

استحصال وانادیم از تیتانومنیستیت قره آغاج به روش تشویه و انحلال

اکبر مهدیلو^{۱*}؛ سعید غفاری^۲؛ مهدی ایران‌نژاد^۳

۱. کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، amehdilo@yahoo.com

۲- کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

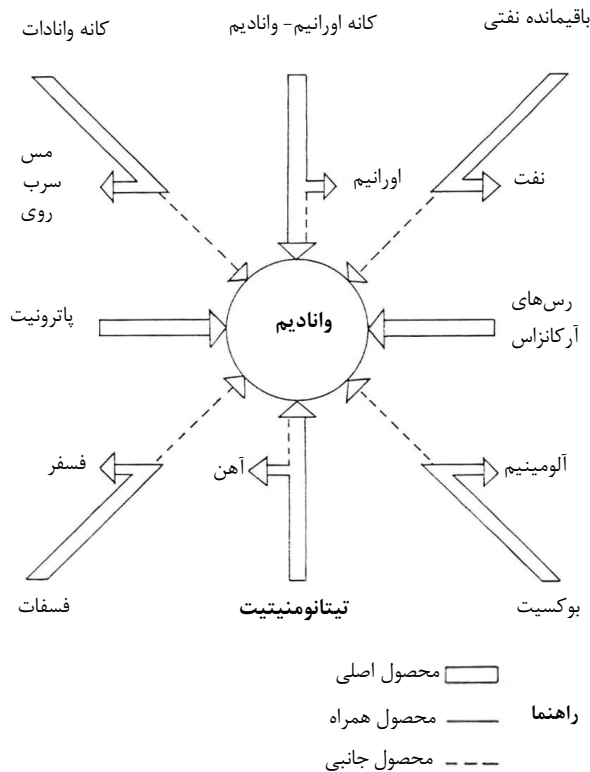
(دریافت ۱۵ شهریور ۱۳۸۷، پذیرش ۳ خرداد ۱۳۸۸)

چکیده

با توجه به کمبایی کانی‌های اصلی وانادیم، تیتانومنیستیت‌ها یکی از مهم‌ترین منابع استحصال این فلز محسوب می‌شوند. کانسنگ تیتانومنیستیت قره آغاج واقع در ۳۶ کیلومتری ارومیه در شمال غرب ایران که منبع اصلی برای تولید تیتانیم محسوب می‌شود از جمله این منابع است. براساس فلوشیت ارائه شده برای تولید کنسانتره ایلمنیت، بخشی نیز به عنوان کنسانتره منیستیت با ۰/۸۴ درصد V_2O_5 حاصل می‌شود که منبع مناسبی برای استحصال محصول جانبی وانادیم می‌باشد. مطالعات کانی‌شناسی انجام گرفته بر روی منیستیت با استفاده از XRD، XRF و SEM نشان داد که وانادیم به صورت V^{3+} جانشین Fe^{3+} در شبکه منیستیت شده است. استحصال وانادیم از کنسانتره منیستیت شامل تشویه نمکی، لیچینگ با آب و ترسیب مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای موثر بر تشویه شامل درصد نمک کرینات سدیم، ابعاد ذرات کنسانتره، دمای تشویه و مدت زمان تشویه بررسی و مقادیر مناسب برای آنها به ترتیب ۱۶ درصد وزنی، $d_{80}=75\mu m$ و $1100^\circ C$ و ۲ ساعت تعیین شد. از پارامترهای لیچینگ مانند دانه بندی منیستیت تشویه شده، دما و زمان لیچینگ بررسی و مقادیر مناسب آنها به ترتیب $d_{80}=105\mu m$ و $90^\circ C$ و ۱ ساعت به دست آمد.

کلمات کلیدی

پنتوکسید وانادیم، تیتانومنیستیت، منیستیت، تشویه نمکی، لیچینگ.



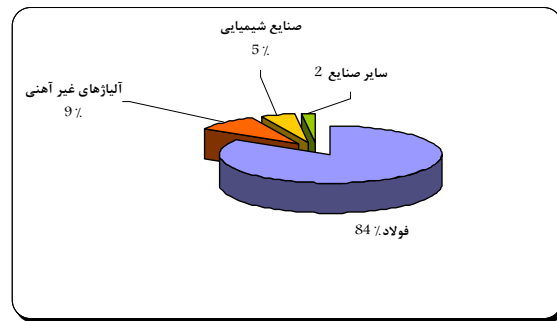
شکل ۲: منابع مختلف تولید کننده وانادیم [۵]

سوزآور مناسب‌ترین عامل بازی در این فرآیند محسوب می‌شود. در روش پیرو-هیدرومتالورژی ابتدا یک مرحله عملیات پیرومتالورژی بر روی تیتانومنیستیت انجام شده و در مرحله بعد محصولات به دست آمده، تحت عملیات هیدرومتالورژی قرار می‌گیرند. مهم‌ترین فرآیند پیرومتالورژیکی در این زمینه، تشویه است. در مواردی که کنسانتره تیتانومنیستیت به منظور استحصال آهن ذوب می‌شود، وانادیم وارد فاز سرباره می‌گردد. در این مواقع نیز از روش پیرو-هیدرومتالورژی شامل تشویه و لیچینگ برای استحصال وانادیم استفاده می‌شود. در هر دو روش وانادیم به عنوان محصول جانبی همراه محصولات اصلی مانند تیتانیم و چدن به دست می‌آید [۴].

وانادیم موجود در تیتانومنیستیت‌ها عمدتاً ۳ یا ۴ ظرفیتی است و منیتیت حاوی وانادیم به شکل $FeO \cdot V_2O_5$ است [۶]. برای تولید پنتوکسید وانادیم لازم است که تیتانومنیستیت تحت عملیات تشویه اکسایشی قرار گیرد. در فرآیند تشویه، تبادل فازی متعددی صورت می‌گیرد. مهم‌ترین تبدیل در شرایط اکسیدی (دمش اتمسفر حاوی اکسیژن)، تبدیل منیتیت به هماتیت می‌باشد که هماتیتی شدن نامیده می‌شود. هماتیتی شدن از $300^\circ C$ شروع شده و تا حدود $1300^\circ C$ ادامه دارد.

۱- مقدمه

وانادیم به دلیل کاربردهای ویژه دارای اهمیت صنعتی و استراتژیک است. در شکل ۱ مصارف وانادیم در صنایع مختلف و سهم هر یک از آنها نشان داده شده است [۱]. کاربرد عمده وانادیم در صنایع فولادسازی می‌باشد. عمده تولید وانادیم در دنیا به شکل پنتوکسید وانادیم است که اغلب به عنوان ماده اولیه برای تولید فرووانادیم یا وانادیم فلزی به کار می‌رود [۱]، [۲]، [۳].



شکل ۱: سهم کاربرد وانادیم در صنایع مختلف [۱]

با وجود اینکه وانادیم در پوسته زمین با عیار متوسط 150 گرم در تن، فراوان‌تر از عناصری مانند مس و نیکل می‌باشد ولی اغلب به همراه اکسیدهای آهن حضور دارد [۴]. کانی‌های اصلی آن نظیر وانادیت و کارنوتیت به ندرت یافت می‌شوند. به همین دلیل وانادیم به عنوان محصول فرعی از سایر منابع تامین می‌شود. منابع عمده تامین کننده وانادیم در شکل ۲ نشان داده شده است [۵]. توزیع وانادیم در منابع مختلف عبارتند از: تیتانومنیستیت‌ها ۴۶٪، فسفات‌ها ۳۹٪، منابع نفتی ۹٪ و سایر منابع ۱٪، [۱]، [۳].

در کلیه منابع یاد شده، وانادیم به‌عنوان محصول جنبی و فرعی استحصال می‌شود. از جمله منابع مهم وانادیم، کانسنگ‌های تیتانومنیستیت هستند. امروزه برای تولید وانادیم از این منابع، بعد از روش‌های فیزیکی فرآوری دو روش اصلی هیدرومتالورژی و پیرو-هیدرومتالورژی مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش اول خود به دو روش اسیدی و بازی انجام می‌شود. در روش اسیدی که حلال مورد استفاده یک اسید است، به دلیل انحلال کم ترکیبات معدنی وانادیم در اسیدها، این روش اغلب برای استحصال وانادیم از کانه‌های اورانیم-وانادیم حاوی ترکیبات سولفیدی وانادیم به کار می‌رود. در روش بازی، انحلال ترکیبات وانادیم در یک محلول بازی صورت می‌گیرد. با توجه به تمایل وانادیم جهت ایجاد کمپلکس‌های مختلف با اکسید سدیم و نیز خواص اسیدی اکسیدهای وانادیم، سود

کانسنگ تیتانومنیست قره آغاج با عیار ۰/۱۶ درصد V_2O_5 و ۲۰۸ میلیون تن ذخیره در شمال غربی ارومیه واقع است. با توجه به میزان ذخیره کانسنگ تیتانومنیستی مذکور و عیار V_2O_5 در آن، میزان ذخیره وانادیم در این کانسار بیش از ۳۳۰ هزار تن خواهد بود که رقم نسبتا بالایی است [۱۰]. با توجه به میزان بالای ذخیره این کانسار، مطالعه بر روی امکان استحصال وانادیم از آن به عنوان محصول جانبی (در کنار تیتانیوم) ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین در تحقیق حاضر امکان استحصال پنتوکسید وانادیم از کانسنگ تیتانومنیست قره آغاج مورد بررسی قرار گرفته است.

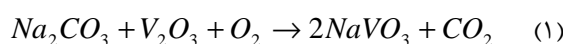
۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات

نمونه مورد مطالعه کانسنگ تیتانومنیست قره آغاج است که ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی آن در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است [۱۰]. در مطالعات کانی‌شناسی کانسنگ، به منظور دستیابی به شرایط بهینه خردایش، درجه آزادی منیتیت به روش دانه شماری و نیز با استفاده از مایعات سنگین معادل درجه آزادی ایلمنیت یعنی حدود ۱۵۰ میکرون تعیین شد. چنانچه در شکل ۳ نشان داده شده، نمونه متوسط تهیه شده از کانسنگ پس از سنگ‌شکنی و خردایش توسط آسیای میله‌ای تا ابعاد ۸۰ درصد زیر ۱۵۰ میکرون (درجه آزادی منیتیت و ایلمنیت) طی دو مرحله توسط میز لرزان مورد جدایش واقع شد. کنسانتره تجمعی منیتیت و ایلمنیت به دست آمده پس از جدایش توسط جداکننده مغناطیسی تر شدت پایین ($LIWMS^1$) به دو بخش مغناطیسی (منیتیت) و غیر مغناطیسی (ایلمنیت) تقسیم گردید. بنابراین مطابق فلوشیت شکل ۳، به مقدار مورد نیاز کنسانتره منیتیت جهت انجام آزمایش‌های مختلف تشویه و لیچینگ تهیه شد [۱۰، ۱۱]. [۱۲، ۱۳]. همچنین کنسانتره منیتیت به دست آمده به منظور شناسایی چگونگی حضور وانادیم در منیتیت، مورد مطالعات کانی‌شناسی توسط XRD، XRF و میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی قرار گرفت. همچنین از گندله‌ساز بشقابی ساخت داخل^۲ با قطر ۱ متر برای انجام آزمایش‌های گندله‌سازی استفاده شد.

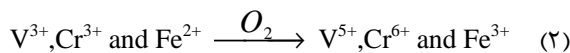
مهم‌ترین ماده شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌های تشویه کربنات سدیم ۹۶/۵٪ مرک بود. برای لیچینگ وانادیم از آب مقطر استفاده شد ولی از اسید سولفوریک ۹۶٪ مرک، اسید فسفریک ۸۵٪ مرک و تنگستات سدیم در آنالیز محلول‌ها و رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد.

در نتیجه این تبدیل، وانادیم از ساختمان اسپینل آزاد می‌شود [۷]. مطالعات نشان می‌دهد وانادیم پس از جدایش در سطح دانه‌های منیتیت توزیع می‌شود [۸]. وجود یک نمک حاوی سدیم مانند کربنات سدیم در حین تشویه باعث ایجاد ترکیب‌های کمپلکس متعددی می‌شود. مهم‌ترین کمپلکس تشکیل شده وانادات سدیم قابل حل در آب می‌باشد. به عبارت دیگر پس از اکسایش، وانادیم سه ظرفیتی تبدیل به وانادیم پنج ظرفیتی می‌شود که در اثر واکنش آن با نمک کربنات سدیم (واکنش ۱)، متاوانادات سدیم قابل حل در آب حاصل می‌شود [۴، ۸، ۹].



همچنین فرآیند تشکیل وانادات سدیم را می‌توان توسط سری واکنش‌های زیر نشان داد [۹]:

۱- واکنش جامد-گاز



۲- واکنش جامد-مایع



که در آن M شامل V، Cr، Fe، Al، Si و Ti می‌باشد.

از بین تمام ترکیب‌هایی که ممکن است طی تشویه تشکیل شوند، وانادات‌ها، کرومات‌ها، آلومینات‌ها و تا حد کمی سیلیکات‌های سدیم در آب حل می‌شوند. احتمال تشکیل ترکیب‌های بالا به میزان Na_2CO_3 مصرفی در مرحله تشویه بستگی دارد [۹]. البته در مورد تشویه عوامل دیگری مانند ترکیب شیمیایی کنسانتره (نوع و میزان کانی‌های گانگ) نیز تاثیر دارد.

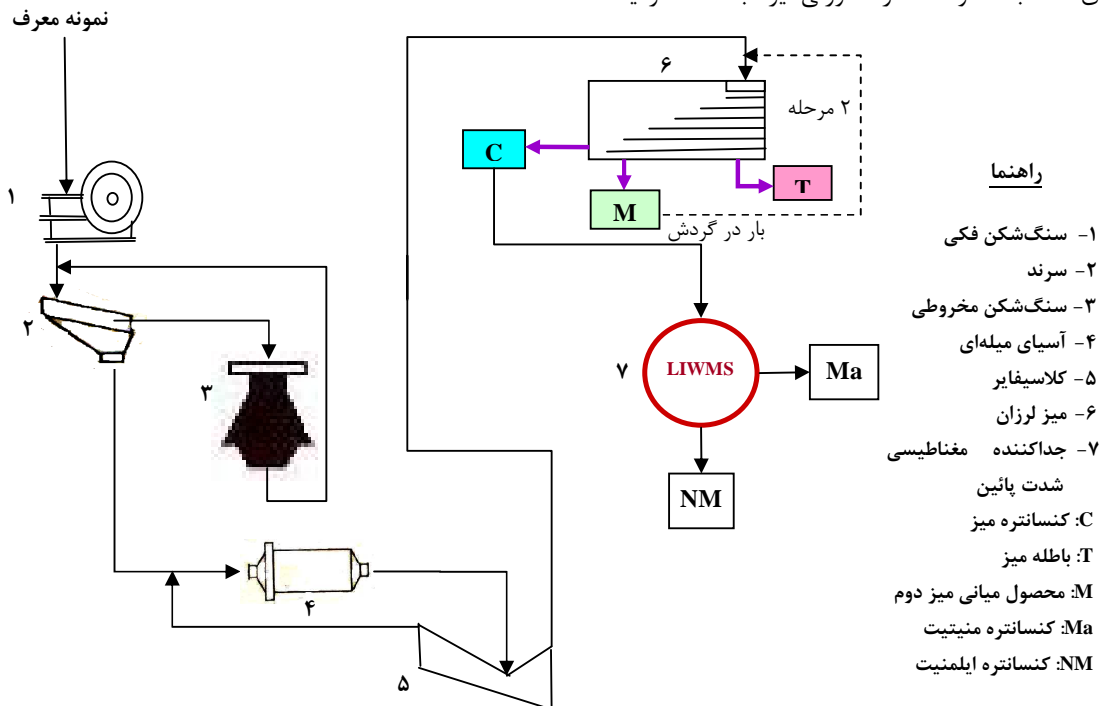
انتخاب کربنات سدیم برای فرآیند تشویه به این دلیل است که سوابق موجود نشان داده‌اند که این نمک در مقایسه با سایر نمک‌ها نظیر کلرید سدیم و سولفات سدیم از کارایی و کاربرد بیشتری برخوردار است. از جمله این دلایل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- واکنش کربنات سدیم بازی با اکسیدهای وانادیم با خاصیت اسیدی
- توانایی آن در انهدام ساختار منیتیت
- تشویه انتخابی وانادیم با کربنات سدیم
- دمای نسبتا پائین واکنش تشویه با کربنات سدیم

پس از خشک کردن گندله‌ها، مقدار معینی از آن در ظرف مخصوصی داخل یک کوره الکتریکی قرار داده شد. پس از رسیدن دمای کوره به دمای مورد نظر، گندله‌ها به مدت زمان معینی داخل آن نگه داشته شد. گندله‌های تشویه شده پس از سرد شدن در داخل کوره، پودر شده و توسط آب داغ مورد لیچینگ قرار گرفت. این عمل توسط یک گرم کننده و همزن مغناطیسی انجام شد. طی عملیات لیچینگ وانادات سدیم موجود در گندله‌ها در آب داغ حل گردید. پس از فیلتراسیون و شستشو، محلول غنی حاصل از لیچینگ پس از رساندن به حجم معین، به منظور تعیین مقدار وانادیم با استفاده از اسپکتروفوتومتری آنالیز شد. به این ترتیب تاثیر پارامترهای درصد کربنات سدیم افزوده شده، دانه‌بندی کنسانتره منیتیت، دما و زمان تشویه، همچنین دما و زمان لیچینگ و ابعاد ذرات گندله تشویه شده بر استحصال وانادیم مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۲-۳- روش آنالیز و محاسبه بازبایی

برای آنالیز شیمیایی نمونه‌های جامد از XRF و برای آنالیز مینرالوژی از XRD استفاده شد. از SEM مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس جهت بررسی وانادیم موجود در منیتیت و آنالیز آن استفاده شد. همچنین به منظور آنالیز شیمیایی محلول‌های حاصل از لیچینگ، روش اسپکتروفوتومتری به کار گرفته شد.



شکل ۳: فلوشیت و مراحل تهیه کنسانتره منیتیت جهت استحصال وانادیم [۱۰ و ۱۱]

جدول ۱: آنالیز شیمیایی نمونه معرف [۱۰]، [۱۱]

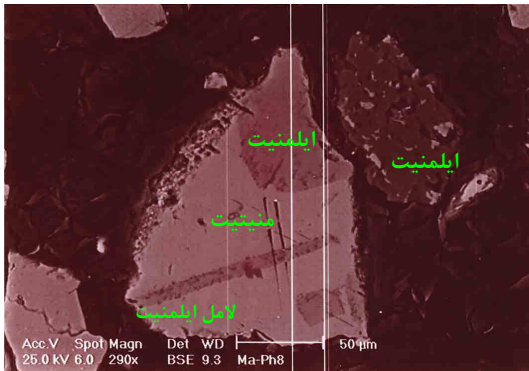
ترکیب	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	V ₂ O ₅	L.O.I
درصد	۳۴/۴	۲۷/۴	۱۵/۰	۹/۰	۵/۹	۳/۱	۲/۹	۰/۴۱	۰/۱۶	۰/۸۶

جدول ۲: آنالیز کانی‌شناسی نمونه معرف [۱۰]

کانی	توصیف	درصد تقریبی
پیروکسن	شامل کلینو پیروکسن و ارتوپروکسن که کلینو پیروکسن‌ها عمدتاً در حال دگرسانی هستند	۳۰-۳۲
اولیوین	مقدار آن در بخش کانه سازی بیشتر از بخشهای دیوریتی است	۱۱-۱۳
پلاژیوکلاز	قسمت اعظم بخش کم عیار کانسنگ (بخش دیوریتی) را تشکیل می‌دهد	۱۰-۱۲
آمفیبول	از نوع هورنبلند که در اثر دگرسانی و آبدگیری کلینو پیروکسن حاصل شده است	۶-۸
کانی‌های کدر	شامل ایلمنیت و منیتیت، به عنوان کانه که فضای بین کانی‌های سیلیکاته را پر کرده‌اند	۳۰-۳۴
کانی‌های ثانویه	نظیر کلریت، آنتی‌گوریت و سرپانتین ناشی از دگرسانی کلینو پیروکسن و اولیوین	۳-۴
سایر کانی‌ها	شامل آپاتیت و مقدار بسیار کم کوارتز و فلدسپات	۴-۵

۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها

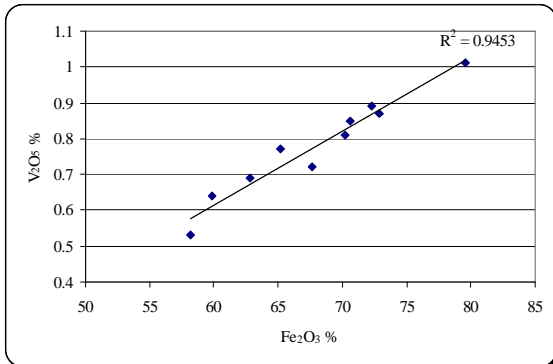
آزمایش‌های مختلف جهت تعیین شرایط بهینه تشویه و لیچینگ انجام شد. در هر آزمایش، عمل گندله‌سازی پس از اختلاط ۵۰ گرم کنسانتره منیتیت با مقدار معینی کربنات سدیم در گندله‌ساز بشقابی انجام شد. به منظور تهیه گندله‌های مناسب، حدود ۱۰ درصد وزنی نیز آب اضافه گردید.



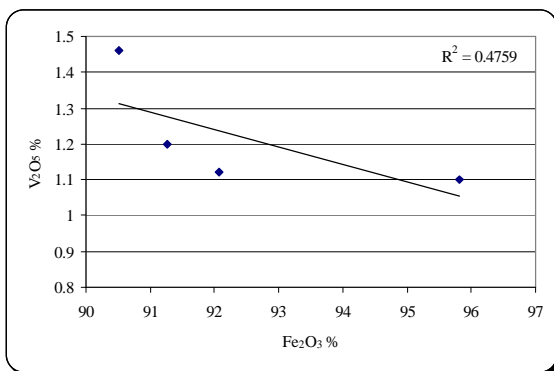
شکل ۴: درگیری منیتیت با ایلمنیت و یک لامل نسبتا درشت ایلمنیت در داخل منیتیت

جدول ۴: نتایج حاصل از آنالیز منیتیت توسط SEM-EDX

Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ترکیب درصد
۱/۲۱	۱/۲۲	۰/۶۲	۱/۹۶	۹۲/۴	۰/۹۷	



شکل ۵: تغییرات V₂O₅ با Fe₂O₃ در کنسانتره‌های منیتیت آنالیز شده توسط XRF



شکل ۶: تغییرات V₂O₅ با Fe₂O₃ در دانه‌های منیتیت آنالیز شده توسط SEM-EDX

۳-۲- تشویه

پارامترهایی که در تشویه مورد بررسی قرار گرفت عبارتند از: درصد کربنات سدیم، دانه‌بندی کنسانتره منیتیت، دما و مدت زمان.

محاسبه بازیابی وانادیم در آزمایش‌های لیچینگ به شرح زیر صورت گرفت:

براساس آنالیز کنسانتره منیتیت تشویه شده و معلوم بودن وزن آن در آزمایش‌های مختلف، مقدار وانادیم در نمونه مورد لیچینگ تعیین می‌شد (M). سپس با به دست آوردن مقدار وانادیم در محلول لیچینگ به دست آمده براساس آنالیز به روش اسپکتروفوتومتری (N)، مقدار بازیابی (R) از طریق رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$R = \frac{N}{M} \times 100 \quad (1)$$

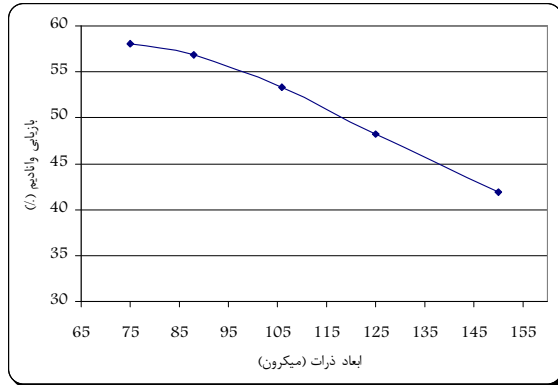
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی کنسانتره منیتیت

نتیجه آنالیز شیمیایی کنسانتره منیتیت به دست آمده به عنوان محصول جانبی در جدول ۳ ارائه شده است. با مطالعه این کنسانتره توسط XRD مشخص شد که کانی‌های اصلی موجود شامل منیتیت و مقدار جزئی ایلمنیت است. مطالعه میکروسکوپی این بخش حاکی از حضور تیغه‌هایی از ایلمنیت در زمینه منیتیت می‌باشد. بالا بودن درصد TiO₂ در کنسانتره منیتیت نیز ناشی از حضور این تیغه‌هاست. در شکل ۴ (تصویر تهیه شده توسط SEM) درگیری منیتیت با ایلمنیت و حضور لامل‌های ایلمنیت در داخل منیتیت به تصویر کشیده شده است. نتایج مطالعه و آنالیز منیتیت توسط EDX در جدول ۴ ارائه شده است (اعداد، میانگین آنالیزهای صورت گرفته از نقاط مختلف منیتیت‌های موجود در نمونه است). در شکل ۵ ارتباط V₂O₅ با Fe₂O₃ برای کنسانتره‌های منیتیت با عبارات مختلف از مذکور براساس نتایج جدول ۴ نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش عیار آهن در کنسانتره درصد وانادیم نیز افزایش یافته و این دو از همبستگی بالایی برخوردارند. از طرفی با توجه به اینکه بخش اعظم آهن موجود در کنسانتره متعلق به منیتیت است، لذا این بیانگر آن است که وانادیم به همراه کانی منیتیت است. در حالیکه در شکل ۶ رابطه V₂O₅ با Fe₂O₃ بطور معکوس بوده و این دو دارای همبستگی پائینی هستند، پس می‌توان گفت که حضور وانادیم در منیتیت به‌صورت جایگزینی با آهن در شبکه آن است.

جدول ۳: آنالیز شیمیایی کنسانتره منیتیت

MnO	V ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ترکیب عیار (%)
۰/۱۹	۰/۸۵	۱/۴۵	۱۳/۸	۳/۴۷	۷/۵	۳>	۷۰/۴	



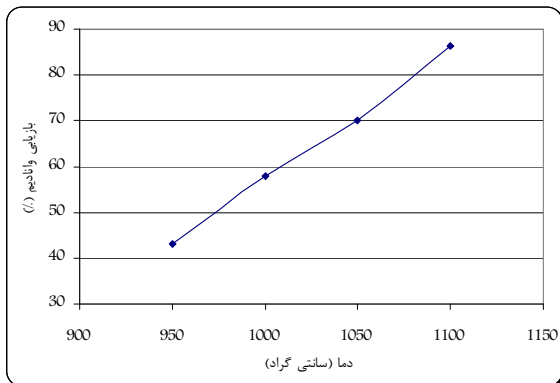
شکل ۸: تاثیر ابعاد ذرات بر بازیابی وانادیم

(درصد نمک افزوده شده ۱۶٪، دمای تشویه 1000°C ، زمان تشویه ۲ ساعت، زمان لیچینگ ۱ ساعت، دمای لیچینگ ۸۰ تا ۸۵ درجه، نسبت جامد به مایع ۰/۲۵)

۳-۲-۳- دما

تاثیر دمای تشویه بر بازیابی در محدوده ۹۵۰ تا ۱۱۰۰ درجه بررسی شد. نتایج حاصل که در شکل ۹ ارائه شده، بیانگر افزایش بازیابی با افزایش دمای تشویه است. در دمای 1100°C با ۱۶ درصد کربنات سدیم و ۲ ساعت تشویه بیش از ۸۶ درصد وانادیم بازیابی می‌شود.

با توجه به بازیابی مناسب در این دما و نیز مطالعات سایر محققان دمای 1100°C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. در عمل نیز برای تشویه تیتانومینیتیت با استفاده از کربنات سدیم، دمای ۹۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه انتخاب می‌شود. افزایش زیاد دما می‌تواند باعث همجوشی^۳ جزئی بار ورودی شود که بازدارنده اکسایش تتراکسید وانادیم به پنتوکسید وانادیم است.

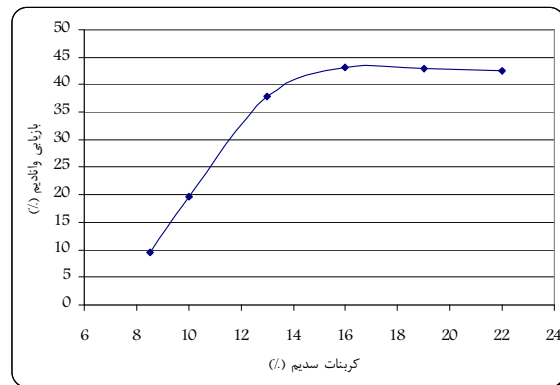
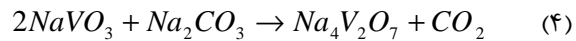


شکل ۹: تاثیر دمای تشویه بر بازیابی وانادیم

(کنسانتره زیر ۷۵ میکرون، درصد نمک افزوده شده ۱۶٪، زمان تشویه ۲ ساعت، زمان لیچینگ ۱ ساعت، دمای لیچینگ ۸۰ تا ۸۵ درجه در نسبت جامد به مایع ۰/۲۵)

۳-۲-۱- درصد کربنات سدیم

تاثیر میزان کربنات سدیم بر بازیابی وانادیم در محدوده ۸/۵ تا ۲۲ درصد وزنی بر روی کنسانتره با ابعاد زیر ۱۵۰ میکرون، تحت دمای تشویه 1000°C ، زمان تشویه ۲ ساعت، زمان لیچینگ ۱ ساعت، دمای لیچینگ ۸۰ تا ۸۵ درجه و نسبت جامد به مایع ۰/۲۵ بررسی و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش مقدار کربنات سدیم تا ۱۶ درصد وزنی، بازیابی افزایش می‌یابد در حالیکه بعد از آن افزایشی در بازیابی مشاهده نمی‌شود و تا حدودی بازیابی ثابت می‌ماند. زیرا بیشتر بودن مقدار کربنات سدیم در سیستم منجر به تشکیل پیرووانادات سدیم به صورت واکنش ۴ می‌شود که حلالیت آن بسیار کمتر از وانادات‌های سدیم (متاوانادات سدیم) است.



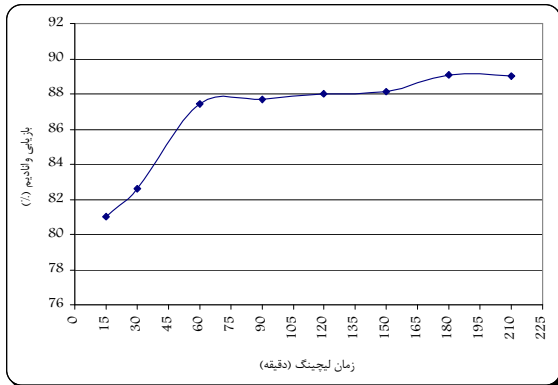
شکل ۷: تاثیر مقدار کربنات سدیم بر بازیابی وانادیم

(شرایط آزمایش‌ها: کنسانتره زیر ۱۵۰ میکرون، دمای تشویه 1000°C ، زمان تشویه ۲ ساعت، زمان لیچینگ ۱ ساعت، دمای لیچینگ ۸۰ تا ۸۵ درجه، نسبت جامد به مایع ۰/۲۵)

۳-۲-۲- دانه بندی کنسانتره

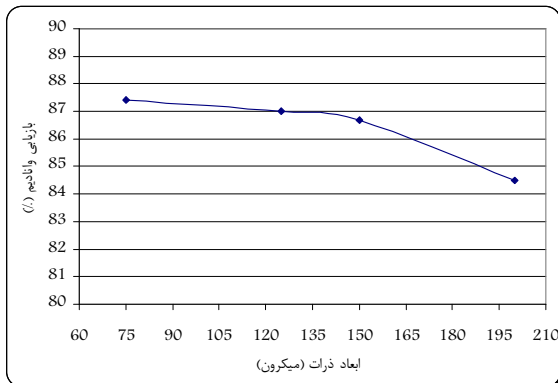
تاثیر دانه بندی کنسانتره منیتیت در محدوده ۷۵-۱۵۰ میکرون بررسی شد که نتایج در شکل ۸ ارائه شده است. با کاهش ابعاد دانه‌ها تا زیر ۷۵ میکرون بازیابی افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود یعنی ۵۸ درصد می‌رسد. افزایش بازیابی با کاهش ابعاد ذرات در محدوده ابعادی یاد شده، احتمالاً ناشی از افزایش سطوح در معرض و اکسیداسیون بهتر دانه‌های منیتیت است. کاهش بازیابی با افزایش ابعاد به دلیل کاهش سطوح در معرض ذرات و عدم تکمیل واکنش اکسیداسیون است.

لیچینگ را در پی خواهد داشت. نتایج حاصل در شکل ۱۲ ارائه شده است. با توجه به افزایش ناچیز بازیابی برای ابعاد ۱۲۵- و ۷۵- میکرون در مقایسه با مواد ۱۵۰- میکرون و نیز جهت کاهش انرژی مصرفی برای آسیا کردن بیشتر، ابعاد ۱۵۰- میکرون مناسب تر می باشد.



شکل ۱۱: تاثیر زمان لیچینگ بر بازیابی وانادیم از کنسانتره منیتیت تشویه شده.

کنسانتره زیر ۷۵ میکرون، درصد نمک افزوده شده ۱۶٪، زمان تشویه ۲ ساعت، دمای تشویه 1100°C ، دمای لیچینگ ۸۰ تا ۸۵ درجه در نسبت جامد به مایع (۰/۲۵)



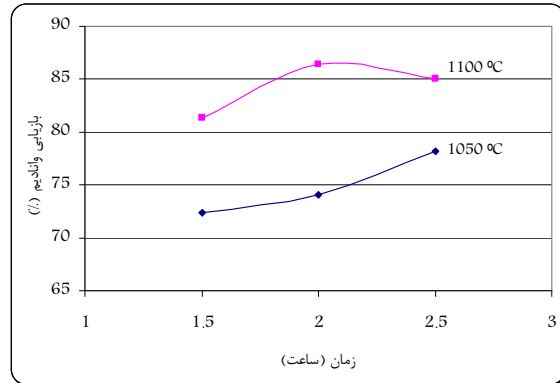
شکل ۱۲: تاثیر خردایش گندلهای تشویه شده بر بازیابی وانادیم (درصد نمک افزوده شده ۱۶٪، زمان تشویه ۲ ساعت، دمای تشویه 1100°C ، زمان لیچینگ ۱ ساعت در نسبت جامد به مایع (۰/۲۵))

۳-۳-۳-۳-۳ دما

تاثیر دمای لیچینگ بر بازیابی در محدوده 90°C - 60°C و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای دیگر بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود با افزایش دما بازیابی نیز افزایش می یابد. در دمای 90°C بازیابی به ۹۰ درصد می رسد.

۳-۲-۴-۳ زمان تشویه

عمل تشویه در زمان های ۱/۵، ۲ و ۲/۵ ساعت در دو دمای 1050°C و 1100°C انجام شد که نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می شود مقدار بازیابی در دمای ۱۱۰۰ بیشتر از ۱۰۵۰ است. در دمای ۱۱۰۰ با افزایش زمان تشویه بازیابی نیز افزایش یافته و پس از حدود ۲ ساعت به حداکثر مقدار خود می رسد.



شکل ۱۰: تاثیر زمان تشویه بر بازیابی وانادیم

کنسانتره زیر ۷۵ میکرون، درصد نمک افزوده شده ۱۶٪، زمان لیچینگ ۱ ساعت، دمای لیچینگ ۸۰ تا ۸۵ درجه در نسبت جامد به مایع (۰/۲۵)

۳-۳-۳-۳ لیچینگ

پارامترهایی که در لیچینگ مورد بررسی قرار گرفت عبارتند از: مدت زمان لیچینگ، درصد جامد، ابعاد ذرات گندلهای تشویه شده.

۳-۳-۱-۳ زمان

مقادیر بازیابی وانادیم برحسب مدت زمان لیچینگ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بازیابی با گذشت زمان افزایش یافته و پس از زمان حدود ۱ ساعت به یک مقدار ثابتی می رسد. گرچه مقدار عمده وانادیم در همان ۱۵ دقیقه ابتدایی بازیابی می شود ولی زمان مناسب برای لیچینگ همان ۱ ساعت انتخاب گردید. پس از زمان ۱ ساعت ممکن است که برخی ترکیبات مزاحم نیز حل شوند که باعث کاهش خلوص محلول می شوند.

۳-۳-۲-۳ ابعاد ذرات گندلهای تشویه شده

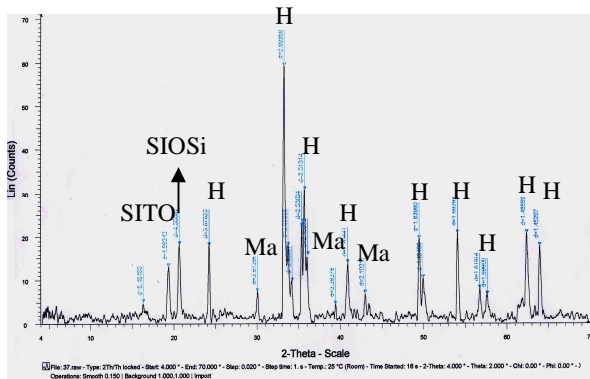
از آنجایی که گندلهای پس از تشویه بسیار سخت و محکم می باشند، لازم است که قبل از لیچینگ، آسیا شوند. تاثیر خردایش گندلهای بر بازیابی وانادیم در ابعاد ۱۲۵-، ۷۵-، ۱۵۰- و ۲۰۰- میکرون مورد بررسی قرار گرفت. خردایش بیشتر باعث افزایش سطح تماس می شود و این موضوع باعث دسترسی بیشتر عامل لیچینگ به مواد تشویه شده و افزایش راندمان

بنابراین استحصال آن از طریق روش‌های هیدرومتالورژی یا پیرومتالورژی امکان‌پذیر خواهد بود. در این تحقیق روش پیروهیدرومتالورژی شامل تشویه و لیچینگ و پارامترهای موثر در آنها مورد بررسی قرار گرفت.

از پارامترهای مهم موثر بر تشویه شامل مقدار نمک (کربنات سدیم)، درجه حرارت، مدت زمان تشویه و دانه‌بندی کنسانتره منیتیت است که مقادیر مناسب برای آن‌ها به ترتیب ۱۶ درصد وزنی، 1100°C ، ۲ ساعت و ۷۵- میکرون به دست آمد.

مطالعه مینرالوژیکی کنسانتره تشویه شده تحت شرایط تعیین شده نشان می‌دهد که طی واکنش تشویه بخش عمده منیتیت به هماتیت تبدیل شده است.

در لیچینگ گندله‌های تشویه شده توسط آب داغ، مقادیر مناسب برای پارامترهای موثر شامل درجه حرارت، مدت زمان لیچینگ و دانه‌بندی خوراک لیچینگ به ترتیب برابر 90°C ، ۶۰ دقیقه و ۱۰۵- میکرون تعیین شد.



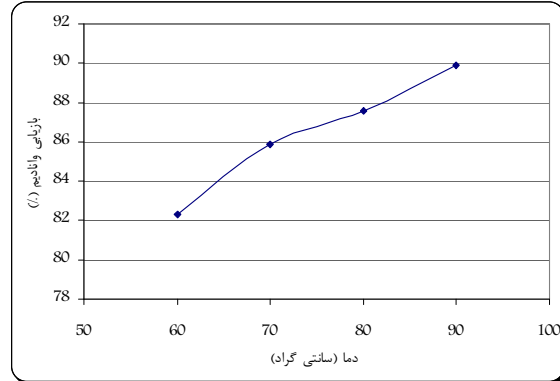
شکل ۱۵: آنالیز فازی کنسانتره تشویه شده توسط XRD

جدول ۵: آنالیز شیمیایی کنسانتره تشویه شده و پسماند حاصل از لیچینگ

ترکیب (%)	Fe_2O_3	V_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	Na_2O
تشویه شده	۶۷/۹	۰/۸۳	۱۱/۲	۲/۰۳	۰/۱۸	۲/۳۶	۰/۹۱	۱۴/۶
پسماند	۷۴	۰/۲۴	۱۱	۱/۷۹	۰/۰۸	۲/۲۲	۰/۹	۹/۷۷

منابع

[1] Mikael Lindaval; (2006); "Selective oxidation of vanadium prior to iron and phosphorus"; MSc thesis; Lulea University of Technology.



شکل ۱۳: تاثیر دمای لیچینگ بر بازبازی وانادیم از کنسانتره منیتیت تشویه شده. (درصد نمک افزوده شده ۱۶٪، زمان تشویه ۲ ساعت، دمای تشویه 1100°C ، زمان لیچینگ ۱ ساعت در نسبت جامد به مایع ۰/۲۵)

۳-۴- شناسایی کنسانتره تشویه شده و پسماند لیچینگ

کنسانتره منیتیت پس از تشویه تحت شرایط مناسب تعیین شده با استفاده از XRD مورد آنالیز فازی قرار گرفت که نتیجه آن در شکل ۱۵ نشان داده شده است. براساس نتایج به دست آمده، فاز اصلی تشکیل دهنده هماتیت (H) است و مقدار کمی منیتیت (Ma) باقیمانده است. همچنین حضور مقدار جزئی اکسید تیتانیوم- آهن- سدیم^۴ (SITO) و سیلیکات اکسید آهن- سدیم^۵ (SIOSi) مشخص شد. بنابراین تبدیل منیتیت به هماتیت طی فرآیند تشویه نسبتاً کامل بوده است. در آنالیز فازی پسماند لیچینگ توسط XRD نتایج همانند کنسانتره تشویه شده و مشابه شکل ۱۵ به دست آمد که از ارائه آن اجتناب گردید.

آنالیز شیمیایی کنسانتره تشویه شده (قبل از لیچینگ) و پسماند لیچینگ که توسط XRF انجام شده، در جدول ۵ نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، درصد V_2O_5 از ۰/۸۳ در کنسانتره تشویه شده به ۰/۲۴ در پسماند کاهش یافته است در حالیکه درصد Fe_2O_3 در پسماند در مقایسه با محصول تشویه حدود ۶ درصد افزایش داشته است.

۴- نتیجه‌گیری

عیار V_2O_5 موجود در کنسانتره منیتیت تهیه شده، براساس آنالیز شیمیایی صورت گرفته حدود ۰/۸۵ درصد است. در حالیکه مقدار آن در داخل منیتیت براساس آنالیز EDX به حدود ۱/۲۵٪ نیز می‌رسد. وانادیم موجود در منیتیت به صورت جایگزینی V^{3+} به جای Fe^{3+} در شبکه آن قرار گرفته است.

3rd International Gravity Concentration Symposium (Gravity 06), Perth, Australia.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ - Low Intensity Wet Magnetic Separator
² - Home Made
³ - Sintering
⁴ - Sodium Iron Titanium Oxide
⁵ - Sodium Iron Oxide Silicate

- [2] Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M., 2003, Processing of vanadium: a review, Minerals Engineering, Vol. 16, pp. 793-805.
 [3] Perron, L., 2002, The vanadium industry: a review, In: Tanner, M.F., Rivros, P.A., Durtizac, J.E., Gattvell, M., Perron, L. (Eds.), "Vanadium: Geology, Processing and Applications", Proceeding of the International Symposium on Vanadium, Conference of Metallurgists, Montreal, Canada, August 11-14, pp. 17-27.

[۴] شیخ شاب بافقی محمد، ابوطالبی محمدرضا، امامی امیرحسین؛ (۱۳۸۴)؛ "بازیابی وانادیم از سرباره کنورتور فولادسازی به روش تشویه نمکی"؛ نشریه دانشکده فنی؛ جلد ۳۹، شماره ۶؛ صفحه ۸۱۲ تا ۸۲۰.

- [5] Gupta, C.K., Krishnamurty, N., 1992, Extractive metallurgy of vanadium, Elsevier Science Technology, pp.690.
 [6] Jena, B.C., Dresler W., Reilly, L.G., 1995, Extraction of Titanium, Vanadium and Iron from Titanomagnetite deposits at Pipestone Lake, Monitoba, Canada, Minerals Engineering, Vol. 8, pp. 159-168.
 [7] Goddard, J.B., Fox, J.S., 1981, "Salt roasting of vanadium ores", in: Extractive metallurgy of refractory metals, the metallurgical society of AIME, pp. 127-145.
 [8] Bold, T., Kuziak, R.; 1990; "Phase transformations during oxidizing roasting of titanomagnetite pellets in vanadium recovery process, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 17, No. 3, pp. 167-178.
 [9] Gabra, G., Malinsky, I., 1981, "A comparative study the extraction of vanadium from titaniferous magnetites", in: Extractive metallurgy of refractory metals, the metallurgical society of AIME, pp. 167-189.

[۱۰] مهدیلو اکبر؛ (۱۳۸۲)؛ "مطالعات کانسنگ تیتانیم قره‌آجاج ارومیه به روش‌های فیزیکی"؛ پایان‌نامه کارشناسی ارشد؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

[۱۱] غفاری، سعید، ۱۳۸۵، فرآوری وانادیم از منابع تیتانومینتیتی ایران (قره آجاج ارومیه)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر .

- [12] Irannajad, M., Mehdilo, A., (2004); "Concentration of Iranian Titanium Ore by Physical Methods"; 2nd International Gravity Concentration Symposium (Gravity 04), Perth, Australia.
 [13] Irannajad, M., Mehdilo, A.; Ghaffari, S., (2006), "Vanadium Processing from Iranian Titanomagnetite Resources by Physical Methods",

