‌های مزاحم و در نتیجه انحلال بهتر و مصرف کم‌تر اسید انجام شد. در این مرحله از بررسی و با استفاده از کنسانتره‌ی به دست آمده، کارآیی فرآیند هضم اسیدی دما- بالا و اثر پارامترهای مختلف مانند دما، زمان هضم، غلظت سولفوریک اسید، نسبت جامد به مایع و غلظت اکسیدان، با هدف تعیین مقادیر بهینه‌ی آن‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت که حاصل آن دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، زمان هضم ۲ ساعت، غلظت سولفوریک اسید ۱۰٫۸ مول بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱ به ۳، و غلظت نیتریک اسید (اکسیدان) ۵٫۳ مول بر لیتر به عنوان مقادیر بهینه است. تحت این شرایط، اورانیم، توریم، و مجموع عناصر خاکی نادر به میزان، به ترتیب، ۸۵، ۸۳، ۴۲ درصد بازیابی شدند.

کلیدواژه‌ها: کانسار متاسوماتیت، آنومالی ۵ ساغند، کانی‌های اورانیم- توریم، هضم اسیدی، فروشویی

Processing of Metasomatite Deposit of Saghand Anomaly No. 5 by Sulphuric Acid Digestion

S.A. Milani*, M. Akbari, M. Kiaei

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: This paper deals with the study of digestion processes effectiveness in processing metasomatite deposit of the Saghand anomaly No.5. To accomplish the task, the samples from metasomatite rocks of the Saghand anomaly No.5 were studied in laboratory. The sample containing minerals such as calcite, quartz, albite, actinolite, ilmenite, rutil, chevkenide, bastnasite, monazite, and sphen were first concentrated using the method of pre-concentration (electrostatic, magnetic and gravitation) which led to an increase in the rate of their heavy mineral from 10% to 50%. The purpose was to eliminate or reduce, calcite and other obtrusive minerals, and consequently have a better dissolution and a less consumption of acid. At this stage of study, and by using the produced concentrate, the effectiveness of the digesting process, the effect of different parameters such as temperature, digestion time, sulfuric acid concentration, solid-to-liquid ratio and oxidant concentration, with the aim of determining their optimum values, were studied which resulted in the following values for the above-mentioned parameters: temperature: 200°C, digestion time: 2h, sulfuric acid concentration: 10.8M, solid-to-liquid ratio: 0.33 (w/v), and oxidant (nitric acid) concentration: 5.3M. Under these conditions, the recovery extents of uranium, thorium and REE were found to be 85%, 83%, and 42%, respectively.

Keywords: Metasomatite Deposit, Saghand Anomaly No. 5, Uranium-Thorium Minerals, Acid Digestion, Leaching

*email: salamdar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۳/۲۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۱۱/۱۴



۱. مقدمه

با توجه به افزایش تقاضا برای سوخت، محدودیت منابع فسیلی و همچنین اثرات گلخانه‌ای ناشی از انتشار کربن دی‌اکسید ایجاد شده از سوخت‌های هیدروکربنی و زغال، فن‌آوری هسته‌ای یک جای‌گزین مناسب به شمار می‌رود [۱، ۲]. با توجه به اهداف بلندمدت در بخش نیروگاه‌های هسته‌ای و تولید برق از سوخت هسته‌ای و همچنین محدودیت منابع اصلی اورانیم، بازیابی آن از منابع ثانویه مانند فسفریک اسید، آب دریا و منابع خاکی‌های نادر، و استفاده از توریم در رآکتورهای هسته‌ای برای تولید انرژی اجتناب‌ناپذیر است. ضمناً کاربردهای وسیع عناصر خاکی نادر از جمله استفاده به عنوان جاذب نوترون برای اسکاندیم و اوروپیم، اندازه‌گیری شار نوترون برای دیسپروسیم، غلاف نوترون برای گادولینیم، کنترل هسته‌ای برای ارییم و دیگر کاربردهای مشابه در فن‌آوری هسته‌ای برای ایتربیم و لوتسیم، ساخت آلیاژها، آهنرباهای دائمی، باتری‌های قابل شارژ شدن، فیبرهای نوری، ابررساناها، لامپ‌های خلاء، لیزر و همچنین کاربرد در صنایع دارویی باعث توجه ویژه پژوهش‌گران به فرآوری، جداسازی و تخلیص این عناصر در مؤسسات پژوهشی شده است [۳، ۴].

این عناصر در طبیعت به شکل‌های مختلف و در سنگ‌های مختلف یافت می‌شوند. کانی‌های اورانیم و توریم را نمی‌توان به طور مستقیم به عنوان سوخت به کار گرفت بلکه باید با انجام عملیات شیمیایی و فیزیکی متفاوت آن‌ها را به شکل قابل استفاده در رآکتورهای هسته‌ای تبدیل کرد. به دلیل واقع شدن اورانیم و توریم در شبکه‌ی کانی‌های سنگین و مقاوم^(۱) (سخت انحلال) مانند مونازیت (فسفات عناصر خاکی نادر)، زیرکن، زینوتایم^(۲)، توریت که در آن‌ها اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر در داخل شبکه‌ی بلوری با عناصر دیگر پیوندهای بسیار محکمی تشکیل داده‌اند، انجام عملیات فروشویی بر روی این کانی‌ها با مشکلات مصرف بالای عامل فروشویی، خوردگی تجهیزات و نیاز به زمان‌های طولانی برای رسیدن به بازیابی مناسب، توأم است [۵] و باید از روش‌های با شرایط ویژه مانند دما-بالا و زمان طولانی استفاده کرد [۶، ۷]. از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان عملیات هضم^(۳) را نام برد. فتحی حبشی [۸] گزارش کرده است که امکان هضم مونازیت و سایر کانی‌های حاوی اورانیم-توریم به وسیله‌ی هر دو فرایند سولفوریک اسیدی و سود سوزآور وجود دارد. در روش هضم سولفوریک اسیدی، از مواد شیمیایی ارزان و در

دسترس، استفاده می‌شود که به غیر از مواد بی‌ارزش، سایر کانی‌ها از جمله کانی‌های اورانیم-توریم را حل می‌کند و برای تولید در مقیاس بالا مناسب است. اما سود سوزآور داغ، مواد بی‌ارزش (گانگ) را حل می‌کند و عناصر با ارزش را به صورت ترکیب‌های جامد باقی می‌گذارد که می‌توانند برای تشکیل یک کیک از اکسیدهای فلزی آبدار (رسوب‌های اکسیدی فلزی) شستشو داده شده، صاف و خشک شوند.

فرایند هضم سولفوریک اسیدی در برنامه‌ی انرژی اتمی آزمایشگاه آمس^(۴) و در دانشکده‌ی ایالتی ایووا و فرایند هضم با سود سوزآور با همکاری مؤسسه‌ی باتلت مموریال^(۵) به کار گرفته شده است. جزئیات این فرایندها و سایر روش‌های هضم ماسه‌های مونازیتی در منابع [۶، ۷، ۹] توصیف شده است.

ویجی الاکشمی و همکاران (۲۰۰۱) نمونه‌ی کانی زینوتایم را تحت عملیات جداسازی ثقلی، مغناطیسی و الکتریکی قرار داده، کنسانتره‌ی به دست آمده را به وسیله‌ی سولفوریک اسید با نسبت وزنی کنسانتره به اسید ۲/۵ در مدت ۶ ساعت و در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هضم، و سپس با آب، تحت عملیات فروشویی قراردادند [۱۰].

گوپتا و همکاران (۲۰۰۲)، برای بازیابی اورانیم، توریم و لانتانیدها (با نمایندگی سریم و لانتانیم) از ماسه‌های مونازیتی، نمونه‌ی ماسه‌های مونازیتی را با استفاده از مخلوط هیدروفلوریک، نیتریک و پرکلریک اسید غلیظ (با نسبت ۳ به ۱/۵ به ۱) در ظروف تفلونی و در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هضم، و پس از تبخیر کامل تا خشک شدن، جامد را در نیتریک اسید ۵ مولار حل کردند [۹]. در همان سال الحسینی و همکاران [۱۱] کانسنگ کاب امیری مصر را پس از خردایش در اندازه‌ی ۷۴ μm-، با سولفوریک اسید ۱۰/۸ مولار، با نسبت وزنی کانسنگ به اسید ۱ به ۲، در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در مدت ۲ ساعت مورد فروشویی هم‌زنی قرار دادند و به بازیابی، به ترتیب، برابر با ۷۰ و ۸۶٪ برای توریم و عناصر خاکی نادر دست یافتند، ولی بازیابی اورانیم از ۶۰٪ فراتر نرفت.

لی و همکاران (۲۰۰۴) برای جداسازی اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر از سنگ معدن باستانزیت بائوتو^(۶) چین آن را در سولفوریک اسید غلیظ در دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هضم و محصولات کلسینه شده را با آب حل کردند [۷].

سوئه و همکاران (۲۰۰۸) برای استخراج لانتانیم از کنسانتره‌ی مونازیت آن را با سود سوزآور در دمای ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



شد. وزن کل نمونه در حدود ۱۰۰۰ کیلوگرم و از ۲۷۰ نقطه برداشت شده بود. هر نمونه تا ابعاد ۳/۳۵- میلی‌متر مورد خریدار قرار گرفته و از هر نمونه ۱ کیلوگرم جدا شد. پس از مخلوط کردن همه‌ی ۲۷۰ کیلوگرم، با استفاده از تقسیم‌کننده‌ی شانه‌ای نمونه به چهار قسمت مساوی تقسیم شد و یک قسمت از این چهار قسمت در این پژوهش مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت [۱۵].

سولفوریک اسید، نیتریک اسید و سایر مواد شیمیایی، همگی با خلوص تجزیه‌ای و محصول شرکت‌های مرک و فلوکا بودند.

۲.۲ تجهیزات آزمایش

عملیات خریدار به وسیله‌ی سنگ‌شکن فکی مدل رج^(۷) و آسیای گلوله‌ای مدل ایکس.ام. بی ۶۷^(۸) به انجام رسید. تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی نماینده، و کنسانتره‌ی حاصل از پیش‌تخلیظ آن، با استفاده از طیف‌سنج فلورسانسی پرتو ایکس مدل Axford ED ۲۰۰۰ انجام شد.

آزمایش‌های هضم در اتوکلاو استوانه‌ای شکل از جنس فولاد مقاوم در برابر اسید و باز و قابل تنظیم به طور خودکار در $\pm 2^\circ\text{C}$ در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا 330°C انجام شد. این اتوکلاو دارای حجم و تندی چرخش به ترتیب، ۲۵۰ میلی‌لیتر و ۱۳۰ دور بر دقیقه بود. دمای درون اتوکلاو از طریق یک محفظه‌ی گرمایشی خارجی عایق‌بندی شده تأمین می‌شد.

غلظت یون‌های اورانیم و دیگر یون‌ها در محلول‌های فروشویی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری اتمی- پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) مدل واریان لیبرتی ۱۵۰ اندازه‌یابی شد.

۳.۲ روش آزمایش

نمونه‌ی نماینده‌ی کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند (با ترکیب مندرج در جدول ۱)، ابتدا توسط سنگ‌شکن فکی و سپس توسط آسیای گلوله‌ای تا اندازه‌ی ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون مورد خریدار قرار گرفت [۱۷، ۱۸]. برای تعیین توزیع اورانیم در محدوده‌های مختلف دانه‌بندی، از سرند آزمایشگاهی استفاده شد. اندازه‌های در نظر گرفته شده ۷۵، ۱۰۵، ۱۲۵ و ۱۸۰ میکرون بودند.

با توجه به کارهای قبلی و مطالعات انجام شده [۱۵] عیار اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر در کانی‌های کلسیت، کوارتز، آلپیت، ترمولیت، اکتینولیت خیلی کم و بعضاً صفر

و در مدت ۳ ساعت هضم کرده، لانتانیم را به صورت هیدروکسید رسوب دادند که در ادامه در دمای ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با نیتریک اسید حل شد [۱۲]. در همان سال هاتوی و همکاران برای بازیابی نیوبیم از کنسانتره‌ی کلمبیت- تانتالیت، آن را با استفاده از مخلوط هیدرو فلوریک اسید ۶N و سولفوریک اسید ۱N در ظروف تفلونی در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در مدت ۱۵ دقیقه هضم کردند [۱۳].

باهاتی و همکاران (۲۰۱۱) استخراج و جداسازی کروماتوگرافیکی خاکی‌های نادر از کانی‌های نادر خاکی را از طریق هضم نمونه‌ی معدنی با سولفوریک اسید ۱۸ مولار، در دمای ۱۱۰ تا ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی آزمایشگاهی قرار دادند [۱۴].

تنها مطالعه‌های محدودی به فرآوری کانسار آنومالی ۵ ساغند پرداخته‌اند. در سال ۲۰۰۰، کیایی برای فرآوری اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند آن را تحت عملیات جداسازی ثقلی، مغناطیسی و الکتریکی قرار داده، کنسانتره‌ی به دست آمده را در شرایط معمولی با نسبت کنسانتره به سولفوریک اسید ۱ به ۲، در دمای محیط، با سرعت هم‌زنی ۶۰ دور بر دقیقه و در مدت ۶ ساعت تحت عملیات فروشویی قرار داد و از این طریق توانست تنها ۶۳٪ اورانیم را در فاز آبی بازیابی کند [۱۵].

در سال ۲۰۱۰، حمیدیان با تلفیق روش پیش‌فرآوری و انحلال میکروبی توانست تنها ۶۰٪ اورانیم را از کانسنگ کم‌عیار آنومالی ۵ ساغند در فاز آبی بازیابی کند [۱۶].

این مقاله با هدف اصلی افزایش میزان بازیابی اورانیم از کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند، امکان استفاده از فرایند هضم اسیدی دما- بالا و کارایی آن را مورد بررسی قرار می‌دهد. اثر متغیرهای فرایندی دما، زمان هضم، غلظت سولفوریک اسید، نسبت ماده‌ی معدنی به اسید و غلظت اکسیدان (نیتریک اسید) نیز با هدف تعیین مقادیر بهینه‌ی آن‌ها و معرفی شرایط بهینه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد و معرف‌ها

ماده‌ی معدنی ورودی، نمونه‌ی نماینده‌ی کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند بود. نمونه‌برداری به صورت سطحی بود و از سه توده و از هر توده ۹۰ نقطه و با وزن‌های مساوی نمونه جمع‌آوری



کنسانتره‌ی سنگین حاصل از میز، توسط جداکننده‌ی مغناطیسی شدت- بالا با شدت ۱٫۷ تسلا و بخش مغناطیس آن توسط جداکننده‌ی مغناطیسی شدت- پایین با شدت ۰٫۵ تسلا مورد جداسازی مغناطیسی قرار گرفت. خروجی جداکننده‌ی مغناطیسی شدت- پایین توسط جداکننده‌ی الکترواستاتیکی با شدت ۲۰ کیلوولت تحت جدایش الکتریکی قرار گرفت. در تمامی موارد شرایط دستگاه بهینه شده بود [۱۷، ۱۸].

کنسانتره‌ی به دست آمده از مراحل پیش تغلیظ در دستگاه نمونه کوب برای دست‌یابی به اندازه‌ی ۷۵- میکرون مورد خردایش مجدد قرار گرفت و آزمایش‌های هضم اسیدی بر روی نمونه‌های کنسانتره با اندازه‌ی ذره‌ی ۷۵- میکرون انجام شد [۱۱]. شرایط کلی اولین آزمایش هضم اسیدی براساس نتایج کانی‌شناسی و با توجه به کارهای قبلی و مطالعه‌های انجام شده صورت گرفت [۱۱، ۱۹] که عبارت‌اند از: وزن نمونه ۲۵ گرم، ابعاد نمونه ۷۵- میکرون، غلظت سولفوریک اسید ۱۸ مول بر لیتر، دما ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۳ به ۱ و زمان ۲ ساعت.

به منظور افزایش بازیابی اورانیم، محیط عملیات هضم در وضعیت اکسایشی قرار داده شد [۱۹]. برای این منظور از نیتریک اسید به عنوان اکسیدان استفاده شد [۱۱]. برای بررسی تأثیر غلظت اکسیدان بر بازیابی اورانیم، آزمایش‌هایی در محدوده‌ی غلظتی ۰ تا ۱۲٫۷ مول بر لیتر نیتریک اسید به انجام رسید.

است. در نتیجه این کانی‌ها جزء کانی‌های مزاحم محسوب می‌شوند و مشکلاتی را در فرایند هضم و هم‌چنین فرایندهای بعد از آن از جمله استخراج حلالی به وجود می‌آورند. هم‌چنین، براساس اطلاعات جدول ۱ میزان بالای CaO در نمونه (۱۲/۳٪) مصرف بالای عامل هضم را به دنبال داشت و لازم بود به نحوی از نمونه‌ی اولیه جدا شود. چون مهم‌ترین عامل در مصرف بیش از اندازه‌ی اسید، وجود مقدار نسبتاً زیاد CaO است [۱۵]. از این‌رو مرحله‌ی پیش‌تغلیظ به منظور حذف این کانی‌ها قبل از انجام فرایند هضم، ضروری بود. در کانسار مورد بررسی کانی‌های مختلف با اختلاف قابل ملاحظه در خواص ثقلی، مغناطیسی و الکتریکی از جمله کانی‌های آهن (با چگالی و خاصیت مغناطیسی بالا) و تیتانیم (با چگالی بالا و خاصیت الکتریکی شدید) در مقابل کانی‌های سبک و بعضاً غیرمغناطیسی و غیرالکتریکی مانند کوارتز، آلپیت و رس وجود دارند. بنابراین، از روش‌های ثقلی (میز لرزان)، مغناطیسی و الکتریکی استفاده شد.

نمونه‌ی خرد شده، با استفاده از میز لرزان نوع ویفلی با سطح میز ۲۴×۵۰ اینچ مربع تحت جدایش ثقلی قرار گرفت. عملیات میز ثقلی بر روی اندازه‌های مختلف نمونه‌های حاصل از تجزیه‌ی سرنده‌ی انجام شد. در این آزمایش‌ها کانی‌های سنگین که به رنگ سیاه بودند از سایر کانی‌های باطله که عمدتاً به رنگ سبز و قرمز بودند جدا شدند. کانی‌های سبز عمدتاً شامل اکتینولیت و ترمولیت و کانی‌های قرمز در برگیرنده‌ی آلپیت بودند. هم‌چنین کانی‌های کوارتز و کلسیت که به رنگ سفید بودند در بین کانی‌های باطله وجود داشتند. برای تعیین درصد فراوانی این کانی‌ها از روش دانه‌شماری استفاده شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه‌ی نماینده‌ی کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند

ترکیب	مقدار (%)	عنصر	مقدار (ppm)	عنصر	مقدار (ppm)
SiO ₂	۵۵٫۰۳	Ba	۴۰٫۱	S	۵
Al ₂ O ₃	۷٫۴	Co	۴۹	Th	۲۲۳
Fe ₂ O ₃	۸٫۱۴	Cr	۳۷۳	U	۴۵۰
CaO	۱۲٫۳۱	Cl	۲۲۳	V	۱۴۶
K ₂ O	۰٫۱۷	Cu	۲۰	W	۱۱۸
MgO	۹٫۴۱	Ga	۱۴	Y	۱۴۲۴
Na ₂ O	۴٫۲۴	Hf	۱۰	Zn	۱۷۰
MnO	۰٫۴۴	Ni	۴۲	Zr	۱۷۴
TiO ₂	۲٫۲۲	Rb	۱۶	Pb	۵۹
P ₂ O ₅	۰٫۰۴	Sr	۱۰۳	Nd	۲۹۸
		Nb	۹۵	Ce	۱۰۴۳
		As	۱۵	La	۹۴۶



۴.۲ تجزیه‌ی شیمیایی

در جدول ۲ انجام شد. روش کار تغییر تنها یک متغیر در هر زمان^(۹) بود.

محصول به دست آمده از فرایند هضم خمیر ضخیمی از سولفات‌های بدون آب بود که در پایان هر آزمایش پس از رقیق شدن با آب با نسبت وزنی ۱۰ به ۱ عمل انحلال آن با استفاده از فروشویی هم‌زنی در مدت ۳ ساعت به انجام رسید. سپس محلول از صافی عبور داد شد و فاز مایع روشن و جامد عیارسنجی شدند. بازیابی اورانیم (و در مواردی، دیگر عناصر) چنین محاسبه شد [۲۰]

$$\text{Recovery\%} = [(C_p V_p) / (W_1 C_1)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن $W_1(g)$ وزن کنسانتره، $C_1(%)$ درصد اورانیم در کنسانتره، $V_p(L)$ حجم محلول فروشویی، و $C_p(g L^{-1})$ غلظت اورانیم در محلول فروشویی است.

۵.۲ بررسی پارامترهای مؤثر بر عملیات هضم اسیدی

برای بررسی اثر متغیرهای فرایندی بر عملیات هضم و تعیین مقدار بهینه‌ی آن‌ها، آزمایش‌هایی در شرایط مختلف داده شده

۳. یافته‌ها و بحث

۳.۱ کانه‌آرایی

نتایج تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی نماینده‌ی کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند در جدول ۱ داده شده است.

درصد فراوانی و عیار کانی‌های مختلف در کنسانتره‌ی به دست آمده از میز ثقلی و جدایش مغناطیسی، به ترتیب، در جدول‌های ۳ و ۴ داده شده است. براساس اطلاعات جدول ۳ فراوانی کانی‌های سنگین (سیاه) به طور متوسط از ۱۰٪ در نمونه‌ی اولیه به ۵۰٪ رسیده است و اطلاعات جدول ۴ حاکی از آن است که عیار کلسیت و اورانیم در کنسانتره‌ی حاصل از عملیات پیش‌تغلیظ به ترتیب ۳٪ و ۱۲۳۸ ppm است که با توجه به عیار این کانی‌ها در نمونه‌ی اولیه که به ترتیب ۱۲/۳٪ و ۴۵۰ ppm بود، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات پیش‌تغلیظ و به ویژه میز ثقلی (با ۶۶٪ بازیابی) کارآیی بسیار خوبی در حذف کانی‌های مزاحم و افزایش عیار اورانیم داشته است.

جدول ۲. شرایط آزمایش‌های هضم اسیدی

مقدارهای ثابت					مقدارهای متغیر	متغیر
غلظت اکسیدان HNO_3 ($mol L^{-1}$)	نسبت S/L	زمان (h)	غلظت سولفوریک اسید ($mol L^{-1}$)	دما		
۰	۳	۲	۱۸	-	۳۳۰، ۳۰۰، ۲۷۰، ۲۵۰، ۲۲۰، ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰	دما
۰	۳	۲	-	۲۰۰	۱۸، ۱۵، ۱۴، ۱۲، ۱۰، ۸، ۹	غلظت H_2SO_4 ($mol L^{-1}$)
۰	۳	-	۱۰، ۸	۲۰۰	۵، ۴، ۳، ۵، ۳، ۲، ۵، ۲، ۱	زمان (h)
۰	-	۲	۱۰، ۸	۲۰۰	۰، ۵، ۰، ۳۳، ۰، ۲۵، ۰، ۱۶، ۰، ۱۳	نسبت S/L
-	۳	۲	۱۰، ۸	۲۰۰	۱۲، ۷، ۱۰، ۸، ۴، ۵، ۳، ۲، ۲، ۰	غلظت اکسیدان HNO_3 ($mol L^{-1}$)

جدول ۳. نتایج دانه‌شماری در کنسانتره‌ی حاصل از میز ثقلی در ابعاد مختلف

-۸۰ تا +۱۲۰			-۱۲۰ تا +۱۴۰			-۱۴۰ تا +۲۰۰			ابعاد مقطع
سبز	سیاه	قرمز	سبز	سیاه	قرمز	سبز	سیاه	قرمز	
۵۵	۵۷	۱۴	۱۰۵	۱۰۷	۲۲	۵۰	۱۳۱	۲	۱
۶۴	۵۲	۱۵	۹۰	۶۳	۲۴	۴۱	۱۳۶	۳	۲
۳۹	۴۲	۱۳	۱۰۴	۶۶	۱۳	۲۸	۱۱۱	۱۰	۳
۶۹	۳۰	۱۲	۱۰۸	۱۰۲	۲۴	۲۸	۷۸	۵	۴
۲۲۷	۱۸۱	۵۴	۴۰۷	۳۳۸	۸۳	۱۴۷	۴۵۶	۲۰	Σ
۳۳٪	۵۵٪	۱۲٪	۴۳٪	۴۷٪	۱۰٪	۳۴٪	۵۱٪	۱۵٪	فراوانی



جدول ۴. عیار کانی‌های مختلف در کنسانتره‌ی حاصل از عملیات پیش‌تغلیظ

Ce (ppm)	Y (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
۲۶۵۸	۸۴۴	۱۲۳۸	۵۸۵	۳۸٫۷۰	۶٫۹۶۲	۳	۱۲٫۲۷

اورانیم، و کاهش متعاقب قدرت اسیدی محیط برای انحلال کانه‌های اورانیم است [۸].

۳.۲.۳ اثر زمان

مطالعه و بررسی اثر زمان بر عملیات هضم، در بازه‌ی زمانی ۱ تا ۵ ساعت انجام شد. مقدارهای دما و غلظت سولفوریک اسید در این آزمایش‌ها، مقدارهای بهینه‌ی به دست آمده از آزمایش‌های پیشین بودند. نتایج این رشته از آزمایش‌ها، نموده شده در شکل ۳ حاکی از آن است که بیش‌ترین بازیابی اورانیم در زمان ۲ ساعت حاصل شد. زمان‌های بزرگ‌تر از ۲ ساعت کاهش بازیابی اورانیم را به دنبال دارد. دلیل این کاهش بازیابی احتمالاً ناپایداری کمپلکس‌های اورانیم سولفات حاصل است [۲۱].

با توجه به شکل ۳، زمان بهینه برای انحلال کنسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند، ۲ ساعت تعیین شد.

۴.۲.۳ اثر نسبت جامد به مایع

بررسی اثر نسبت جامد به مایع بر بازیابی اورانیم با نسبت‌های جامد به مایع ۰٫۱۳، ۰٫۱۶، ۰٫۲۵، ۰٫۳۳ و ۰٫۵ (W/V) انجام شد. در این آزمایش‌ها مقدارهای دما، غلظت سولفوریک اسید و زمان مقدارهای بهینه‌ی به دست آمده از آزمایش‌های پیشین بودند.

نتایج این بررسی (شکل ۴)، نشان‌دهنده‌ی آن است که بیش‌ترین بازیابی اورانیم (۶۳٪) در نسبت جامد به مایع ۰٫۳۳ (W/V) حاصل شد. هم‌چنین ملاحظه می‌شود که هم با افزایش و هم با کاهش نسبت جامد به مایع، بازیابی اورانیم کاهش می‌یابد. با کاهش نسبت جامد به مایع، انحلال کانی‌هایی چون ژنپس، آلپیت و منیتیت افزایش یافته و ژل حاصل به صورت پوششی بر روی کانی‌های اورانیم‌دار عمل نموده و لایه‌ی نفوذناپذیری را ایجاد می‌کند که مانع رسیدن اسید به قسمت‌های داخلی کانی و در نتیجه کاهش انحلال کانی‌های اورانیم‌دار می‌شود؛ از طرف دیگر با افزایش نسبت جامد به مایع به ۰٫۵، کاهش قابل توجهی در بازیابی اورانیم، به دلیل واکنش ناقص [۸]، مشاهده می‌شود.

۲.۳ پارامترهای مؤثر بر فرایند هضم

۱.۲.۳ اثر دما

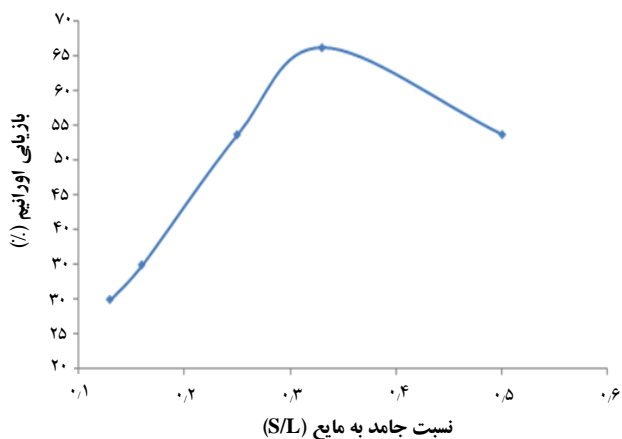
از آن‌جایی که عملیات هضم، عملیات دما-بالا هستند، پارامتر دما یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر عملیات هضم است. آزمایش‌های تعیین اثر دما، در گستره‌ی دمایی ۱۰۰ تا ۳۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شدند. دیگر شرایط آزمایش ثابت بود. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بازیابی اورانیم با افزایش دما تا ۲۰۰°C افزایش می‌یابد. بالای ۲۰۰°C بازیابی اورانیم کاهش می‌یابد. این کاهش بازیابی ممکن است یا از کاهش^(۱۰) و آب‌زدایی^(۱۱) جزئی اورانیم، توریم و برخی عناصر خاکی نادر ناشی شود که نمک‌های سولفات نامحلول تشکیل می‌دهند [۱۱] یا به دلیل تشکیل پیروفسفات اورانیم-توریم نامحلول باشد [۸]. در منابع موجود، دمای بهینه برای فرآوری کانی‌های مونازیت و زنونیم از طریق هضم اسیدی ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش شده است [۸، ۱۱، ۱۰].

۲.۲.۳ اثر غلظت اسید

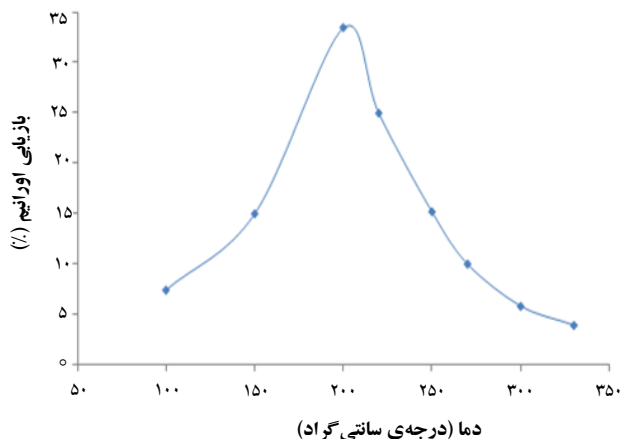
غلظت اسید یکی از پارامترهای اساسی در عملیات هضم اسیدی است. با توجه به این‌که عملیات هضم معمولاً در مورد کانی‌های سخت انحلال به کار گرفته می‌شود در نتیجه مصرف اسید بالا است. بررسی تأثیر غلظت اسید بر عملیات هضم کنسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند، در بازه‌ی غلظتی ۹ تا ۱۸ مول بر لیتر محلول سولفوریک اسید، در دمای بهینه‌ی به دست آمده از آزمایش‌های پیشین انجام شد.

نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که هضم کنسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند، در غلظت ۱۰٫۸ مول بر لیتر سولفوریک اسید بیشینه است. الحسینی [۱۱] برای فروشویی کانسنگ کاپ امیری مصر با سولفوریک اسید به نتیجه‌ی مشابهی دست یافت و اسکندری [۱۷] گزارش نمود که برای هضم مؤثر کانسنگ توریم-اورانیم زیرگان سولفوریک اسید ۱۰ مولار کافی است.

کاهش بازیابی اورانیم در غلظت‌های بالاتر سولفوریک اسید ناشی از افزایش انحلال کانی‌های بی‌ارزش درگیر با کانی‌های



شکل ۴. بازیابی اورانیم به صورت تابعی از نسبت جامد به مایع S/L. (t=۲h, T=۲۰۰ °C, [H₂SO₄]=۱۰,۸ mol L⁻¹, grain size=-۷۵ μm)



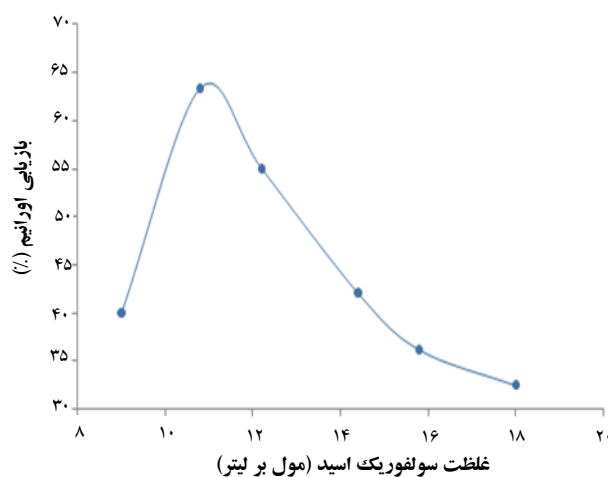
شکل ۱. اثر دما بر بازیابی اورانیم. (grain size = -۷۵ μm, t=۲h, S/L = ۰,۳۳, [H₂SO₄]=۱۸ mol L⁻¹)

۵.۲.۳ اثر غلظت اکسیدان (HNO₃)

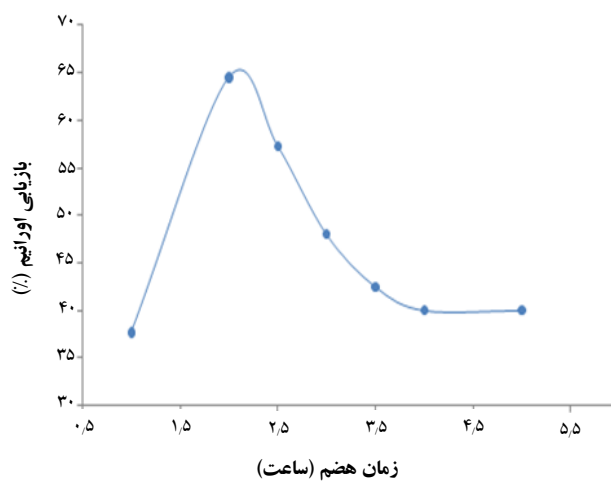
برای تعیین غلظت کمینه‌ی نیتریک اسید مورد نیاز برای انحلال بیشینه‌ی کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند، آزمایش‌هایی در محدوده‌ی غلظتی ۰ تا ۱۲,۷ مول بر لیتر نیتریک اسید انجام شد. در تمامی این آزمایش‌ها سایر پارامترها ثابت بوده و مقادیرهای آن‌ها، مقادیرهای بهینه‌ی به دست آمده از آزمایش‌های پیشین بود.

با توجه به نتایج به دست آمده (شکل ۵)، استفاده از اکسیدان بازیابی اورانیم را افزایش داد. بیش‌ترین بازیابی اورانیم (۸۵٪) در غلظت ۵,۳ مول بر لیتر نیتریک اسید، به دست آمد. افزایش بیش‌تر غلظت نیتریک اسید بازیابی اورانیم را کاهش داد. این کاهش ممکن است به دلیل تشکیل پوشش محافظتی غیر قابل انحلال اکسیدهای اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر باشد [۱۱].

هنگامی که نمونه‌ی کنسانتره‌ی خرد شده (-۷۵μm)، با مخلوطی از سولفوریک اسید (۱۰,۸ M) و نیتریک اسید (۵,۳ M) به نسبت (وزنی- حجمی) ۱ به ۳ در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت واکنش داده شد، بیشینه بازیابی اورانیم ۸۵ درصد به دست آمد. اسکندری [۱۷] با هضم کانسنگ توریم- اورانیم زیرگان با هدف استخراج توریم از آن با مخلوطی از سولفوریک اسید (۱۰ M) و نیتریک اسید (۵ M) به نسبت (وزنی- حجمی) ۱ به ۲,۵ در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در مدت ۵ ساعت اورانیم و توریم را به میزان، به ترتیب، برابر با ۸۸ و ۹۰ درصد بازیابی نمود. اختلاف جزئی، با توجه به شرایط کانی شناختی متفاوت کانسنگ‌های مورد بررسی قابل توجه به نظر می‌رسد.



شکل ۲. تأثیر غلظت سولفوریک اسید بر بازیابی اورانیم. (grain size=-۷۵ μm, t=۲h, S/L = ۰,۳۳, T=۲۰۰ °C)

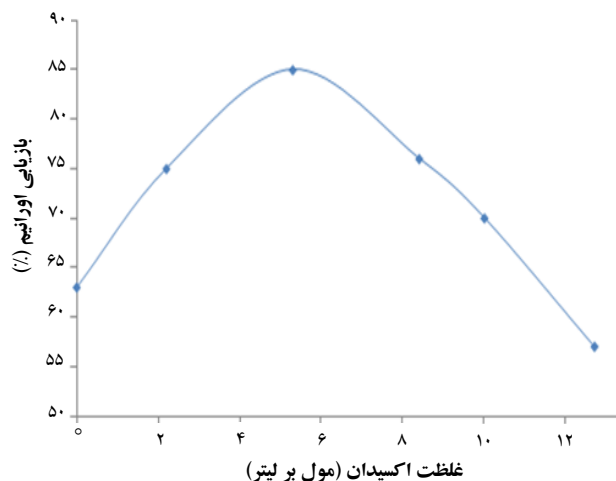


شکل ۳. تغییرات بازیابی اورانیم با زمان. (grain size = -۷۵ μm, S/L = ۰,۳۳, T=۲۰۰ °C, [H₂SO₄]=۱۰,۸ mol L⁻¹)



پی نوشت ها

۱. Refractory Minerals
۲. Xenotime
۳. Digestion
۴. Ames
۵. Battelle Memorial
۶. Baoto
۷. Retch
۸. XMB-67
۹. OVAT
۱۰. Reduction
۱۱. Dehydration



شکل ۵. رابطه بین غلظت اکسیدان (HNO_3) و بازیابی اورانیم. ($S/L=0.33$, $t=2h$, $T=200$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=10.8 \text{ mol L}^{-1}$, grain size= $75 \mu\text{m}$).

۴. نتیجه گیری

تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی اولیه با استفاده از فلوتورسانی پرتو ایکس (XRF)، بیش‌ترین عیار اورانیم را 450 ppm به دست داد. نتایج به دست آمده از عملیات پیش‌تغلیظ برای حذف کانی‌های باطله، نشان داد که میز ثقلی کارآیی بسیار خوبی در جدایش کانی‌های باطله و افزایش عیار اورانیم داشت به طوری که میزان کلسیت که در نمونه‌ی اولیه 12.3% بود در کنسانتره‌ی حاصل از میز ثقلی به 3% کاهش یافت. هم‌چنین با استفاده از روش دانه‌شماری که بر روی کنسانتره‌ی میز ثقلی انجام شد، نتیجه گرفته شد که فراوانی اورانیم از 10% در نمونه‌ی اولیه به 50% در نمونه‌ی تغلیظ شده به وسیله‌ی میز ثقلی و جدایش مغناطیسی-الکتریکی افزایش یافت. عیار اورانیم در کنسانتره‌ی حاصل از میز ثقلی و جدایش مغناطیسی-الکتریکی تا 1238 ppm افزایش داشت.

مشخص شد که کانسار متاسوماتیت آنومالی ۵ ساغند در محیط سولفوریک اسید تجزیه می‌شود. شرایط بهینه از مخلوط نمودن کنسانتره‌ی حاصل از عملیات پیش‌تغلیظ کانسار آنومالی ۵ ساغند خرد شده ($75 \mu\text{m}$) با مخلوطی از سولفوریک اسید (10.8 M) و نیتریک اسید (5.3 M) به نسبت ۱ به ۳، و گرمایش آن به مدت ۲ ساعت در دمای 200 درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمد. تحت این شرایط، بازیابی اورانیم، توریم و مجموع عناصر خاکی نادر، به ترتیب، 85 ، 83 و 42 درصد بود.



1. R. Meera, Synergistic solvent extraction of thorium(IV) and uranium(VI) with R-Diketones in presence of oxo-donors, Ph.D. thesis, India (2004) 1-5.
2. International Atomic Energy Agency, Thorium fuel cycles: potential benefits and challenges, IAEA report, Vienna (2005).
3. R. Lundi, J.R. Wilson, Rare earth metals find interesting new uses despite lack of engineering data, Imperial College Press (2002).
4. K. Kondo, E. Kamio, Separation of rare earth metals with a polymeric microcapsule membrane, Desalination 144 (2002) 249-254.
5. F. Habashi, A Textbook of hydrometallurgy, Extractive metallurgy, Quebec, Enr, 65-95 (1993) 243-249.
6. F.L. Cathbert, Thorium production technology, National Lead Compony of Ohio, United State of Amearica (1958) 104-120.
7. D. Li, Y. Zuo, S. Meng, Separation of Thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method, J. Alloys and Compounds, 374 (2004) 431-433.
8. F. Habashi, Handbook of Extractive Hydrometallurgy, Vol. III, New York (1997) 1650-1665.
9. B. Gupta, P. Malik, A. Deep, Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite, J. Radioanal. Nucl. Chem. 252 (2002) 451-456.
10. R. Vijayalakshmi, S.L. Mishra, H. Singh, C.K. Gupta, Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths, Hydrometallurgy, 61 (2001) 75-80.
11. M. El-Hussaini, M. Omneya, M.A. Mahdy, Sulfuric acid leaching of Kab Amiri niobium-tantalum bearing minerals, Central Eastern Desert, Egy, Hydrometallurgy, 64 (2002) 219-229.
12. N.N. Soe, L.T. Shwe, K.T. Lwin, Study on Extraction of lanthanum oxide from monazite concentrate, World Academy of Science, Engineering and Technology, 22 (2008).
13. H.H. Htwe, K.T. Lwin, Study on extraction of niobium oxide from Columbite-Tantalite concentrate, World Academy of Science, Engineering and Technology, 46 (2008).
14. H.H. Bahti, Y. Mulyasih, A. Anggraeni, Extraction and chromatographic studies on rare-earth elements (REEs) from their minerals: the prospect of REEs production in Indonesia, Proceedings of the 2nd international seminar on chemistry, Jatinangor, 24-25 November (2011) 421-430.
15. M. Kiaie, Uranium and thorium processing investigation in Saghand-Anomaly 5, Master degree thesis, Bahonar Uni. (2000) 26-36.
16. H. Hamidiyan, Increasing Uranium Leachability from Refractory and Low Grade Ore Using Microbial Leaching, Ph.D. thesis, Azad university, Researches and Sciences Campus (2010) 53-104.
17. M. Eskandari Nasab, Separation of thorium, uranium, lanthanides and actinides from Zarigan leach solution using solvent extraction, Ph.D. thesis, Bahonar Uni. (2010) 60-68.
18. M. Gafari, M. Eskandari, Determination of optimum process of ball mill variables, Bachelor's degree thesis, Bahonar Uni., Zarand faculty (2008) 42-50.
19. S.A. Milani, B. Rezai, A. Emami, Determination of optimum process conditions for sulfuric acid dissolution of Zarigan thorium-uranium ore using Taguchi method, Journal of nuclear science and technology, 60 (2012) 49-57.
20. Z. Chenglong, Z. Youcai, Mechanochemical leaching of sphalerite in an alkaline solution containing lead carbonate, Hydrometallurgy, 100 (2009) 56-59.
21. A.M. Abdel-Rehim, An innovative method for processing Egyptian monazite, Hydrometallurgy, 67 (2002) 9-17.