



Sci. and Tech. note  
یادداشت علمی و فنی

## فروشویی قلیایی - اتوکلاوی کانی‌های مقاوم اورانیم - توریم

سعید علمدار میلانی<sup>۱\*</sup>، عباس سام<sup>۲</sup>

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۳۶۵، تهران - ایران  
۲. بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، صندوق پستی: ۷۶۱۶۹۱۴۱۱۱، کرمان - ایران

**چکیده:** این مقاله به مطالعه و بررسی یک روش نوآورانه برای فرآوری کانی‌های مقاوم ماسه‌های ساحلی دریای عمان از طریق فروشویی قلیایی در اتوکلاو آسیای گلوله‌ای، که در آن خردایش و فروشویی کانی‌ها به طور هم‌زمان انجام می‌شود، می‌پردازد. این مطالعه با جداسازی انتخابی توریم و اورانیم از طریق فروشویی اتوکلاوی کیک هیدروکسید حاصل، با محلول‌های آمونیم کربنات - بی کربنات ادامه می‌یابد. این روش بر مبنای این حقیقت استوار است که توریم و اورانیم با آمونیم کربنات کمپلکس‌های کربنات محلول تشکیل می‌دهند، در حالی که لانتانیدها، کربنات‌های مضاعف کم محلول پدید می‌آورند. فروشویی کامل (۹۸.۰٪) کنسانتره کانی‌های سنگین و مقاوم حاصل از فرآوری فیزیکی ماسه‌های ساحلی دریای عمان در ۱۵۰ و ۱۷۵°C، ظرف مدت، به ترتیب، ۲.۵ و ۲ ساعت حاصل شد که طی آن کیک هیدروکسید عناصر اورانیم، توریم و خاکی‌های نادر تولید گردید. عملیات فروشویی در اتوکلاو آسیای گلوله‌ای در نتیجه‌ی عمل خردایشی گلوله‌های فولادی، برداشت مداوم لایه‌ی هیدروکسید از سطوح ذرات تحت واکنش، و تماس مداوم سطح کانی با محلول قلیایی تسریع و تشدید گردید. مطالعه‌ی فروشویی کربنات‌های انتخابی تحت فشار کیک هیدروکسید با محلول‌های کربنات - بی کربنات در اتوکلاو نشان داد که بازیابی کامل توریم (۹۷.۵٪) همراه با بازیابی اورانیم (۹۰.۸٪) و جداسازی آن‌ها از لانتانیدها در دمای ۷۰ تا ۸۰°C و در مدت ۱ تا ۲ ساعت به انجام رسید. میزان استخراج لانتانیدها به درون محلول کربنات ناچیز بوده و به طور متوسط از ۴.۶٪ فراتر نرفت.

**کلید واژه‌ها:** فروشویی قلیایی اتوکلاوی، کانی‌های مقاوم اورانیم - توریم، اتوکلاو آسیای گلوله‌ای، ماسه‌های ساحلی دریای عمان

## Alkaline Autoclave Leaching of Refractory Uranium-Thorium Minerals

S.A. Milani<sup>1\*</sup>, A. Sam<sup>2</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran  
2. Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, P.O.Box: 7616914111, Kerman - Iran

**Abstract:** This paper deals with the study of an innovative method for processing the Oman placer ores by alkaline leaching in ball mill autoclaves, where grinding and leaching of the refractory minerals take place simultaneously. This was followed by the selective separation of thorium and uranium from lanthanides by autoclave leaching of the hydroxide cake with ammonium carbonate-bicarbonate solutions. The introduced method is based on the fact that thorium and uranium form soluble carbonate complexes with ammonium carbonate, while lanthanides form sparingly soluble double carbonates. It was found that a complete alkaline leaching of Oman placer ores (98.0%) was attained at 150 and 175°C within 2.5 and 2h, respectively. Oman placer ores leaching was intensified and accelerated in a ball mill autoclaves as a result of the grinding action of steel balls, removal of the hydroxide layer covering ores grains and the continuous contact of fresh ore grains with alkaline solution. The study of selective carbonate processing of hydroxide cake with ammonium carbonate-bicarbonate solutions on autoclave under pressure revealed that the complete thorium recovery (97.5%) with uranium recovery (90.8%) and their separation from the lanthanides were attained at 70-80°C during 1-2h. The extraction of lanthanides in carbonate solution was low and did not exceed 4.6%.

**Keywords:** Alkaline Autoclave Leaching, Uranium-Thorium Refractory Minerals, Ball Mill Autoclave, Oman Placer

\*email: salamdar@aeoi.org.ir



## ۱. مقدمه

دیجیتالی دما و زمان استفاده شد. در اغلب واکنش‌های درون اتوکلاو، محصولات واکنش مواد غیرمحلولی را بر روی سطح کانی‌ها تولید می‌کنند که مانع نفوذ عامل فروشویی به سطح کانی و در نتیجه باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود. به همین دلیل، در اتوکلاو مذکور، از ترکیب ابعاد و وزن مختلف گلوله‌های فولادی ضدزنگ استفاده شده است. نقش این گلوله‌ها در درجه‌ی اول به عنوان روشی جدید در خریدار هم‌زمان با عملیات فروشویی و در درجه‌ی دوم به عنوان تسهیل‌کننده‌ی واکنش، مهم می‌باشد.

در این تحقیق، نمونه‌ی حاوی کانی‌های سنگین روتیل، کرومیت، منیتیت، هماتیت، زیرکن و موناژیت ماسه‌های ساحلی دریای عمان قبل از عملیات فروشویی مورد آزمایش‌های پیش تغلیظ شامل ماریچ، میز ثقلی، جدایش مغناطیسی شدت - بالا، سپس شدت - پایین و در نهایت جدایش الکترواستاتیکی قرار گرفت. کنسانتره‌ی غیرهادی حاصل از عملیات پیش‌تغلیظ، در دمای بالا و تحت فشار بخار محلول قلیایی تحت عملیات فروشویی قرار گرفت که طی آن کیک هیدروکسید عناصر اورانیم، توریم و خاکی‌های نادر تولید گردید. برای بازیابی انتخابی اورانیم و توریم، فروشویی کربناته‌ی کیک هیدروکسید حاصل، در اتوکلاو به انجام رسید.

## ۲. بخش تجربی

### ۱.۲ مواد

ماده‌ی معدنی ورودی در این تحقیق، ماسه‌های ساحلی دریای عمان بوده و نمونه‌برداری توسط شرکت تماس انجام شد. سدیم هیدروکسید، آمونیم کربنات - بی کربنات، هیدروکلریک اسید و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز، همگی با خلوص تجزیه‌ای و محصول شرکت‌های مرک و فلوکا بودند.

### ۲.۲ دستگاه‌ها

#### ۱.۲.۲ طراحی و ساخت اتوکلاو تحت فشار

روش‌های به کار رفته برای فروشویی منابع اصلی اورانیم که در آن‌ها از شرایط معمولی دما، فشار و غلظت پایین عامل فروشویی استفاده می‌شود برای فروشویی کانه‌های مقاوم مانند موناژیت، توریت، زینوتایم، روتیل و ایلمنیت و زیرکن مناسب نمی‌باشند.

با توجه به اهداف بلند مدت 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 اجتناب‌ناپذیر می‌نماید. ضمناً کاربردهای وسیع عناصر خاکی نادر از جمله استفاده به عنوان جاذب نوترون (اسکاندیم و اوروپیم)، اندازه‌گیری شار نوترون (دیسپروسیم)، غلاف نوترون (گادولینیم)، کنترل هسته‌ای (اریم) و دیگر کاربردهای مشابه در فن‌آوری هسته‌ای برای عناصر ایتیریم و لوتسیم، ساخت آلیاژها، آهنرباهای دائمی، باتری‌های قابل شارژ شدن، فیبرهای نوری، ابرساناها، لامپ‌های خلاء، لیزر و هم‌چنین کاربرد در صنایع دارویی باعث توجه ویژه‌ی محققین به فرآوری، جداسازی و تخلیص این عناصر در مؤسسات تحقیقاتی شده است. این عناصر در طبیعت به شکل‌های مختلف و در سنگ‌های مختلف یافت می‌شوند. به دلیل واقع شدن اورانیم در شبکه‌ی کانی‌های سنگین و مقاوم<sup>(۱)</sup> مانند موناژیت (فسفات عناصر خاکی نادر)، زیرکن، زینوتایم<sup>(۲)</sup>، توریت که در آن‌ها اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر در داخل شبکه‌ی بلوری با عناصر دیگر پیوندهای بسیار محکمی تشکیل داده‌اند، هنگام 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، مواجه هستیم [۱]. یکی از روش‌های پیشنهادی برای رسیدن به میزان قابل قبولی از بازیابی برای اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر در مدت زمان‌های کم‌تر، تجزیه و فروپاشی شبکه‌ی کانی‌های مقاوم تحت شرایط ویژه‌ی دما و فشار بالا و سپس جدایش انتخابی اورانیم و توریم درگیر با عناصر خاکی نادر با استفاده از عامل فروشویی انتخابی در دما و فشار بالا می‌باشد [۱، ۲ و ۳]. انجام عملیات فروشویی در دمای بالا در روش‌های معمولی فروشویی به دلیل بخار شدن و اتلاف عامل فروشویی مقدور نمی‌باشد و برای انجام این عملیات نیاز به اتوکلاو تحت فشار است [۳ تا ۷]. در کار تحقیقاتی‌ای که مقاله‌ی حاضر حاصل آن است، اتوکلاو استوانه‌ای دوار در مقیاس آزمایشگاهی و با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر طراحی و ساخته شد. در طراحی سیستم گرمایش و تثبیت دمای درون اتوکلاو از یک منبع گرمایش الکتریکی خارجی همراه با سیستم کنترل

اخیراً، روش جدیدی برای فروشویی کنسانتره‌های موناژیت، زیرکن و تنگستن به کار گرفته شده است که در آن کنسانتره با ابعاد اولیه و بدون هیچ‌گونه خردایش اضافی در اتوکلاو آسیای گلوله‌ای فولادی مورد فرآوری قرار گرفته است [۳ تا ۷]. نتایج این تحقیق نشان داد که این روش باعث خردایش مناسب نمونه، فعال نمودن محیط واکنش، تسهیل روند انجام واکنش و در نهایت رسیدن به بازیابی کامل عملیات فروشویی در مدت زمان کم‌تر شده است. استفاده از ترکیب گلوله‌های به قطرهای مختلف باعث می‌شود در درجه‌ی اول عمل خردایش در درون اتوکلاو بدون در نظر گرفتن مرحله‌ی خردایش مقدماتی صورت گیرد و این نکته می‌تواند از لحاظ فنی و اقتصادی بسیار قابل توجه باشد. در درجه‌ی دوم سبب می‌شود که در دما و فشار عملیاتی، با انجام عمل خردایش هم‌زمان، سطح تازه‌ی کانی برای نفوذ محلول فروشویی فراهم شود. هم‌چنین نتایج بررسی‌های سینتیکی انجام شده به وسیله علی و عبدالرحیم [۳ تا ۷]، نشان داد که وجود نقش خردایشی و تسهیل‌کنندگی گلوله‌ها باعث می‌شود که سینتیک واکنش‌های فروشویی از کنترل نفوذی به کنترل شیمیایی تغییر یافته و باعث سرعت بخشیدن به واکنش و در نهایت باعث افزایش تولید در مدت زمان کم‌تر شود.

در اتوکلاو ساخته شده در این کار تحقیقاتی، از گلوله‌های فولادی ضدزنگ در قطرهای مختلف برای خردایش و هم‌زدن پالپ استفاده شده است.

### ۳.۲ روش کار

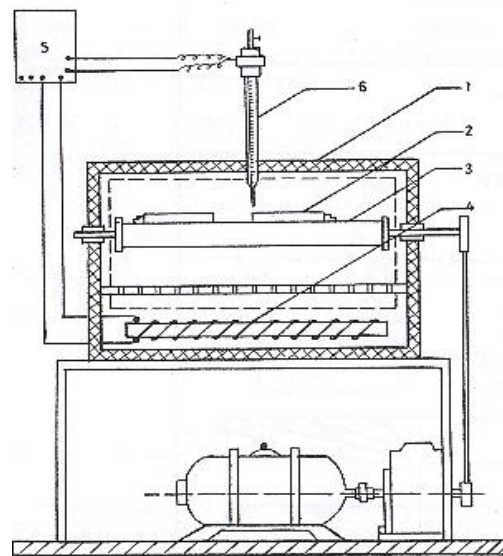
#### ۱.۳.۲ آماده‌سازی نمونه

ماده‌ی معدنی اولیه، پس از خرد شدن تا ابعاد کوچک‌تر از ۶۰ مش، با استفاده از میز لرزان به سطح ۲۴×۵۰ اینچ مربع تحت جدایش ثقلی قرار گرفت [۸ و ۹]. سایر مشخصات میز شامل بسامد، شیب طولی، شیب عرضی، و دامنه‌ی، به ترتیب، برابر با ۲۶۰ بر دقیقه، صفر، ۳ درجه و ۸ میلی‌متر بودند. بخش سنگین میز، با استفاده از جداکننده‌ی مغناطیسی شدت - بالا با شدت ۱/۷ تسلا تحت جداسازی قرار گرفته و کنسانتره‌ی مغناطیسی حاصل از آن به وسیله‌ی جداکننده‌ی مغناطیسی شدت - پایین با شدت ۰/۵ تسلا جداسازی گردید. در ادامه، خروجی جداکننده‌ی مغناطیسی شدت - پایین توسط جداکننده‌ی الکترواستاتیکی با شدت ۲۰ کیلوولت مورد جدایش الکتریکی قرار گرفت. در تمامی موارد شرایط دستگاه بهینه شده بود. کنسانتره‌ی غیرهادی دارای

بنابراین یکی از مهم‌ترین مراحل فرآوری اورانیم و توریم موجود در این کانی‌های مقاوم، طراحی سیستم استخراج مناسب می‌باشد که شامل استفاده از روش‌های غیرمعمول برای تجزیه‌ی ساختار کانی‌های مقاوم حاوی اورانیم و توریم، از جمله فروشویی دما - بالا می‌باشد. در روش‌های معمولی فروشویی، انجام عملیات فروشویی دما - بالا به دلیل بخار شدن و اتلاف عامل فروشویی مقدور نمی‌باشد و برای انجام این عملیات نیاز به اتوکلاو تحت فشار است.

شکل ۱ طرح‌واره‌ی اتوکلاو استوانه‌ای فولادی ضدزنگ ساخته شده در این تحقیق را نشان می‌دهند. این اتوکلاو دارای حجم و سرعت، به ترتیب، ۲۵۰ میلی‌لیتر و ۱۳۰ دور در دقیقه بوده و دمای درون اتوکلاو از طریق یک محفظه‌ی گرمایشی خارجی عایق‌بندی شده تأمین می‌شود. یک سیستم دیجیتالی کنترل دما و زمان به منظور کنترل عملیات درون اتوکلاو بر روی آن تعبیه شد. برای هم‌زدن مواد در درون اتوکلاو از سازوکار چرخش استفاده شد.

یکی از عوامل مهم در فروشویی قلیایی کانی‌های مقاوم ابعاد ذرات می‌باشد و باید در حد امکان قبل از عملیات فروشویی به صورت پودر درآیند تا سطح تماس برای عامل فروشویی مهیا شود. در فرآوری کانی‌های مقاوم، عملیات خردایش نقش بسیار مهمی را در رسیدن به بازیابی بالا و تجزیه‌ی شبکه‌ی کانی‌های مقاوم دارد [۳ تا ۷].



شکل ۱. طرح‌واره‌ی دستگاه فروشویی اتوکلاو آسیای گلوله‌ای، (۱) محفظه‌ی گرمایش، (۲) اتوکلاو آسیای گلوله‌ای، (۳) سازوکار چرخش، (۴) سیم‌پیچ گرم‌کننده، (۵) کنترل‌کننده‌ی خودکار دما، (۶) دماسنج تماسی.



لانتانیدها در ۲۵٪ مقدار نظری مورد نیاز هیدروکلریک اسید ۱۰٪ در ۸۰°C در مدت ۳۰ دقیقه در یک بشر همراه با هم‌زنی الکتریکی تعیین گردید. محلول، در خلاء صاف شده و باقی‌مانده‌ی نامحلول با اسید رقیق و سپس با آب شسته شد. محلول زیر صافی و شویه<sup>(۳)</sup> با هم جمع شده و برای تعیین مقدار کل توریم، اورانیم و لانتانیدها مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت.

#### ۴.۳.۲ فروشویی کربناته‌ی انتخابی کیک هیدروکسید

سدیم کربنات- بی‌کربنات، و آمونیم کربنات- بی‌کربنات از عوامل لیچ انتخابی برای انحلال اورانیم و توریم می‌باشند. محلول‌های آمونیم کربنات- بی‌کربنات از جهاتی مطلوب‌تراند، زیرا وقتی که از این محلول‌ها استفاده می‌شود، کمپلکس توریم و اورانیم به دست آمده در دمای پایین، از پایداری کم‌تر برخوردار است و به لحاظ کاربرد در مقیاس صنعتی می‌تواند عملیات را تسهیل نماید. با عبور دادن بخار از محلول حاوی کمپلکس‌ها، عملیات تجزیه‌ی کمپلکس‌ها و رسوب‌گیری آن‌ها راحت‌تر صورت خواهد گرفت. این عملیات رسوب‌گیری منجر به تولید کنسانتره‌ی توریم به شکل کربنات توریم هیدراته و اکسید اورانیم هیدراته خواهد شد. هم‌چنین محصول تولیدی فرآیند فروشویی کربناته آلودگی‌های سیلیس کم‌تری خواهد داشت ولی در عملیات فروشویی با سدیم کربنات- بی‌کربنات، محلول به طور فعال‌تری با کانی‌های ناخالصی سیلیس موجود در ترکیب واکنش داده و منجر به آلودگی سیلیس بیش‌تری خواهد شد. از مزیت دیگر استفاده از آمونیم کربنات- بی‌کربنات می‌توان به بازیابی دوباره‌ی آمونیاک و کربن دی‌اکسید و در نهایت تولید دوباره‌ی آمونیم کربنات اشاره کرد.

برای انجام فروشویی کربناته‌ی کیک هیدروکسید، مقدار معینی از آن همراه با (۵۰ تا ۵۰۰٪ مقدار نظری مورد نیاز) محلول آمونیم کربنات (به غلظت ۲۰ تا ۴۰٪) و مقدار نظری مورد نیاز از بی‌کربنات برای گستره‌های زمانی ۰/۵ تا ۳ ساعت در اتوکلاو بار شد. دوغاب حاصل از فروشویی در یک بشر تخلیه شده و برای جلوگیری از هیدرولیز کمپلکس‌های توریم و اورانیم با محلول آمونیم کربنات ۳٪ رقیق گردید. محلول حاصل در خلاء صاف شده و کربنات مضاعف لانتانیدهای حاصل با محلول آمونیم کربنات ۳٪ شسته شد. محلول زیر صافی و شویه با هم ترکیب شده و برای اندازه‌یابی اورانیم، توریم و لانتانیدها مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت.

خاصیت مغناطیسی ضعیف کانی‌های سنگین موجود در ماسه‌های ساحلی دریای عمان مورد استفاده‌ی عملیات فروشویی قرار گرفت.

#### ۴.۳.۲ آزمایش‌های فروشویی

آزمایش‌ها در اتوکلاو آسیای گلوله‌ای فولادی ضدزنگ استوانه‌ای شکل به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام شدند. اتوکلاو پس از بارگذاری ماده‌ی مورد عملیات فروشویی و گلوله‌ها در آن و بستن درب آن، در داخل محفظه‌ی گرمایشی قرار گرفته و به کمک سازوکار چرخشی نشان داده شده در شکل ۱ به طور مکانیکی شروع به چرخیدن کرد. دما به کمک سیستم کنترل دما به طور خودکار در  $\pm 2^\circ\text{C}$  تنظیم شد. از ۴۰۰ گرم گلوله‌ی فولادی استفاده شد که معادل ۴۵٪ حجم کل اتوکلاو بود. نسبت وزنی گلوله‌های به قطر ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌متر برابر ۵/۵:۱:۲ بود. تعداد دور اتوکلاو آسیای گلوله‌ای برابر ۱۳۰ دور در دقیقه انتخاب شده بود.

پس از اتمام عملیات، اتوکلاو تا دمای محیط خنک شده و برای تخلیه‌ی بار، آماده گردید.

#### ۴.۳.۲ فروشویی قلیایی کنسانتره‌ی کانی‌های مقاوم

هدف از انجام این آزمایش‌ها تجزیه‌ی کانه‌های مقاوم و تشکیل هیدروکسیدهای اورانیم، توریم و عناصر خاکی نادر و تعیین میزان بازیابی آن‌ها پس از انحلال در هیدروکلریک اسید بوده است.

برای این منظور، ۲۵ گرم از کنسانتره‌ی کانی‌های سنگین ماسه‌های ساحلی دریای عمان با ابعاد کوچک‌تر از ۶۰ مش، بدون خردایش اضافی، همراه با محلول سدیم هیدروکسید در اتوکلاو بارگذاری شد. پس از یک زمان هم‌زنی از پیش تعیین شده در یک دمای معین، اتوکلاو تا دمای محیط سرد شد. پالپ حاصل، از اتوکلاو به درون یک بشر تخلیه شده و به منظور افزایش انحلال‌پذیری سدیم فسفات با آب گرم به نسبت  $S/L=4:1$  رقیق گردید. پالپ در خلاء صاف شده و کیک هیدراته، تا حذف کامل یون‌های فسفات، با آب مقطر گرم شسته شد.

بازده فرایند فروشویی و درصد بازیابی (نسبت مقدار کل عنصر مورد نظر در محلول حاصل به مقدار کل آن در بار ورودی) با موازنه‌ی جرم مواد و تجزیه‌ی جامد و سیال تعیین می‌شود [۱]. بازده فروشویی کنسانتره‌ی کانی‌های مقاوم اورانیم- توریم، از طریق انحلال کیک هیدروکسید توریم، اورانیم و



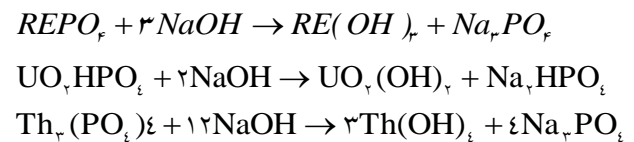
## ۲.۳.۲ اندازه‌گیری فشار بخار

قبل از شروع آزمایش فروشویی کنسانتره‌ی کانی‌های مقاوم اورانیم-توریم، فشار بخار محلول‌های سدیم هیدروکسید و آمونیم کربنات (شامل آمونیم بی‌کربنات) با غلظت‌های مختلف و در دماهای مختلف در طرح خاصی از اتوکلاو متصل به یک فشارسنج اندازه‌گیری شد.

## ۳. نتایج و بحث

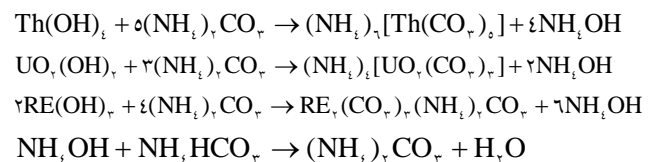
فروشویی قلیایی کنسانتره‌ی کانی‌های سنگین ماسه‌های ساحلی دریای عمان، دنبال شده با جداسازی توریم و اورانیم از لانتانیدها از طریق فروشویی کربناته‌ی کیک هیدروکسید با محلول‌های آمونیم کربنات-بی‌کربنات بر مبنای واکنش‌های شیمیایی زیر استوار است:

واکنش شیمیایی فروشویی قلیایی می‌تواند به شکل زیر نمایش داده شود



هیدروکسیدهای اورانیل و توریم در محلول آمونیم کربنات به شکل کمپلکس‌های آمونیم-اورانیل کربنات و توریم کربنات محلول‌اند، در حالی که هیدروکسید لانتانیدها کربنات‌های مضاعف آمونیم-لانتانید کم محلول تشکیل می‌دهند [۳].

واکنش فروشویی کربناته‌ی انتخابی کیک هیدروکسید (حاصل از فروشویی قلیایی) می‌تواند به شکل زیر نمایش داده شود



۱.۳ ترکیب کانی‌شناسی و شیمیایی ماسه‌های ساحلی دریای عمان از مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD) کنسانتره‌ی کانی‌های سنگین ماسه‌های ساحلی دریای عمان، فازهای تشکیل‌دهنده مشخص گردید. براساس این اطلاعات، کانی‌های تشکیل‌دهنده ماسه‌های ساحلی دریای عمان شامل کانی‌های سنگین روتیل، مرتمیت، منیتیت، هماتیت، زیرکن و مونازیت است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی کنسانتره‌ی کانی‌های سنگین ماسه‌های ساحلی دریای عمان را نشان می‌دهد. براساس اطلاعات این جدول کنسانتره‌ی مذکور حاوی مقادیر قابل توجهی از عناصر خاکی نادر و مقادیر کمی از توریم و اورانیم است.

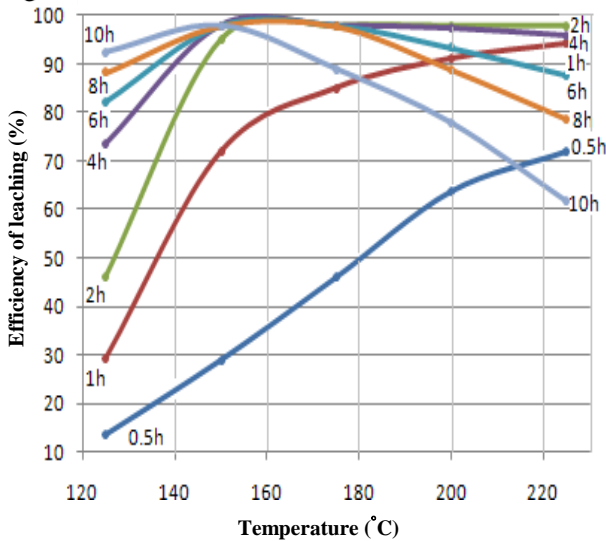
## ۲.۳ داده‌های فشار بخار

داده‌های فشار بخار به دست آمده برای محلول‌های سدیم هیدروکسید با غلظت‌های مختلف و در دماهای مختلف در شکل ۲ آورده شده‌اند. به طور کلی، فشار بخار محلول‌های سدیم هیدروکسید با افزایش دما افزایش می‌یابد. یک افزایش تند فشار بخار برای همه‌ی غلظت‌ها در دماهای بالاتر مشاهده می‌شود. از طرف دیگر، به تدریج که غلظت محلول‌های سدیم هیدروکسید افزایش می‌یابد، فشار بخار کاهش پیدا می‌کند.

نتایج متناظر با محلول‌های آمونیم کربنات (شامل مقادیر نظری مورد نیاز آمونیم بی‌کربنات) در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. یک افزایش کلی فشار بخار با افزایش دما و غلظت محلول وجود دارد. این افزایش فشار بخار، به تدریج که دما تا  $50^\circ C$  افزایش می‌یابد، تدریجی است. در دماهای بالاتر از  $60-70^\circ C$ ، یک افزایش تند فشار بخار، به دلیل تجزیه‌ی آمونیم کربنات-بی‌کربنات به آمونیاک، کربن دی‌اکسید و آب، مشاهده می‌شود. همان‌طور که لیستی نشان داده است [۱۰]، آمونیم کربنات و بی‌کربنات در هوا در دماهای معمولی غیرقابل استفاده‌اند و در دمای  $80^\circ C$  به شدت تجزیه می‌شوند.

جدول ۱. نتایج تجزیه‌ی عنصری کنسانتره‌ی کانی‌های سنگین ماسه‌های ساحلی دریای عمان

عنصر/ترکیب	Ce	La	Y	Th	U	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
غلظت	۶۵۷۳ ppm	۲۲۱۴ ppm	۲۹۸ ppm	۲۷۱ ppm	۱۰۸ ppm	۹.۵٪	۰.۲۰۷٪	۱۰.۵۵٪



شکل ۴. بازده فروشویی به صورت تابعی از دما در زمان‌های مختلف با استفاده از ۱۵٪ مقدار نظری مورد نیاز سدیم هیدروکسید به غلظت ۱۶ مول بر لیتر.

در ۶، ۸ و ۱۰ ساعت فروشویی، یک افزایش تدریجی در بازده فروشویی تا  $150^{\circ}\text{C}$  وجود دارد. از آن پس، بازده فروشویی با افزایش دما با آهنگ‌های متفاوت کاهش می‌یابد. هر اندازه دما بالاتر می‌رود، کاهش در بازده به همان اندازه بیش‌تر می‌شود.

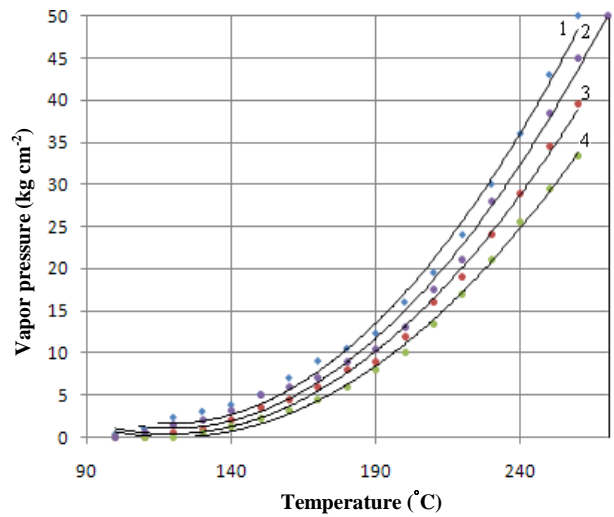
افزایش بازده فروشویی با دما در زمان ۲-۴ ساعت، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، به دلیل افزایش فشار بخار روی پالپ است (در  $125^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$ ،  $175^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  فشار بخار به ترتیب،  $0.7$ ،  $2.2$ ،  $5.5$  و  $10 \text{ kg cm}^{-2}$  است)

در  $175^{\circ}\text{C}$ ، فروشویی ظرف ۲ ساعت کامل می‌شود و تا ۵ ساعت بدون تغییر باقی می‌ماند. آن‌سوتر، یک کاهش جزئی و تدریجی در بازده فروشویی وجود دارد.

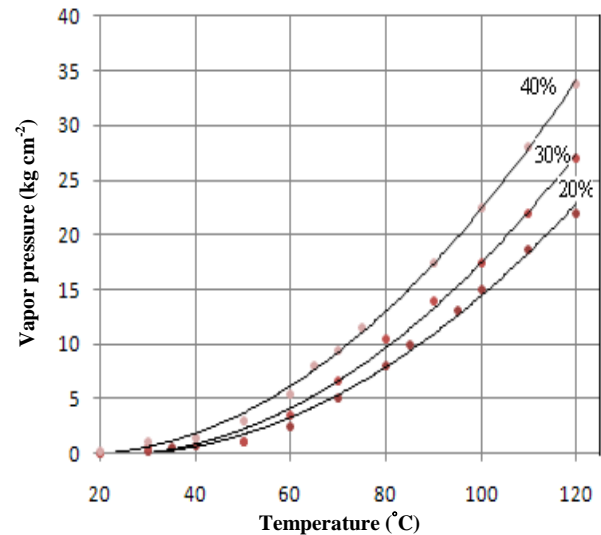
در دماهای  $200^{\circ}\text{C}$  و  $225^{\circ}\text{C}$ ، فروشویی کامل ظرف ۲ ساعت حاصل می‌شود. بعد از ۴ ساعت، بازده فروشویی با زمان کاهش می‌یابد. برای دماهای بالاتر و زمان‌های فروشویی طولانی‌تر کاهش بسیار وسیع است ( $62/3\%$  در  $225^{\circ}\text{C}$ ).

کاهش بازده فروشویی پس از رسیدن به بیشینه مقدار خود ممکن است به دلیل آب‌زدایی جزئی هیدروکسیدهای توریم، اورانیم و لاتانیدهای حاصل و یا تشکیل کمپلکس‌های فسفات متناظر کم محلول، با ترکیب نامعین باشد [۱۱ تا ۱۴].

از این داده‌ها، نتیجه گرفته می‌شود که فروشویی کامل در دماهای  $150^{\circ}\text{C}$  و  $175^{\circ}\text{C}$  و در زمان‌های به ترتیب،  $2/5$



شکل ۲. فشار بخار محلول‌های سدیم هیدروکسید به غلظت‌های مختلف به صورت تابعی از دما، منحنی‌های ۱، ۲، ۳ و ۴، فشار بخار محلول‌های به ترتیب، ۷، ۱۰، ۱۳ و ۱۶ مول بر لیتر سدیم هیدروکسید.

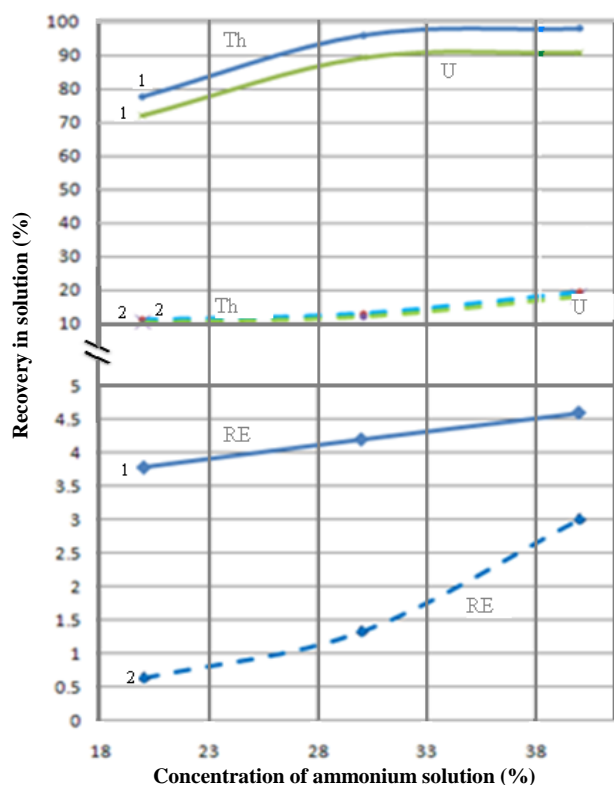


شکل ۳. فشار بخار محلول‌های آمونیم کربنات به غلظت‌های مختلف (همراه با مقدار نظری مورد نیاز آمونیم بی‌کربنات) به صورت تابعی از دما.

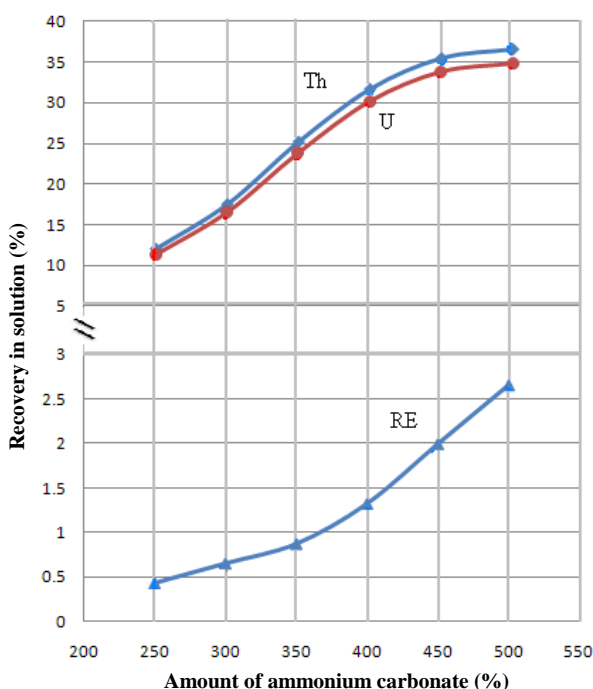
### ۳.۳ فروشویی قلیایی کنسانتره‌ی کانی‌های مقاوم

نتایج فروشویی قلیایی کنسانتره‌ی کانی‌های مقاوم اورانیم- توریم در دماهای مختلف از  $125^{\circ}\text{C}$  تا  $225^{\circ}\text{C}$  در زمان‌های مختلف فروشویی (با استفاده از ۱۵٪ مقدار مورد نیاز قلیا به غلظت ۱۶ مول بر لیتر) در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. می‌توان چنین نتیجه گرفت.

بازده فروشویی با افزایش دما از  $125^{\circ}\text{C}$  تا  $225^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. بین  $150^{\circ}\text{C}$  و  $225^{\circ}\text{C}$ ، بیشینه مقدار فروشویی بعد از ۲ ساعت حاصل می‌شود.



**شکل ۵.** بازیابی توریم، اورانیم و لانتانیدها در محلول کربنات برحسب غلظت محلول آمونیم کربنات در  $70^{\circ}\text{C}$  و برای مدت یک ساعت، با استفاده از مقدار نظری مورد نیاز آمونیم کربنات، منحنی ۱، فروشویی اتوکلاوی و منحنی ۲، فروشویی تحت فشار جو.



**شکل ۶.** رابطه بین بازیابی توریم، اورانیم و لانتانیدها در محلول کربنات و مقدار آمونیم کربنات در فشار جو،  $70^{\circ}\text{C}$  و برای مدت یک ساعت، با استفاده از محلول ۳۰٪ آمونیم کربنات.

و ۲ ساعت حاصل می‌شود. انتخاب دمای فروشویی بستگی به شرایط کیک هیدروکسید تشکیل شده و مرحله‌ی بعدی فرآوری آن با محلول آمونیم کربنات دارد.

### ۴.۳ فروشویی کربنات در فشار جو و در اتوکلاو تحت فشار

فروشویی کربنات‌های کیک هیدروکسید در شرایط فشار جو و در اتوکلاو تحت فشار در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و در مدت یک ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند، بازیابی اورانیم و توریم در محلول آمونیم کربنات در فشار جو بسیار پایین است (به ترتیب، ۱۹٫۴٪ و ۱۸٫۱٪ در محلول ۴۰٪ آمونیم کربنات). آن، حتی در ۵۰٪ مقدار نظری مورد نیاز آمونیم کربنات از، به ترتیب، ۳۶٫۶٪ و ۳۴٫۸٪ فراتر نمی‌رود. از طرف دیگر، بازیابی بالای توریم (۹۵٫۹٪-۹۷٫۵٪) و اورانیم (۸۹٫۳٪-۹۰٫۸٪) با استفاده از ۲۵٪ مقدار نظری مورد نیاز آمونیم کربنات در غلظت‌های ۳٪-۴۰٪ در اتوکلاو به دست آمده است. بازیابی بالای توریم در اتوکلاو به خاطر سرعت پایین تجزیه آمونیم کربنات به دلیل فشار کربن دی‌اکسید، آمونیاک و بخار آب است. این، به پایداری بالای کمپلکس‌های کربنات‌های اورانیم و توریم در حضور فزونی آمونیم کربنات می‌انجامد.

برعکس، در فشار جو، کمپلکس‌های آمونیم توریم کربنات ناپایدار بوده و به دلیل کمبود آمونیم کربنات (بر اثر تجزیه آن) به سرعت تجزیه می‌شوند. هم‌چنین، تجزیه‌ی کمپلکس توریم کربنات در حضور هیدروکسیدها و کربنات‌های مضاعف لانتانیدها ممکن است تسریع شود. آمونیم توریم پنتاکربنات به طور گرمایی ناپایدار بوده و در هوا با آزادسازی آمونیاک، کربن دی‌اکسید و آب به سرعت تجزیه می‌شود [۱۵]. لیستی [۱۰] ناپایداری آمونیم کربنات-بی کربنات در دمای معمولی و تجزیه‌ی شدت یافته‌ی آن در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  را گزارش نموده است.

بازیابی لانتانیدها در محلول آمونیم کربنات در شرایط فشار جو و اتوکلاو پایین بود (۳-۴٫۶٪ در محلول ۴۰٪ آمونیم کربنات).



## References:

1. Habashi, Fathi, "A textbook of hydrometallurgy, extractive metallurgy, Quebec, Enr, 65-95, 243-249 (1993).
2. G.P. Demopouls, "Acid pressure leaching of sulfuric uranium ore with emphasis on radium extraction,"
3. Aly M. Abdel-Rehim, "An innovative method for processing Egyptian monazite," Hydrometallurgy 67, 9-17 (2002).
4. Sreenivas, T and Rao, K Anand and Rao, M Manmadha and Rajan, K. C and Serajuddin, Md. and Karthikayini, P and Padmanabhan, NPH(2010), Autoclave leaching of refractory uranium minerals, Proceedings of the XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010), 673-680.
5. A.K Suri, Innovative process flowsheet for the recovery of Uranium from Tummalapalle Ore, BARC, ISSue No. 317. Nov. Dec (2010).
6. RJ Verster, and HJH Pieterse, "The use of autoclaves in uranium leach flowsheets," ALTA 2008 Nickel-Cobalt, Copper & Uranium Conference, June 2008, Perth-Australia.
7. Abdel-Rehim, A.M., 2005, "A new technique for extracting zirconium from Egyptian zircon concentrate," Int. J. of mineral Processing. 76, 234-243 (2005).
8. Gafari M.; Eskandari M., Determination of optimum process of ball mill variables, Bachelor's Degree Thesis, Bahonar Uni., Zarand Faculty, 42-50 (2008).
9. M. Eskandari Nasab, S.A. Milani, A. Sam, Thorium-Uranium processing with Gravity, Magnetic and Electrical Separation in Zarigan Ore Deposit, Nuclear Science and Technology, AEOI, No. 40 (2010).
10. Liptay, G.(Ed.), Atlas of Thermoanalytical Curves v., Hung. Acad Sci. Budapest, 106-107 (1975).
11. Mirson, G.A. et al., "Alkaline leaching of monazite," At. Energy. (Moscow) 3(9), 259-264 (1957).

## ۴. نتیجه گیری

مطالعه‌ی فرآوری آزمایشگاهی کانی‌های سنگین و مقاوم ماسه‌های ساحلی دریای عمان (از طریق فروشویی قلیایی دنبال شده با جداسازی انتخابی اورانیم و توریم از لانتانیدها به روش آمونیم کربنات) نتایج زیر را آشکار کرد.

- فروشویی قلیایی کامل (۹۸٫۰٪) کانی‌های مقاوم ماسه‌های ساحلی دریای عمان در دماهای ۱۵۰ و ۱۷۵°C، ظرف مدت، به ترتیب، ۲٫۵ و ۲ ساعت به انجام رسید.
- بازده فروشویی بالای کانی‌های مقاوم ماسه‌های ساحلی دریای عمان در اتوکلاو آسیای گلوله‌ای از عمل خردایش به وسیله‌ی گلوله‌های فولادی ناشی می‌شود که موجب حذف پیوسته‌ی محصول هیدروکسید و مانع از رسیدن آن به سطح کانی‌ها می‌شود. این، به تماس سطح تازه‌ی کانی برای نفوذ محلول فروشویی قلیایی منجر می‌شود.
- مطالعه‌ی فروشویی قلیایی کربنات‌های انتخابی کیک هیدروکسید با محلول‌های کربنات- بی کربنات آمونیم نشان داد که فرایند باید در اتوکلاو انجام شود. بازیابی کامل توریم (۹۷٫۵٪) و بازیابی ۹۰٫۸٪ اورانیم و جداسازی آن‌ها از لانتانیدها در دمای ۷۰ تا ۸۰°C و در مدت ۱ تا ۲h حاصل شد. میزان استخراج لانتانیدها کم بود و به طور متوسط از ۴٫۶٪ فراتر نرفت.
- برتری اصلی فرآوری فن‌شناختی ماسه‌های ساحلی دریای عمان می‌تواند به شکل زیر خلاصه شود

نیازی به خردایش اضافی کنسانتره‌ی کانی‌های مقاوم ماسه‌های ساحلی دریای عمان نیست.

خردایش و فروشویی کانی‌های مقاوم می‌توانند در یک فرایند با هم تلفیق شوند.

واکنش‌گرهای ارزش قیمت و متعارف (سدیم هیدروکسید، آمونیم کربنات و بی کربنات) می‌توانند در فرایند فروشویی به کار گرفته شوند و هم‌چنین می‌توانند بازیابی شوند.

شرایط دمایی نسبتاً پایین برای فروشویی قلیایی (۱۵۰°C) و فروشویی کربنات‌های انتخابی (۷۰-۸۰°C) و زمان متوسط برای رسیدن به بازیابی مناسب.

## پی‌نوشت‌ها:

۱. Refractory Minerals
۲. Xenotime
۳. Washed Water/Solution





12. Zelikman, A.N. "Metallurgy of rare earths, Thorium and Uranium, Metallurgy, Moscow (1963).
13. Sinyaver, B.V., "Autoclave process in non ferrous metallurgy, metallurgy of nonferrous metals and gold. Nonfe. Metal Inf. (Moscow), 171-158 (1966).
14. Kaplan, G.E., al., Thorium, its ore Resources, Chemistry and Technology. Atom Publish., Moscow (1960).
15. Tshernayev, I.I., al., Ammonium thorium pentacarbonate. J. Inorg. Chem. Izd-va Akad. Nauk. SSR (Moscow) 6(2), 394 (1961).