

اندازه گیری محتوای عناصر نادر خاکی سبک و سنگین در خاکستر زغال زیر آب، البرز مرکزی مهران سبیلی ممقانی^۱، گلناز جوزانی کهن^۲*

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی اکتشاف معدن، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، mehransabili@ut.ac.ir

۲- استادیار دانشکده مهندسی معدن، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، gjkohan@ut.ac.ir

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: gjkohan@ut.ac.ir

کلمات کلیدی

چکیده

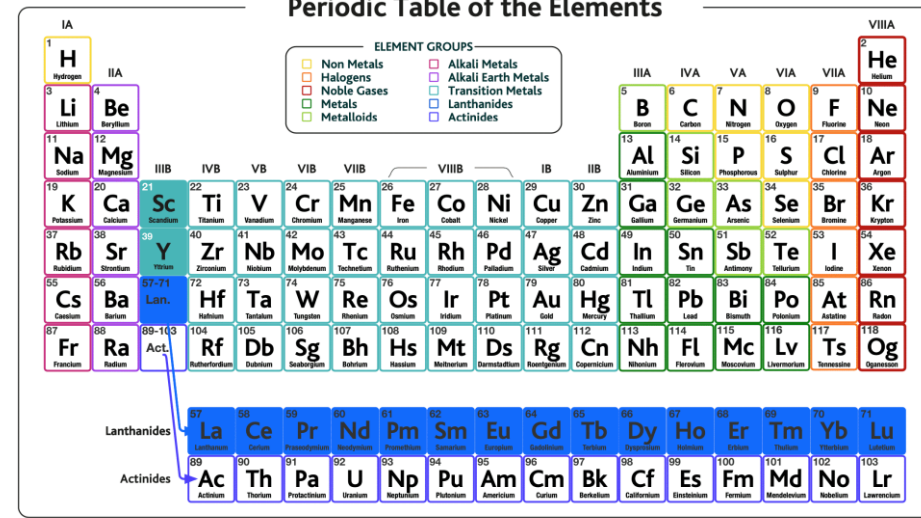
خاکستر زغال سنگ، به عنوان یک محصول جانبی در دسترس و حاصل از احتراق زغال سنگ به دلیل پتانسیل میزبانی عناصر نادر خاکی (REE) در سال های اخیر مورد توجه فزاینده ای قرار گرفته است. این مطالعه با هدف ارزیابی غلظت و توزیع عناصر نادر خاکی سنگین و سبک در خاکستر زغال یکی از دیوهای معدن زیر آب، واقع در البرز مرکزی ایران، انجام شد. نمونه های خاکستر زغال با استفاده از روش استاندارد ASTM-D3174-12 تهیه و سپس توسط دستگاه طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که اگرچه خاکستر زغال معدن زیر آب، با دارا بودن میزان ۷۲٪ خاکستر، از نظر تجمع عناصر نادر خاکی سنگین ($\Sigma HREE$) فاقد پتانسیل است، اما غلظت قابل توجه عنصر گادولینیوم در آن، با توجه به کاربردهای فراوان این عنصر، می تواند استخراج آن را توجیه پذیر سازد. علاوه بر این، خاکستر زغال مورد مطالعه، حاوی مقادیر قابل قبولی از عناصر نادر خاکی سبک (LREE)، به ویژه لانتانیم، سریم و پرازئودیمیم است. این الگوی توزیع عناصر نادر خاکی می تواند ناشی از غنی شدگی در حین تشکیل و ترسیب چینه های زغال سنگ یا فرآیندهای جذب سطحی در طول احتراق باشد. با توجه به اهمیت اقتصادی روزافزون REE، این نتایج نشان می دهد که خاکستر زغال معدن زیر آب می تواند در آینده به عنوان یک منبع ثانویه بالقوه برای عنصر گادولینیوم و LREE مورد توجه قرار گیرد. با این حال، برای بهره برداری بهینه از این منبع، تحقیقات بیشتری در زمینه توسعه روش های کارآمد و اقتصادی برای استخراج و بازیابی این عناصر از خاکستر زغال مورد نیاز است.

آنالیز عنصری
زغال سنگ
طیف سنجی جرمی
توزیع عناصر نادر
خاکی
REE

۱- مقدمه

مطابق تعریف اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (آیوپاک)، عناصر نادر خاکی، مجموعه‌ای متشکل از ۱۵ عنصر سری لانتانیدها (شامل لانتانیم با عدد اتمی ۵۷ تا لوتیتیم با عدد اتمی ۷۱)، اسکاندیم (با عدد اتمی ۲۱) و ایتیریم (با عدد اتمی ۳۹) هستند (شکل ۱). پیکربندی الکترونی برای اسکاندیم به صورت $[Ar]3d^14s^2$ ، برای ایتیریم به صورت $[Kr]4d^15s^2$ و برای عناصر نادر خاکی به صورت $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ می‌باشد. تشابه در آرایش الکترون‌های لایه ظرفیت (بیرونی‌ترین لایه) عامل اصلی مشابهت خواص فیزیکی و شیمیایی این ۱۷ عنصر است [۱].

Periodic Table of the Elements



شکل ۱: جدول تناوبی عناصر با تمرکز بر عناصر نادر خاکی REE [۲].

عناصر نادر خاکی (REE) به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، جایگاه حیاتی در صنایع پیشرفته و فناوری‌های نوین دارند. این عناصر در تولید آهن‌رباهای دائمی با کارایی بالا، کاتالیست‌های قدرتمند، باتری‌های قابل شارژ با چگالی انرژی بالا، لیزرهای پیشرفته، توربین‌های بادی کارآمد، وسایل نقلیه الکتریکی و بسیاری از محصولات الکترونیکی دیگر کاربرد دارند [۳، ۴]. با توجه به افزایش روزافزون تقاضا برای این عناصر و محدودیت منابع اولیه، بازیابی آنها از منابع ثانویه مانند زغال سنگ و محصولات جانبی آن (مانند خاکستر بادی و خاکستر ته مانده) اهمیت فزاینده‌ای یافته است [۵، ۶، ۷].

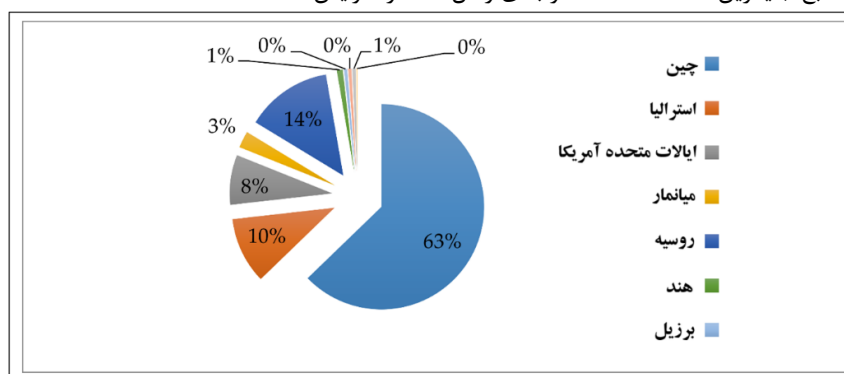
مطالعات متعدد در سراسر جهان نشان داده‌اند که زغال سنگ و محصولات جانبی آن می‌توانند حاوی مقادیر قابل توجهی از عناصر نادر خاکی باشند، که این موضوع پتانسیل آنها را به عنوان یک منبع جایگزین برای این عناصر استراتژیک برجسته می‌کند [۸، ۹، ۱۰]. این عناصر می‌توانند در فازهای معدنی مختلف زغال سنگ مانند کانی‌های رسی (به ویژه مونتموریلونیت و ایلیت)، فسفات‌ها (مانند مونازیت و زینوتايم)، و کربنات‌ها متمرکز شوند [۱۱، ۱۲]. علاوه بر این، فرایند احتراق زغال سنگ می‌تواند باعث غنی‌سازی بیشتر عناصر نادر خاکی در خاکستر شود، زیرا این عناصر در دمای احتراق فرار نیستند و در فازهای معدنی خاکستر به دام می‌افتند [۱۳].

در ایران نیز، مطالعاتی بر روی عناصر نادر خاکی در زغال سنگ و خاکستر آن انجام شده است. به عنوان مثال، مطالعه طاهری و همکاران (۱۳۹۳) نشان می‌دهد که خاکستر زغال سنگ ایران پتانسیل بالایی برای استحصال عناصر نادر خاکی دارد و با توجه به کاهش منابع اولیه این عناصر در جهان، بازیابی آنها از خاکستر زغال سنگ می‌تواند به کاهش بحران مواد اولیه و همچنین تبدیل زغال سنگ آلوده به یک منبع انرژی پاک کمک کند [۱۴]. در مطالعه‌ای که توسط جوزانی و همکاران اخیراً بر روی خاکستر زغال معدن طبس انجام شده، غنی‌شدگی قابل توجهی از عنصر ساماریم، یکی از عناصر نادر خاکی سبک، مشاهده شده است [۱۰]. مطالعه ملایی و همکاران (۱۳۹۳) بر روی معدن زغال سنگ کوچک-علی جنوبی در حوزه زغالی طبس، نشان داد که عناصر نادر خاکی (REE) عمدتاً منشأ آواری دارند و با کانی‌های رسی مانند کائولینیت و ایلیت همراه هستند. غلظت REE در نمونه‌های زغال سنگ این معدن بالاتر از میانگین جهانی است و عناصر نادر خاکی سبک (LREE) نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) فراوانی بیشتری دارند. این یافته‌ها نشان می‌دهند که تمرکز REE در زغال سنگ تحت تأثیر ورود ذرات تخریبی حاصل از فرسایش به حوزه زغالی بوده است [۱۵]. مطالعه ساداتی و حسین‌خانی (۲۰۲۲)

بر روی معدن زغال سنگ چاه بادام در استان یزد نشان داد که تمرکز عناصر اصلی و نادر خاکی در این معدن تحت تاثیر منشاء آواری (کانی‌های رسی کائولینیت و ایلیت) است و غلظت عناصر نادر خاکی در نمونه‌های مورد بررسی، کمتر از میانگین جهانی زغال‌سنگ‌های بیتومینه بود [۱۶]. با این حال، تمرکز این مطالعات عمدتاً بر روی عناصر نادر خاکی سبک بوده و اطلاعات کمتری در مورد عناصر نادر خاکی سنگین در زغال‌سنگ‌های ایران وجود دارد.

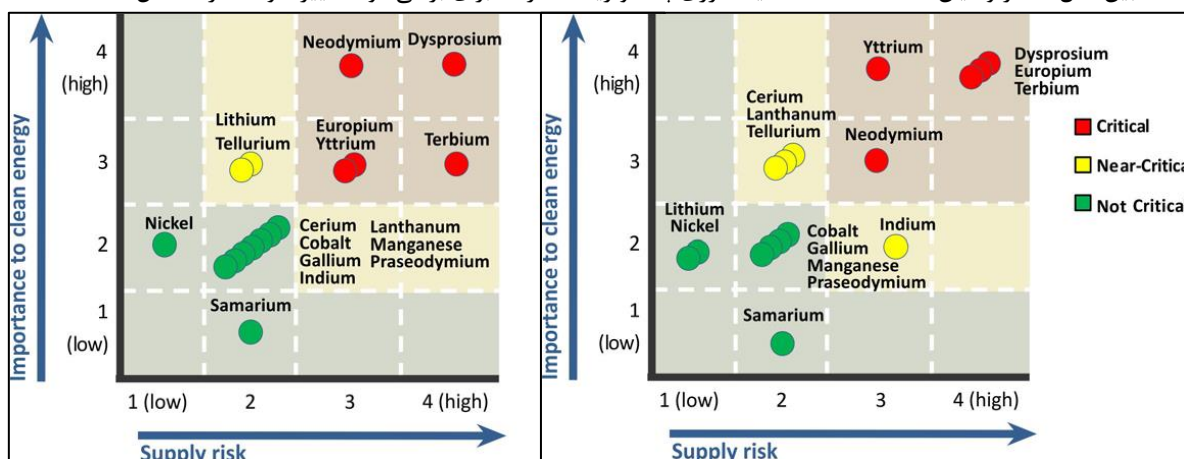
عناصر نادر خاکی سنگین (HREE)، به دلیل کاربردهای خاص خود در فناوری‌های پیشرفته مانند آهنرباهای دائمی با کارایی بالا، لیزرهای پیشرفته و صنایع دفاعی، و همچنین محدودیت بیشتر منابع آنها، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱۷، ۱۸]. بنابراین، بررسی حضور و پتانسیل بازیابی این عناصر از منابع زغال سنگ ایران ضروری است.

در قرن بیستم، کالیفرنیا و استرالیا کانون اصلی استخراج عناصر نادر خاکی (REE) بودند [۱۹]. امروزه (سال ۲۰۲۰)، چین با سهم ۶۳ درصدی از تولید جهانی، سلطه بلامنازعی بر بازار REE دارد و پس از آن روسیه، استرالیا، ایالات متحده، میانمار، برزیل و هند قرار دارند (شکل ۲). اگرچه کشورهایی مانند قزاقستان، قرقیزستان، تاجیکستان، ازبکستان و ترکمنستان نیز دارای ذخایری از مواد معدنی حاوی REE هستند [۲۰، ۲۱]، اما تسلط چین بر بازار، دیگر کشورها را به سمت جستجوی منابع جایگزین و توسعه روش‌های نوین بازیابی REE سوق داده است. علاوه بر این، روش‌های متداول استخراج REE، که مبتنی بر بهره‌برداری از ذخایر معدنی هستند، علاوه بر مصرف بالای انرژی، منجر به تولید حجم زیادی از پسماندهای سمی و فاضلاب اسیدی می‌شوند. این چالش‌های زیست‌محیطی و نیاز به تنوع‌بخشی در منابع تأمین، توجه به منابع جایگزین REE مانند خاکستر بادی زغال‌سنگ را افزایش داده است [۲۲].



شکل ۲: تولید عناصر نادر خاکی (REE) در جهان سال ۲۰۲۰ [۲۲].

همچنین بر اساس گزارش دربارتمان انرژی ایالات متحده آمریکا شانزده عنصر برای بحرانی بودن در توربین‌های بادی، خودروهای الکتریکی، سلول‌های خورشیدی و روشنایی فلورسنت ارزیابی شدند. روش مورد استفاده از روش توسعه یافته توسط آکادمی ملی علوم آمریکا اقتباس شده است. ارزیابی بحرانی بودن در دو بعد: اهمیت به انرژی پاک و ریسک عرضه انجام شده است. پنج عنصر خاکی کمیاب - (REEs) دیسپروزیوم، تربیوم، یورپرویم، نئودیمیوم و ایتریوم - در حال حاضر حیاتی هستند. این پنج عنصر REE در آهنرباها برای توربین‌های بادی و وسایل نقلیه الکتریکی یا فضاها در روشنایی کم مصرف استفاده می‌شود. عناصر دیگر - سریم، ایندیم، لانتانیم و تلوریم - تقریباً بحرانی هستند. بین حال حاضر و میان مدت (۲۰۲۵)، اهمیت انرژی پاک و ریسک عرضه برای برخی مواد تغییر خواهد کرد (شکل ۳) [۲۳].



شکل ۳: الف - ماتریس بحرانی عناصر (امروز - ۲۰۱۵) ب - ماتریس بحرانی عناصر (۲۰۲۵ - امروز) [۲۳].

مطالعه Peyskova و همکاران (۲۰۲۳) نشان داد که حتی از خاکستر بادی و خاکستر ته نشین شده زغالسنگ حاصل از نیروگاه‌های حرارتی مختلف با غلظت REE پایین در حدود ۲۰۰ ppm می‌توان با استفاده از روش‌های نوین مانند تشویه اولتراسونیک و لیچینگ مایکروویو، به بازیابی قابل توجهی از REE ها (به طور متوسط ۸۰٪) دست یافت. این یافته‌ها نشان می‌دهند که حتی خاکستر زغالسنگ با عبار پایین REE نیز می‌تواند به عنوان یک منبع بالقوه برای استحصال این عناصر ارزشمند در نظر گرفته شود و تحقیقات بیشتر در زمینه توسعه و بهینه‌سازی روش‌های استخراج می‌تواند به بهره‌برداری اقتصادی از این منابع کمک کند، حتی در مناطقی که غلظت REE در خاکستر زغالسنگ نسبتاً پایین است [۲۴].

از آنجا که الگوی توزیع عناصر نادر خاکی (REE) در منابع مختلفی مانند پوسته زمین، خاکستر زغالسنگ و سایر متغیر است، ارزش اقتصادی هر یک از این عناصر می‌تواند بسته به کاربردها و فراوانی نسبی آن‌ها در منبع مورد نظر متفاوت باشد. به عنوان مثال، غنی‌سازی گادولینیوم در خاکستر زغالسنگ، با توجه به کاربردهای حیاتی آن در حوزه‌های فناوری پیشرفته، می‌تواند پتانسیل قابل توجهی برای استخراج اقتصادی این عنصر را ایجاد کند، حتی اگر غلظت سایر عناصر نادر خاکی در آن منبع پایین باشد. همانطور که Franus و همکاران (۲۰۱۵) در مطالعه‌ای نشان دادند که محدوده غلظت عنصر گادولینیوم در منابع REE بین ۳ تا ۱۲ ppm است [۲۵].

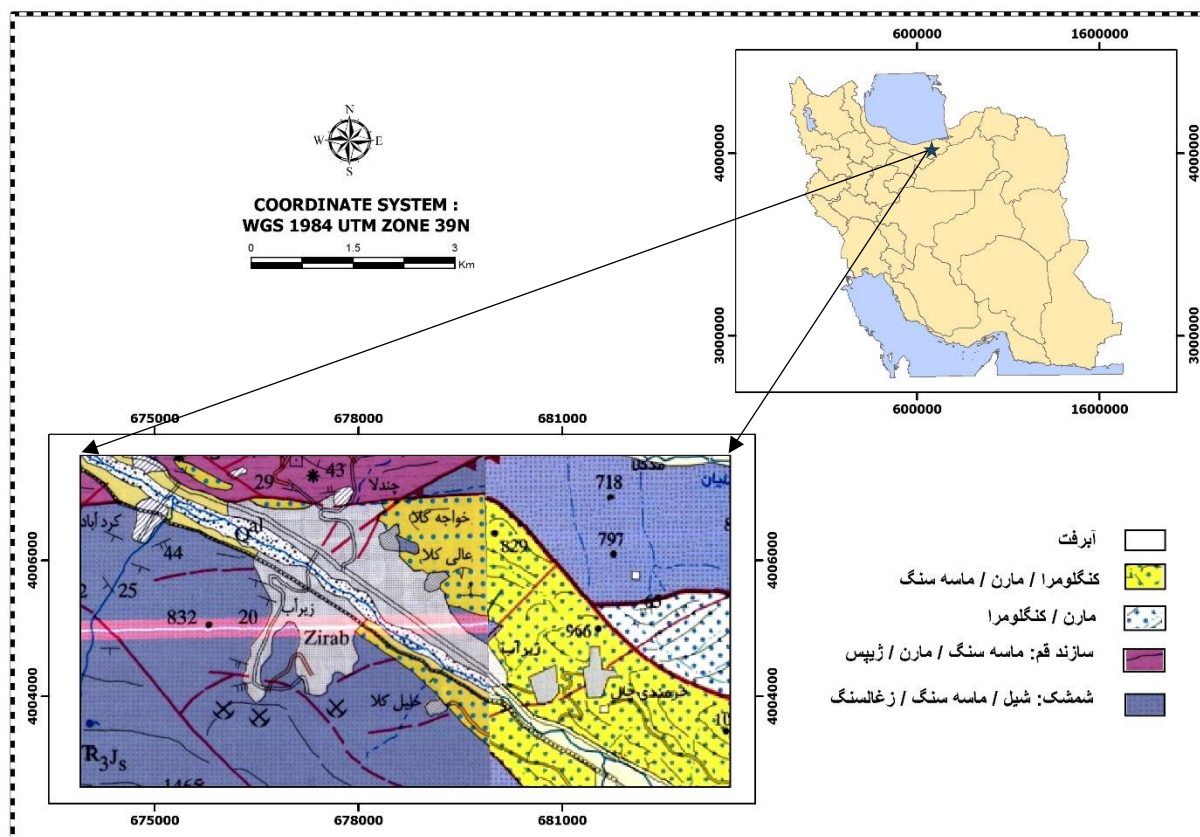
در این راستا، مطالعه حاضر با هدف اندازه‌گیری محتوای عناصر نادر خاکی سنگین و سبک در خاکستر زغال زیرآب، واقع در البرز مرکزی، انجام شده است. این مطالعه به بررسی دقیق غلظت و توزیع این عناصر در خاکستر زغال سنگ با استفاده از آنالیز عنصری طیف‌سنجی پلاسمای القایی جفت شده (ICP-MS) می‌پردازد. همچنین، پتانسیل بازیابی این عناصر از خاکستر زغال سنگ زیرآب با استفاده از روش‌های مختلف مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت. نتایج این تحقیق می‌تواند به درک بهتر پتانسیل منابع زغال سنگ ایران در تأمین عناصر نادر خاکی، در زغال سنگ منطقه البرز مرکزی کمک کند و راه را برای توسعه روش‌های کارآمد و اقتصادی برای بازیابی این عناصر از منابع ثانویه هموار سازد.

۲- موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی

معدن زغال سنگ زیرآب، واقع در مختصات جغرافیایی ۳۵ درجه و ۵۴ دقیقه عرض شمالی و ۵۳ درجه و ۱۵ دقیقه طول شرقی در جنوب شهرستان سوادکوه استان مازندران، به عنوان یکی از ذخایر استراتژیک زغال سنگ ایران شناخته می‌شود [۲۶]. این معدن با وسعت تقریبی ۴۰ کیلومتر مربع، در دامنه‌های شمالی رشته کوه البرز قرار گرفته و از نظر زمین‌شناسی در پهنه البرز مرکزی جای دارد [۲۷]. همانطور که در شکل ۴ قابل مشاهده است ساختار زمین‌شناسی پیچیده این منطقه شامل سنگ‌های رسوبی، آذرین و دگرگونی است که در طول میلیون‌ها سال شکل گرفته‌اند [۲۶].

توالی‌های رسوبی منطقه عمدتاً شامل شیل، ماسه سنگ، کنگلومرا و سنگ‌های آهکی هستند که در برخی نقاط با لایه‌های زغال سنگ با ارزش حرارتی پایین تا متوسط همراه می‌باشند [۲۷]. این لایه‌های زغال سنگ که عمدتاً در سازندهای شمشک و دشتک قرار دارند، منبع اصلی تولید سالانه حدود ۵۰۰ هزار تن زغال سنگ این معدن برای مصارف حرارتی و تولید برق می‌باشند [۲۸]. علاوه بر این، با توجه به هدف این مطالعه، نشان می‌دهد که این زغال سنگ‌ها حاوی مقادیر قابل توجهی از عناصر نادر خاکی هستند که می‌تواند به عنوان یک منبع بالقوه برای استحصال این عناصر حیاتی مورد توجه قرار گیرد.

فعالیت‌های آتشفشانی در دوره‌های مختلف زمین‌شناسی در این منطقه منجر به تشکیل سنگ‌های آذرین درونی و بیرونی مانند گرانیت، آندزیت و بازالت شده است [۲۹]. همچنین، دگرگونی‌های ناحیه‌ای و حرارتی باعث تبدیل بخشی از سنگ‌های منطقه به سنگ‌های دگرگونی مانند شیست، فیلیت و مرمر شده است [۲۶]. از نظر زمین‌شناسی ساختمانی، منطقه زیرآب تحت تأثیر فعالیت‌های تکتونیکی قرار گرفته و دارای گسل‌ها و چین خوردگی‌های متعددی است که در جابجایی و تغییر شکل لایه‌های زمین‌شناسی نقش داشته‌اند [۲۸]. با توجه به ذخیره قطعی حدود ۷۰ میلیون تن و ذخیره احتمالی حدود ۱۰۰ میلیون تن زغال سنگ [۳۰]، معدن زیرآب از اهمیت اقتصادی بالایی برخوردار است. با وجود توپوگرافی چالش برانگیز منطقه، گزارش‌ها حاکی از تلاش‌های مستمری برای بهبود زیرساخت‌ها و دسترسی به معدن است تا بهره‌برداری بهینه از این ذخایر ارزشمند صورت گیرد.



شکل ۴: موقعیت منطقه مورد مطالعه بر روی نقشه زمین‌شناسی (معدن زغالسنگ زیرآب-البرز مرکزی)

۳- مواد و روش‌ها

از یک دیو در معدن زغالسنگ زیرآب، یک نمونه زغال معرف به وزن ۱۵ کیلوگرم برداشت گردید. این نمونه پس از خردایش اولیه با سنگ شکن فکی، با استفاده از آسیاب میله ای تا ابعاد ۷۵ میکرومتر آسیاب شد. سپس با روش تقسیم متوالی، نمونه ای به وزن تقریبی ۴۴ گرم از آن جهت تهیه خاکستر زغال و انجام آزمایش های بعدی جدا گردید. قبل از شروع آزمایشات، نمونه به مدت ۷۲ ساعت در دسیکاتور نگهداری شد. خاکستر زغال با روش استاندارد *ASTM-D3174-12* تهیه گردید. در نهایت، حدود ۱۶ گرم از خاکستر بدست آمده پس از نرم شدن با هاون آگات، برای انجام آزمایش‌های آنالیز عنصری شیمیایی و *ICP-MS* مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۱- آنالیز خاکسترسنجی

برای تعیین دقیق درصد خاکستر زغال، چهار نمونه معرف با استفاده از روش تقسیمات متوالی از نمونه اصلی تهیه شد. وزن هر یک از بوته‌های چینی خالی که برای این آزمایش در نظر گرفته شده بودند، به دقت اندازه‌گیری و ثبت گردید. سپس، به منظور یکنواختی و اطمینان از نتایج قابل اعتماد، یک گرم از هر نمونه معرف به بوته‌های مربوطه منتقل شد. بوته‌های حاوی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در کوره قرار گرفتند تا با توجه به دستورالعمل‌های استاندارد *ASTM-D3174-12*، فرآیند خاکستر شدن کامل شود. پس از اتمام این فرآیند و سرد شدن بوته‌ها، وزن آنها مجدداً اندازه‌گیری شد و با استفاده از رابطه (۱) درصد خاکستر زغال برای هر نمونه محاسبه گردید. در نهایت، با میانگین‌گیری از نتایج حاصل از چهار نمونه، درصد خاکستر زغال سنگ معدن زیرآب برابر با ۷۲ درصد تعیین شد. این مقدار نشان‌دهنده درصد مواد معدنی غیرقابل احتراق موجود در زغال سنگ است که پس از سوختن کامل باقی می‌ماند (شکل ۵).

$$ASH\% = (C-A)/(B-A) \times 100$$

رابطه (۱)

که در این رابطه:

A: وزن بوته چینی

B: وزن بوته چینی و نمونه زغال

C: وزن بوته چینی و خاکستر (بعد از حرارت دیدن در کوره)



شکل ۵: الف) تقسیمات متوالی نمونه زغال ب) یکی از چهار بوته چینی به همراه زغال ج) خاکستر زغال پس از خارج شدن از کوره

۳-۲- آنالیز عنصری (ICP-MS)

آنالیز عنصری خاکستر زغال معدن زیرآب، واقع در البرز مرکزی، با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه بنیاد علوم کاربردی رازی انجام شد. هدف این آنالیز، تعیین غلظت عناصر نادر خاکی سنگین و سبک در نمونه خاکستر زغال بود. نتایج حاصل از این آنالیز در جداول ۱ و ۲ به تفکیک عناصر نادر خاکی سبک و سنگین ارائه شده است.

برای مقایسه، غلظت عناصر نادر خاکی در خاکستر زغال با مقادیر میانگین پوسته زمین که از آزمایشگاه جفرسون [۳۱] استخراج شده، در جداول ۳ و ۴ آورده شده است. این مقایسه به منظور ارزیابی غنی‌شدگی یا تهی‌شدگی عناصر نادر خاکی در خاکستر زغال نسبت به فراوانی طبیعی آن‌ها در پوسته زمین انجام می‌شود.

نتایج آنالیز ICP-MS خاکستر زغال معدن زیرآب نشان‌دهنده الگوهایی در توزیع عناصر نادر خاکی (REE) است که می‌توانند بینش‌های ارزشمندی در مورد ژئوشیمی زغال‌سنگ و پتانسیل اقتصادی خاکستر آن ارائه دهند.

۱. توزیع REE:

عدم غنی‌شدگی HREE: غلظت عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) در خاکستر زغال معدن زیرآب به طور کلی پایین بوده و در محدوده 0.1 ppm (لوتیتیوم) تا 7 ppm (گادولینیوم) قرار دارد. فقط مقدار عنصر گادولینیوم از مقدار فراوانی پوسته زمین کمی بیشتر گزارش شده است. این مقادیر در مقایسه با میانگین پوسته زمین، نشان‌دهنده عدم غنی‌شدگی قابل توجه HREE در خاکستر زغال این معدن است. این موضوع می‌تواند به دلیل تحرک کمتر HREE در محیط‌های تشکیل زغال‌سنگ منطقه و فرآیندهای احتراق باشد.

غنی‌شدگی نسبی LREE: در مقابل، غلظت عناصر نادر خاکی سبک (LREE) در خاکستر زغال، به ویژه لانتانیم (La) و سرییم (Ce) و حتی پرازئودیمیم (Pr)، تا حدودی به میانگین پوسته زمین نزدیک بوده است. این الگوی غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE می‌تواند به دلیل غنی‌شدگی در حین تشکیل و ترسیب چینه‌های زغال‌سنگ یا فرآیندهای جذب سطحی در طول احتراق باشد.

الگوی توزیع REE: الگوی توزیع REE در خاکستر زغال معدن زیرآب نشان‌دهنده یک الگوی غنی‌شدگی LREE نسبت به HREE است. این الگو همانطور که اشاره شد می‌تواند ریشه در فرآیندهای غنی‌سازی در طی تشکیل و رسوب لایه‌های زغال‌سنگ یا جذب سطحی در جریان احتراق داشته باشد، که در آن LREE به دلیل شعاع یونی بزرگتر و بار الکتریکی کمتر، تمایل بیشتری به جایگزینی در کانی‌های رسی و سایر فازهای معدنی دارند. همچنین، جذب سطحی LREE بر روی کانی‌های رسی در طول احتراق زغال‌سنگ می‌تواند این الگو را تشدید کند. همچنین ایتیریم (Y) و اسکاندیم (Sc) - اگرچه از نظر فنی جزو REE نیست، اما به دلیل خواص مشابه اغلب با آنها گروه‌بندی می‌شود و مقدار آنها به ترتیب $10/3$ و $11/1$ گرم در تن گزارش شده است که از میانگین آن در پوسته زمین یعنی 28 و 22 گرم در تن



ششمین گنرده ملی زغالسنگ ایران

۱۹ و ۲۰ شهریور ماه ۱۴۰۳



NICC 2024



خیلی کمتر است و غنی شدگی و ارزش استحصال با تکنولوژی امروز ندارد.

جدول ۱: نتایج آنالیز ICP-MS عناصر نادر خاکی سبک (LREE) نمونه خاکستر زغال زیر آب

La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	
۳۱/۵	۶۴/۹	۸/۵	۳۳/۶	۴/۹	ZirAb-Ash

جدول ۲: نتایج آنالیز ICP-MS عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) نمونه خاکستر زغال زیر آب

Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Lu (ppm)	Yb (ppm)	
۱/۴	۷/۱	۰/۷	۲/۹	۰/۴	۱/۶	۰/۲	۰/۱	۱/۰	ZirAb-Ash

جدول ۳: مقایسه میزان عناصر نادر خاکی سبک (LREE) خاکستر زغال زیر آب البرز مرکزی با میانگین پوسته زمین

نام عنصر	نماد شیمیایی	میانگین فراوانی در پوسته زمین (ppm) [۳۱]	فراوانی در خاکستر زغال زیر آب البرز مرکزی (ppm)
لانتانیم	La	۳۹	۳۱/۵
سریم	Ce	۶۶/۵	۶۴/۹
پرازئودیمیم	Pr	۹/۲	۸/۵
نئودیمیم	Nd	۴۱/۵	۳۳/۶
ساماریم	Sm	۷/۰۵	۴/۹

جدول ۴: مقایسه میزان عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) خاکستر زغال زیر آب البرز مرکزی با میانگین پوسته زمین

نام عنصر	نماد شیمیایی	میانگین فراوانی در پوسته زمین (ppm) [۳۱]	فراوانی در خاکستر زغال زیر آب البرز مرکزی (ppm)
یوربیم	Eu	۲	۱/۴
گادولینیم	Gd	۶/۲	۷/۱
تربیوم	Tb	۱/۲	۰/۷
دیسپروزیوم	Dy	۵/۲	۲/۹
هولمیم	Ho	۱/۳	۰/۴
اریبیم	Er	۳/۵	۱/۶
تولیم	Tm	۰/۵۲	۰/۲
ایتربیم	Yb	۳/۲	۱/۰
لوتتیم	Lu	۰/۸	۰/۱

۴- نتیجه گیری و جمع بندی

نتایج این پژوهش نشان می دهند که خاکستر زغال سنگ معدن زیر آب، با وجود عدم غنی سازی قابل توجه از عناصر نادر خاکی سنگین (HREE)، حاوی مقادیر قابل قبولی از عناصر نادر خاکی سبک (LREE)، به ویژه لانتانیم، سریم و پرازئودیمیم است. علاوه بر این، غلظت گادولینیم در این خاکستر، بالاتر از میانگین پوسته زمین است که با توجه به کاربردهای حیاتی این عنصر، می تواند پتانسیل اقتصادی استخراج آن را افزایش دهد. این الگوی توزیع REE در خاکستر زغال سنگ می تواند ناشی از غنی شدگی در حین تشکیل و ترسیب چینه های زغال سنگ یا فرآیندهای جذب سطحی در طول احتراق باشد. اگرچه غلظت REE در این خاکستر ممکن است در مقایسه با برخی منابع



دیگر پایین باشد، اما مطالعات نشان داده‌اند که حتی خاکسترهای زغالسنگ با عیار پایین REE نیز می‌توانند به عنوان یک منبع بالقوه برای استحصال این عناصر ارزشمند در نظر گرفته شوند، به خصوص با توجه به مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی بازیابی REE از خاکستر زغالسنگ نسبت به استخراج از سنگ معدن‌های شناخته شده.

استفاده از خاکستر زغالسنگ برای استخراج عناصر نادر خاکی (REE) به دلایل متعددی توجیه‌پذیر است، از جمله:

۱. **فراوانی و در دسترس بودن:** خاکستر زغالسنگ یک محصول جانبی فراوان از نیروگاه‌های حرارتی است که در حجم زیادی تولید می‌شود و به راحتی در دسترس است. این در حالی است که ذخایر معدنی متداول REE محدود و پراکنده هستند و استخراج آن‌ها نیازمند عملیات معدنی پرهزینه و پیچیده است.
۲. **کاهش اثرات زیست‌محیطی:** استفاده از خاکستر زغالسنگ به عنوان منبع REE می‌تواند به کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از دفع خاکستر کمک کند. همچنین، با کاهش نیاز به استخراج سنگ معدن‌های جدید، از تخریب محیط‌زیست و آلودگی منابع آب جلوگیری می‌شود.
۳. **پتانسیل اقتصادی:** خاکستر زغالسنگ می‌تواند حاوی مقادیر قابل توجهی از REE، به ویژه عناصر نادر خاکی سبک (LREE)، باشد. استخراج و بازیابی این عناصر از خاکستر زغالسنگ می‌تواند به ایجاد یک منبع درآمد جدید برای نیروگاه‌ها و صنایع مرتبط کمک کند و وابستگی به واردات REE را کاهش دهد.
۴. **هزینه پایین‌تر:** در برخی موارد، استخراج REE از خاکستر زغالسنگ می‌تواند از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه‌تر از استخراج از سنگ معدن‌های شناخته شده باشد، به خصوص اگر از روش‌های نوین و کارآمد استفاده شود. این امر می‌تواند به کاهش هزینه‌های تولید محصولات مبتنی بر REE کمک کند و آن‌ها را در دسترس‌تر سازد.
۵. **عدم وجود عناصر رادیواکتیو:** خاکستر زغالسنگ در مقایسه با برخی از سنگ معدن‌های متداول REE، مانند مونازیت، حاوی مقادیر کمتری از عناصر رادیواکتیو مانند توریم و اورانیوم است. این امر می‌تواند فرآیند استخراج و بازیابی REE را ایمن‌تر و ساده‌تر کند و نیاز به مدیریت دقیق پسماندهای رادیواکتیو را کاهش دهد.

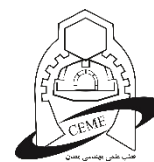
پیشنهادهای:

- برای بهره‌برداری بهینه از پتانسیل اقتصادی خاکستر زغال معدن زیرآب، پیشنهاد می‌شود تحقیقات بیشتری در زمینه‌های زیر انجام شود:
- **بهینه‌سازی روش‌های استخراج و بازیابی REE:** توسعه روش‌های کارآمد و اقتصادی برای استخراج و بازیابی LREE از خاکستر زغال، به ویژه با استفاده از فناوری‌های سبز و دوستدار محیط زیست، می‌تواند به کاهش هزینه‌ها و افزایش بهره‌وری کمک کند.
- **بررسی امکان استحصال HREE:** تحقیقات بیشتر در مورد روش‌های پیشرفته استخراج و بازیابی HREE، مانند لیچینگ انتخابی و جداسازی شیمیایی، می‌تواند امکان استحصال اقتصادی این عناصر را از خاکستر زغال فراهم کند.
- **ارزیابی چرخه عمر (LCA):** انجام ارزیابی چرخه عمر (LCA) برای استخراج REE از خاکستر زغال، به منظور بررسی اثرات زیست‌محیطی و اقتصادی این فرآیند و شناسایی راهکارهای کاهش اثرات منفی، ضروری است.

در نهایت با توجه به اهمیت روزافزون عناصر نادر خاکی در صنایع مختلف و محدودیت منابع اولیه، خاکستر زغال می‌تواند به عنوان یک منبع جایگزین ارزشمند برای این عناصر مورد توجه قرار گیرد. سرمایه‌گذاری در تحقیقات و توسعه فناوری‌های استخراج و بازیابی REE از خاکستر زغال، می‌تواند به تأمین پایدار این عناصر و کاهش وابستگی به منابع خارجی کمک کند. همچنین، بهره‌برداری از این منبع ثانویه می‌تواند به کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از دفع خاکستر زغال و ایجاد فرصت‌های اقتصادی جدید در مناطق معدنی کمک کند.

مراجع

- [1] Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M., & Hutton, A. T. (2005). Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. Royal Society of Chemistry.
- [2] eTech Resources Site. (September 28, 2021). *What are Rare Earth Elements (REEs), where are they found and how are they mined?*. Retrieved from <https://etech-resources.com/what-are-rare-earth-elements-rees-where-are-they-found-and-how-are-they-mined/>



- [3] Zepf, V. (2013). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, production, recycling, and environmental impact. *Minerals*, 3(4), 841-858.
- [4] Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, production, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285-1303.
- [۵] الکسان شیرآباد، هایبرت؛ سبیلی ممقانی، مهران؛ گلناز جوزانی کهن؛ و قنبرزاد، مینو؛ (۱۳۹۸). "تعیین آزمایشگاهی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکستر زغال معدن طبس." هشتمین کنفرانس مهندسی معدن ایران، تهران.
- [6] Ketris, M. P., & Yudovich, Y. E. (2009). Rare earth elements in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 78(2), 119-151.
- [7] Zhao, L., Zhang, Y., Li, H., & Wu, P. (2012). Distribution and enrichment of rare earth elements in Chinese coals. *International Journal of Coal Geology*, 90-91, 32-45.
- [8] Dai, S., Ren, D., Zhou, Y., & Chou, C. L. (2012). Mineralogical residences of rare earth elements in coal and their enrichment during coal combustion. *Fuel*, 95, 513-520.
- [9] Kolker, A., & Senior, G. D. (2008). Enrichment of rare earth elements during coal combustion. *Fuel*, 87(6), 770-776.
- [۱۰] جوزانی کهن، گلناز؛ نصرتی ابرقوئی، محسن؛ صدیقی، حسن. (۱۴۰۰). مطالعه ژئوشیمیایی محتوای عناصر نادر خاکی سبک در خاکستر زغال معدن طبس. پنجمین کنگره ملی زغالسنگ ایران، ۹ و ۱۰ شهریور ماه.
- [11] Bonfili, P., & Faggiano, V. (2015). Rare earth elements in coal and coal by-products: A review. *Energy Procedia*, 75, 2562-2567.
- [12] Zhang, Y., Zhao, L., Li, H., & Wu, P. (2014). Occurrence and enrichment of rare earth elements in coal and coal combustion by-products from China. *International Journal of Coal Geology*, 125, 1-10.
- [13] Vassilev, S. V., & Vassileva, C. G. (2011). Distribution of rare earth elements in Bulgarian coals and coal ashes. *Fuel*, 90(1), 182-193.
- [۱۴] طاهری، بهروز؛ جعفر شهرپورقوزولو؛ حنیف کازرونی و مهدی قرباغانی، ۱۳۹۳، بررسی ذخایر فلزات استراتژیک و عناصر نادر خاکی همراه در خاکستر زغالسنگ، دومین کنگره ملی زغال سنگ ایران، کرمان، دانشگاه صنعتی شاهرود و معادن زغالسنگ کرمان.
- [۱۵] علی ملایی، مرضیه، و امین زاده، بالنده. (۱۳۹۸). ویژگی های ژئوشیمیایی عناصر اصلی و خاکی نادر در معدن زغال سنگ کوچک- علی جنوبی، طبس. زمین شناسی اقتصادی.
- [16] Sadati, S. N., & Hosseinkhani, A. (2023). Mineralogy and geochemistry of trace and rare earth elements of the Chah Badam Coal mine, Yazd province. *Advanced Applied Geology*, 13(2), 600-623. doi: 10.22055/aag.2022.41696.2312
- [17] Humphries, M. (2010). Rare earth elements: The global supply chain. Congressional Research Service Report for Congress, R41347.
- [18] Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3(4), 614-635.
- [19] US Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*; USGA: Reston, VA, USA, 2012.
- [20] Kogarko, L.N.; Kononova, V.A.; Orlova, M.P.; Woolley, A.R. *Alkaline Rocks of the World, Part 2: Former Soviet Union*; Chapman & Hall: London, UK, 1995.
- [21] Mihalasky, M.J.; Tucker, R.D.; Renaud, K.; Verstraeten, I.M. *Rare Earth Element and Rare Metal Inventory of Central Asia*; USGS: Reston, VA, USA, 2018; Fact Sheet 2017-3089; p. 4.
- [22] Rybak, A., & Rybak, A. (2021). Characteristics of Some Selected Methods of Rare Earth Elements Recovery from Coal Fly Ashes. *Metals*, 11(1), 142.
- [23] U.S. Department of Energy. (2011). *Critical Materials Strategy*.
- [24] Peyskova, M., Ristić, M., Đolić, M., Perić Grujić, A., & Onjia, A. (2023). Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly and Bottom Ashes by Ultrasonic Roasting Followed by Microwave Leaching. *Metals*, 14(4), 371.
- [25] Fransus, W., Wiatros-Motyka, M.M. & Wdowin, M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environ Sci Pollut Res* 22, 9464-9474 (2015).
- [۲۶] سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور. (۱۳۹۵). نقشه زمین شناسی ورقه زیر آب (1:100000).
- [۲۷] اشتوکلین، ج. (۱۳۵۱). زمین شناسی ایران. ترجمه عبدالکریم قریب. انتشارات سازمان زمین شناسی کشور.
- [۲۸] نبوی، م. ج. (۱۳۶۵). زمین شناسی اقتصادی. انتشارات دانشگاه تهران.
- [۲۹] بربریان، م. (۱۳۷۰). زمین شناسی ایران. انتشارات دانشگاه تهران.
- [۳۰] گزارش عملکرد سالانه شرکت زغالسنگ البرز مرکزی - تهیه و تولید مواد معدنی ایران (۱۴۰۰).
- [31] It's Elemental — The Periodic Table of Elements". Jefferson Lab. Archived from the original on 29 April 2007. Retrieved 2007-04-14.



6th National Iranian Coal Congress

9-10 September 2024



nicc 2024



Determination of Light and Heavy Rare Earth Element Content in Coal Ash from Zirab Mine, Central Alborz, Iran

Mehran Sabilimamaghani¹, Golnaz Jozanikohan^{2*}

1- M.Sc. Student in Mining Exploration Engineering, School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, mehransabili@ut.ac.ir

2- Ph.D., Assistant Professor, School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, * gjkohan@ut.ac.ir

Abstract

Coal ash, a readily available byproduct of coal combustion, has gained increasing attention as a potential secondary source of rare earth elements (REEs) due to their strategic importance. This study investigated the concentration and distribution of REEs in coal ash from the Zirab mine, located in the Central Alborz region of Iran. Coal ash samples were prepared in accordance with the ASTM-D3174-12 standard and subsequently analyzed via inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Results indicated that while the Zirab coal ash, with an ash content of 72%, lacks significant enrichment in heavy REEs (HREEs), it exhibits a notable concentration of gadolinium (Gd), suggesting potential economic viability for its extraction given the element's diverse applications. Additionally, the ash contains appreciable levels of light REEs (LREEs), particularly lanthanum (La), cerium (Ce), and praseodymium (Pr). This REE distribution pattern may be attributed to enrichment processes during coal formation and deposition or surface adsorption phenomena during combustion. The findings highlight the prospective utilization of Zirab coal ash as a secondary source for LREEs, particularly gadolinium, in the future. However, further research is imperative to develop efficient and cost-effective extraction and recovery techniques to fully realize the potential of this resource.

Keywords

Elemental
analysis
Coal
Mass
spectrometry
REE Distribution
REE