

NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH PHÂN HỦY NHIỆT TINH QUẶNG ĐẤT HIẾM BASNEZIT ĐÔNG PAO VỚI AXIT SUNFURIC

Lưu Xuân Đĩnh, Hoàng Nhuận*, Nguyễn Văn Tùng, Lê Bá Thuận, Lê Hải Sơn

Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

Đến Tòa soạn 7-11-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

Bastnasite ore is one of most important rare earth ore, with main component is light rare earth from La to Nd. In Viet Nam bastnasite Dong Pao, Lai Chau province has been estimated with over million metric tons. Nowadays, a technical sulfating rare earth ore has developed to get total rare earth oxide. For this process gotten rare earth oxide will be higher purification and recovery than other processes, oxidation roasting, leaching ore etc. In this study, bastnasite ore mixed with sulfuric acid and then curing at room temperature after that the mix was put in electric furnace and heat to 450÷550 °C to estimate the recovery of rare earth. The roasting time was investigated range 2 to 3.5 hours. The result showed that the best condition for sulfating rare earth ore process is roasting time 2h at 550 °C, at this condition the recovery of rare earth is highest. The mineral and chemical component of ore and product, respectively have been determined by X-ray Diffraction (XRD) and ICP-OES.

Keywords. Bastnasite, sulfate roasting, rare earths.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vấn đề nghiên cứu, khai thác đất hiếm ở Việt Nam rất được quan tâm do nhu cầu sử dụng ngày càng lớn các nguyên tố đất hiếm (TREEs) tinh khiết trong lĩnh vực công nghệ cao như công nghệ điện tử, công nghệ thực phẩm, y tế, gốm sứ, máy tính, nam châm, ô tô, v.v. [1-8]. Các nghiên cứu chế biến tinh quặng đất hiếm được tập trung vào quặng Đông Pao chứa chủ yếu các nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ [9]. Quặng basnezit Đông Pao có thành phần khoáng học chính gồm *fluorocacbonat* (REFCO₃), thạch anh, barit, canxit, florua và một lượng nhỏ chất phóng xạ Th và U. Các quá trình chế biến quặng basnezit hiệu quả được sử dụng phổ biến hiện nay là clorua hóa hay phân hủy nhiệt với H₂SO₄ [10-12]. Quá trình phân hủy nhiệt tinh quặng với axit sunfuric được chú trọng triển khai ở qui mô công nghiệp do khả năng tách loại tạp chất ngay từ giai đoạn sunfat hóa. Tại nhiệt độ 450 °C ÷ 550 °C sắt và thori sunfat bị phân hủy và tạo thành oxit [10], thuận lợi cho tách loại tạp chất ở giai đoạn sau, hòa tách dung dịch đất hiếm để phân chia tinh chế thu nhận đất hiếm tinh khiết. Hỗn hợp tinh quặng sau khi nung được hòa tách bằng nước và phân tích ICP để xác định hiệu suất quá trình sunfat hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Quặng basnezit Đông Pao đã được làm giàu tới hàm lượng 42 % tổng oxit đất hiếm (TREOs), tương đương 34,6 % các nguyên tố đất hiếm (TREEs); axit H₂SO₄, HCl và các hóa chất tinh khiết khác (nhập khẩu từ Trung Quốc).

2.1.2. Thiết bị

Lò nung quay, động cơ điện dùng cho phân hủy nhiệt, sunfat hóa quặng basnezit Đông Pao; máy khuấy từ, máy đo pH.

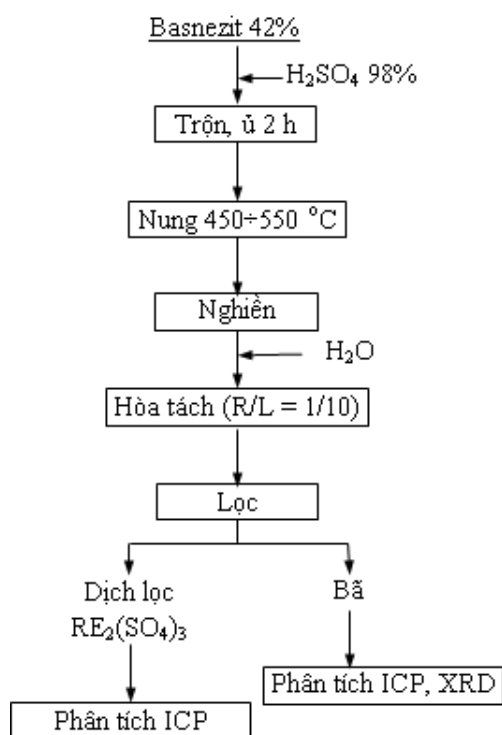
2.2. Thực nghiệm phân hủy nhiệt tinh quặng basnezit Đông Pao

30 g tinh quặng được trộn với H₂SO₄ (98 %) với tỉ lệ Q/Ax = 1/1,8 theo tỉ lệ mol (tương đương với tỉ lệ Q/Ax = 1/1,4 về khối lượng) trong thuyên kim loại (thép không gỉ SUS 304) và giữ trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Chuyển hỗn hợp quặng và axit vào lò, nung ở 200 °C trong 2 giờ; tiếp theo gia nhiệt lên 300÷550 °C với môi trường nung là không khí, tốc độ nâng nhiệt 100 °C/giờ, sau đó mẫu được làm

nguội tự nhiên tới nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sau nung được hòa tách bằng H_2O với tỉ lệ rắn/lỏng là 1/10 (về khối lượng), lọc thu dung dịch sunfat đất hiếm $RE_2(SO_4)_3$ và bã thải. Dịch lọc được phân tích hàm lượng đất hiếm và tạp chất bằng ICP-OES để tính hiệu suất quá trình sunfat hóa.

Bảng 1: Chế độ phân hủy nhiệt tinh quặng đất hiếm

Mẫu	D1	D2	D3	D4
Khối lượng quặng	30g			
Tỉ lệ axit H_2SO_4	180 %			
Thời gian trộn ủ	2 giờ (h)			
Nhiệt độ duy trì	200 °C			
Chế độ nung (°C)	450	450	550	550
Thời gian phân hủy nhiệt	2 h	3,5 h	2 h	3,5 h
Thời gian duy trì (sunfat hóa), giờ	6	7,5	6	7,5



Hình 1: Quy trình nung phân hủy quặng basnezit Đông Pao

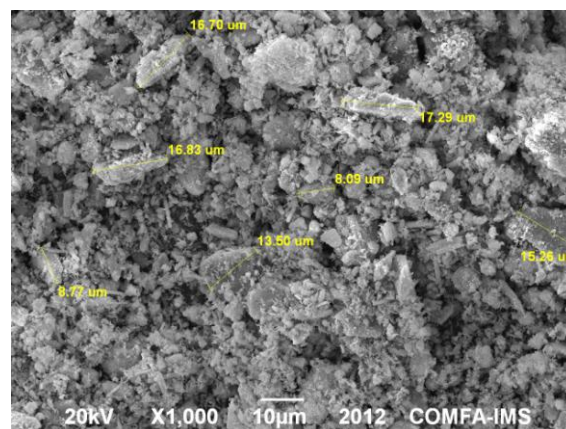
2.3. Phương pháp nghiên cứu

Xác định hình thái và kích thước vật liệu bằng hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (HSEM), máy JOEL (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu. Xác định cấu trúc và thành phần khoáng của vật liệu bằng phương pháp XRD máy Bruker D8-Advance (Đức) tại Trung tâm Khoa học Vật liệu - Khoa Vật

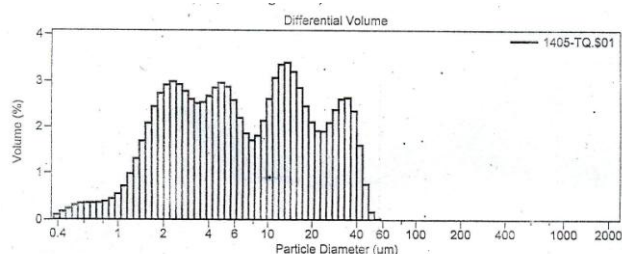
lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN. Phân tích nhiệt TGA và phân tích độ phân bố kích thước hạt của quặng bằng tán xạ laser. Xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm và tạp chất bằng ICP-OES (Ultima 2-Horiba-Nhật Bản), AAS (Perkin Elmer-US) được thực hiện tại Viện Công nghệ xạ hiếm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất và thành phần khoáng học và hóa học của quặng basnezit



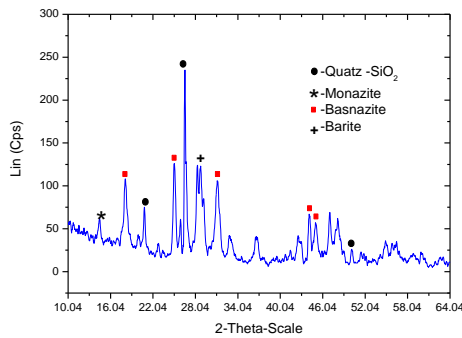
Hình 2: Ảnh SEM của tinh quặng đất hiếm Đông Pao



Hình 3: Phân bố kích thước hạt của quặng

Hình thái và kích thước hạt của quặng Đông Pao được thể hiện trong hình 2 và 3. Kích thước hạt trung bình là 11,3 μm với độ phân bố kích thước hạt khá đồng đều và mật độ khối khoảng 1,6 g/cm³. Kích thước hạt và độ phân bố kích thước hạt này phù hợp cho quá trình trộn ủ quặng với axit đạt hiệu quả chuyển hóa sơ bộ từ dạng *fluorocacbonat* sang dạng sunfat.

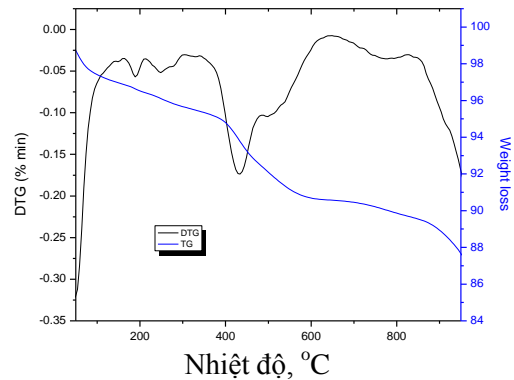
Phổ XRD của tinh quặng basnezit (hình 4) cho thấy thành phần khoáng chính của tinh quặng gồm thạch anh, *fluorocacbonat* ($REFCO_3$), và lượng nhỏ *monazit* ($REPO_4$). Kết quả phân tích nhiệt tinh quặng trong môi trường không khí (hình 5) cho thấy có sự biến đổi, sụt giảm trọng lượng rõ rệt ở vùng nhiệt độ 450÷500 °C. Trong khoảng nhiệt độ này đã



Hình 4: Phổ XRD của tinh quặng basnezit

xuất hiện quá trình phân hủy khoáng fluorocarbonat đất hiếm, giải phóng khí CO_2 ; Vì vậy, vùng nhiệt độ $450\div 500^\circ\text{C}$ được sử dụng để nghiên cứu quá trình

nung phân hủy hỗn hợp tinh quặng với axit.



Hình 5: Phổ DTG của tinh quặng basnezit trong môi trường không khí



Hình 6: Hình ảnh mẫu sau khi nung sunfat hóa ở các điều kiện khác nhau (D1÷4).

Kết quả phân tích thành phần hóa học (bảng 2) cho thấy tinh quặng đất hiếm Đông Pao chứa hầu hết là các NTĐH nhóm nhẹ gồm La, Ce, Nd và Pr. Các nguyên tố đất hiếm nặng chiếm thành phần không đáng kể. Các tạp chất chủ yếu của quặng Đông Pao bao gồm nguyên tố phóng xạ U, Th và các nguyên tố khác như Ca, Mn, Fe và Mg.

3.2. Quá trình phân hủy nhiệt-sunfat hóa quặng basnezit Đông Pao

Nhận dạng bề ngoài hình ảnh hỗn hợp tinh quặng với axit sau khi phân hủy nhiệt ở các điều kiện khác nhau về thời gian, nhiệt độ và môi trường nung (hình 6); Có thể thấy rằng ở các điều kiện khác nhau thể hiện rõ màu sắc khác biệt của sản phẩm. Cụ thể, các mẫu nung ở nhiệt độ 450°C có màu tối hơn (màu xanh xám tự nhiên của tinh quặng) so với các mẫu nung nhiệt độ cao 550°C (có màu cam, đỏ tía). Đó là do quá trình phân hủy nhiệt và sunfat hóa quặng với axit sunfuric đậm đặc ở nhiệt độ cao, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ chuyển thành dạng Fe_2O_3 (mẫu D3, D4).

Số liệu thực nghiệm được trình bày ở các bảng 3 đến 6 tương ứng với các mẫu D1 đến D4 thể hiện kết quả của quá trình phân hủy nhiệt-sunfat hóa ở các điều kiện khác nhau. Hỗn hợp sau khi nung sunfat

hóa được hòa tách bằng nước; lọc, tách hai phần. Phần dung dịch được lọc sạch tách riêng (ở qui mô pilot, dung dịch này sẽ được lưu giữ chuẩn bị xử lý kế tiếp làm nguyên liệu cho quá trình chiết phân chia tinh chế NTĐH riêng rẽ); và phần bã được hòa tan lại bằng hỗn hợp axit. Sử dụng phương pháp phân tích ICP-OIS để xác định các nguyên tố đất hiếm và không đất hiếm ở cả hai phần nêu trên. Kết quả cho thấy, hiệu suất chuyển hóa của tổng các NTĐH cũng như từng nguyên tố phụ thuộc vào quá trình phân hủy nhiệt và sunfat hóa. Ở nhiệt độ 400°C với thời gian nung phân hủy từ 2 đến 3,5 giờ thì thời gian nung dài hơn cho hiệu suất thu hồi các nguyên tố nhóm nhẹ cao hơn (hình 7). Đối với quặng nung ở nhiệt độ 550°C thì ngược lại khi thời gian nung kéo dài thì hiệu suất thu đất hiếm giảm đi, do tại nhiệt độ này thì các kim loại trong quặng được chuyển hoàn toàn sang dạng muối sunfat, khi kéo dài thời gian nung, một phần các muối đó bị phân hủy chuyển sang dạng oxit khó tan nên cản trở quá trình đất hiếm hòa tan vào dung dịch dẫn tới hiệu suất thu đất hiếm trong giai đoạn hòa tách giảm đi (Hình 7 và 8). Như vậy có thể nhận thấy, tại tỉ lệ quặng và axit là 1/1,8 thì điều kiện phân hủy nhiệt-sunfat hóa 550°C với thời gian nung là 2 giờ cho hiệu quả tối ưu; khi đó hiệu suất thu hồi đất hiếm đạt trên 94% (hình 8).

Bảng 2: Thành phần các NTĐH trong quặng bastnezit Đông Pao

TT	Nguyên tố	Hàm lượng, g/Kg	Tỉ lệ, %	STT	Nguyên tố	Hàm lượng, g/Kg	Tỉ lệ, %
1	Sc	5,00	1,41	9	Gd	2,80	0,79
2	Y	2,20	0,62	10	Tb	0,18	0,05
3	La	116,67	32,80	11	Dy	0,45	0,13
4	Ce	159,80	44,93	12	Ho	0,10	0,03
5	Pr	16,00	4,50	13	Er	0,06	0,02
6	Nd	46,47	13,07	14	Tm	0,02	0,01
7	Sm	4,70	1,32	15	Yb	0,07	0,02
8	Eu	1,10	0,31	16	Lu	0,03	0,01
				17	TREEs	355,65	34,68

Bảng 3: Hiệu suất thu đất hiếm và cân bằng vật chất của mẫu D1

Mẫu D1						
(1) Tinh quặng (30 g)			(2) Dung dịch lọc (sunfat ĐH)		(3) Bã lọc (14,74 g)	
Nguyên tố	Hàm lượng, mg/g	Khối lượng, mg	Khối lượng, mg	Hiệu suất (2)/(1) × 100%	Khối lượng, mg	Hiệu suất (3)/(1) × 100%
La	115	3,45	2,894	83,9	165	4,8
Ce	158	4,74	3,964	83,6	585	12,3
Pr	16	480	397	82,7	54	11,3
Nd	46	1,38	1,153	83,5	54	3,9
Sm	4,7	141	117	82,9	12	8,3
Eu	1,1	33	28	83,3	2	6,2
Gd	2,8	84	70	82,9	6	7,1
Tb	0,2	6	4	68,2	0	0
Dy	0,5	15	13	88,5	2	14,7
Er	0,1	3	4	121,3	0	0
Y	2,2	66	55	83	10	15
TREEs		10,398	8,697	83,6	891	8,6
Th	1,1	33	4	13,5	23,5	71,2
U	0,6	18	6	32,9	11,2	62
Ca	44	1,320	472	35,7	727	55,1
Mn	12	360	267	74,1	85	23,5
Fe	35	1,05	847	80,6	302	28,8
Mg	0,24	7	8	111,8	1	18

Bảng 4: Hiệu suất thu đất hiếm và cân bằng vật chất của mẫu D2

Mẫu D2						
(1) Tinh quặng (30 g)			(2) Dung dịch lọc (sunfat ĐH)		(3) Bã lọc (15,19 g)	
Nguyên tố	Hàm lượng, mg/g	Khối lượng, mg	Khối lượng, mg	Hiệu suất (2)/(1) × 100%	Khối lượng, mg	Hiệu suất (3)/(1) × 100%
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
La	115	3,45	3,162	91,6	53,9	1,6
Ce	158	4,74	4,33	91,4	423,5	8,9
Pr	16	480	433	90,3	42,3	8,8

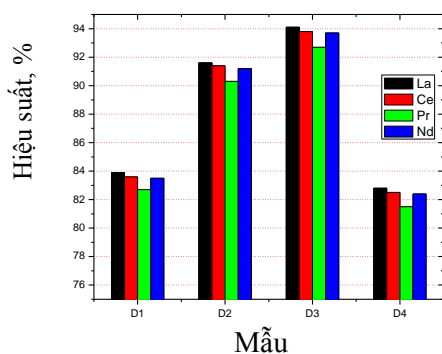
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Nd	46	1,38	1,259	91,2	37	2,7
Sm	4,7	141	128	90,6	12,1	8,5
Eu	1,1	33	30	91	2,6	7,9
Gd	2,8	84	76	90,5	6,7	7,9
Tb	0,2	6	5	74,5	0	0
Dy	0,5	15	15	96,7	3,3	22,1
Er	0,1	3	4	132,5	0	0
Y	2,2	66	60	90,7	12,8	19,4
TREEs		10,398	9,501	91,4	594,2	5,7
Th	1,1	33	4	11	18,5	56,2
U	0,6	18	5	29,9	11,3	63
Ca	44	1,32	286	21,7	891,2	67,5
Mn	12	360	257	71,5	79,9	22,2
Fe	35	1,05	740	70,5	440,2	41,9
Mg	0,24	7	7	94,5	2,4	35

Bảng 5: Hiệu suất thu đất hiếm và cân bằng vật chất (mẫu D3)

Mẫu D3						
(1) Tinh quặng (30 g)			(2) Dung dịch lọc (sunfat ĐH)		(3) Bã lọc (13,79 g)	
Nguyên tố	Hàm lượng, mg/g	Khối lượng, mg	Khối lượng, mg	Hiệu suất (2)/(1)x100%	Khối lượng, mg	Hiệu suất (3)/(1)x100%
La	115	3,45	3,246	94,1	99,9	2,9
Ce	158	4,74	4,446	93,8	183,2	3,9
Pr	16	480	445	92,7	17,9	3,7
Nd	46	1,38	1,293	93,7	50,5	3,7
Sm	4,7	141	131	93	13,2	9,4
Eu	1,1	33	31	93,4	2,5	7,6
Gd	2,8	84	78	93	5,5	6,6
Tb	0,2	6	5	76,5	0	0
Dy	0,5	15	15	99,3	2,5	16,7
Er	0,1	3	4	136,1	0	0
Y	2,2	66	62	93,1	10,7	16,2
TREEs		10,398	9,755	93,8	386,1	3,7
Th	1,1	33	4	13,3	29,5	89,4
U	0,6	18	6	34,9	7,2	39,8
Ca	44	1,32	358	27,1	764,8	57,9
Mn	12	360	286	79,5	54,6	15,2
Fe	35	1,05	512	48,7	609,8	58,1
Mg	0,24	7	8	107,6	1,4	19,3

Bảng 6: Hiệu suất thu đất hiếm và cân bằng vật chất (mẫu D4)

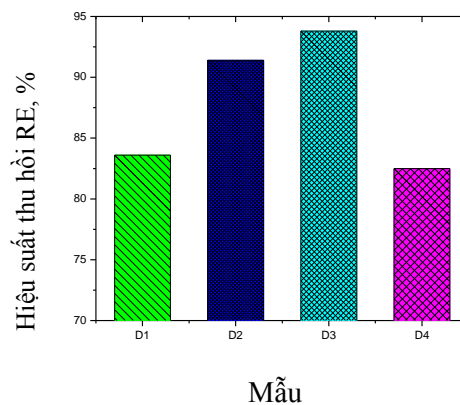
Mẫu D4						
(1) Tinh quặng (30 g)			(2) Dung dịch lọc (sunfat ĐH)		(3) Bã lọc (15,30 g)	
Nguyên tố	Hàm lượng, mg/g	Khối lượng, mg	Khối lượng, mg	Hiệu suất (2)/(1)x100 %	Khối lượng, mg	Hiệu suất (3)/(1)x100 %
La	115	3,45	2,855	82,8	198,6	5,8
Ce	158	4,74	3,911	82,5	309,6	6,5
Pr	16	480	391	81,5	29,4	6,1
Nd	46	1,38	1,137	82,4	78,6	5,7
Sm	4,7	141	115	81,8	18,3	13
Eu	1,1	33	27	82,2	2,9	8,9
Gd	2,8	84	69	81,8	7,1	8,5
Tb	0,2	6	4	67,3	0	0
Dy	0,5	15	13	87,3	2,7	18,1
Er	0,1	3	4	119,7	0	0
Y	2,2	66	54	81,9	11,2	17
TREEs		10,398	8,581	82,5	658,6	6,3
Th	1,1	33	1	2,1	38,5	116,5
U	0,6	18	3	17,5	9,6	53,4
Ca	44	1,32	339	25,7	889,5	67,4
Mn	12	360	297	82,5	57,9	16,1
Fe	35	1,05	291	27,7	895,5	85,3
Mg	0,24	7	8	109,8	1,1	16



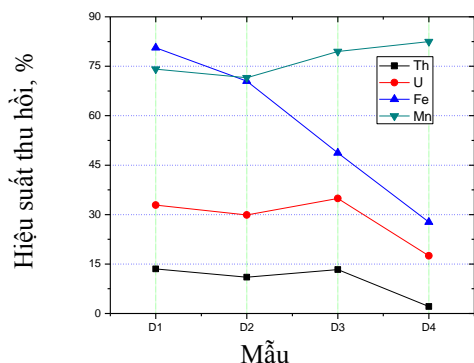
Hình 7: Hiệu suất thu các NTĐH nhẹ ở các điều kiện khác nhau

Kết quả thực nghiệm giám sát hành vi của một số tạp chất chính trong quặng bastnezit được trình bày ở các bảng từ 3 đến 6. Các tạp chất này, đặc biệt là các nguyên tố phóng xạ luôn được quan tâm chú trọng trong nghiên cứu, đề xuất giải pháp công nghệ thân thiện với môi trường cho nhà máy chế biến quặng đất hiếm Đông Pao tại Lai Châu trong tương lai gần. Ảnh hưởng của điều kiện nung phân hủy tới độ hòa tan vào dung dịch hay giữ lại trong bã của các tạp chất nêu trên được biểu diễn ở đồ thị Hình 9. Kết quả cho thấy, ở điều kiện nhiệt độ 400 °C thời gian nung 2 đến 3,5 giờ và 550 °C với thời gian 2

giờ thì nồng độ U và Th thu được trong dung dịch sau khi hòa tách gần như không đổi; tuy nhiên ở thời gian nung dài và ở nhiệt độ cao hơn thì mức độ hòa tan vào dung dịch của U và Th giảm. Đặc biệt là đối với trường hợp của Fe nồng độ của sắt giảm mạnh khi thời gian nung kéo dài và nhiệt độ nung cao. Khi nung quặng với axit ở nhiệt độ nung cao cũng là một trong các phương pháp để tách loại các tạp chất đi kèm với đất hiếm. Trái lại, đối với mangan (Mn) khi tăng nhiệt độ và thời gian phân hủy nhiệt thì nồng độ Mn trong dung dịch có xu hướng tăng (hình 9).



Hình 8: Hiệu suất thu tổng đất hiếm ở các điều kiện khác nhau



Hình 9: Hiệu suất hòa tan các tạp chất chính vào dung dịch của các mẫu D1-D4

4. KẾT LUẬN

Thực nghiệm nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt và sunfat hóa bastnezit với axit sunfuric trong lò nung điện đã tiến hành khảo sát các điều kiện nung, độ chuyển khối, phản ứng và hành vi của các nguyên tố đất hiếm và không đất hiếm trong suốt các quá trình nung và hòa tách thu nhận dung dịch đất hiếm. Nhiệt độ nung đã được khảo sát ở hai mức 450 °C và 550 °C [7], ở nhiệt độ nung cao và thời gian nung kéo dài, hiệu suất chuyển hóa của đất hiếm giảm. Hiệu suất thu nhận đất hiếm tối ưu ở điều kiện phân hủy nhiệt ở 550 °C trong thời gian 2 giờ, với hiệu suất thu đạt trên 93 %.

Nghiên cứu này là cần thiết để có thể hiểu rõ về tỉ lệ chuyển khối và các hiện tượng xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt cũng như sunfat hóa bastnezit ở qui mô phòng thí nghiệm; từ đó hiểu rõ việc xử lý hóa học các khí thải phát sinh trong quá trình nung phân hủy. Tuy nhiên, để áp dụng ở quy mô công nghiệp ngoài vấn đề hiệu suất thu hồi đất hiếm, vẫn đề tiết kiệm năng lượng và tỉ lệ tạp chất còn lại sau quá trình hòa tách cần được cân nhắc.

Nghiên cứu này đã được áp dụng ở qui mô pilot ở Phùng (Viện CNXH); đã chế biến thử nghiệm 10 tấn quặng bastnezit Đông Pao và thu nhận được trên 300 kg tổng ôxit đất hiếm sạch có hàm lượng 95 % đất hiếm.

Lời cảm ơn. Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cho nghiên cứu này từ Nhiệm vụ Hợp tác quốc tế theo Nghị định thư hợp tác với Nhật Bản về nghiên cứu chế biến đất hiếm Đông Pao; theo Hợp đồng số 24/2012/HĐ-NDT.

Liên hệ: **Hoàng Nhuận**

Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam
Số 48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
E-mail: hoangnhuan2010@gmail.com; Điện thoại: 0903417089.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Nhuận. *Hóa học Vô cơ*, Tập 3, Nxb. Giáo dục (2004).
2. J. Zhang, M. Ge. *Effecting factors of the emission spectral characteristics of rare-earth strontium aluminate for anti-counterfeiting application*, Journal of Luminescence, **131(8)**, 1765-1769 (2011).
3. J. Heo, W. J. Chung. *Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers*, Halogenide Glasses, 347-380 (2014).
4. E. Mogga. *Application of the quasi-random lattice model to rare-earth halide solutions for the computation of their osmotic and mean activity coefficients*, Journal of Rare Earths, **32(10)**, 979-988 (2014).
5. I. R. Harris, G. W. Jewell. *Rare-earth magnets: roperities, processing and applications*, Functional Materials for Sustainable Energy Applications, 600-639 (2012).
6. H. Xiao-wei, L. Hong-wei, W. Cai-feng, W. Guo-zhen, XUE Xiang-xin, ZHANG Guo-cheng. *Development status and research progress in rare earth industry in China [J]*, Chinese Journal of Rare Metals, **31(3)**, 279-288 (2007).
7. R. J. Callow. *The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium*, Pergamon Press (1967).
8. Su Wenqing. *Research on development strategy of rare earth industry in Inner Mongolia*, 23(Suppl.), Journal of the Chinese Rare Earth Society, 628-632 (2005).
9. M. Topkaya, Y. Karakaya. *Recovery of Rare Earths from a Bastnasite Preconcentrate*. In: Bautista, R. G., Mishra, B. (Eds.), *Rare Earths and Actinides: Science, Technology and Applications IV*, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 11-16 (2000).
10. M. Kul, Y. Topkaya, İ. Karakaya. *Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite*, **93(3-4)**, Hydrometallurgy, 129-135 (2008).
11. Jiang J. Z., Ozaki, T. Machida, K. Adachi G. *Separation and recovery of rare earths via a dry chemical vapour transport based on halide gaseous complexes*, J. Alloys Compd., **260**, 222-235 (1997).
12. P. Alexander, A. E. Gysi, W. Jones. *The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce)*, Chemical Geology, In Press, Accepted Manuscript, Available online 15 November (2014).