

بررسی پارامترهای مؤثر بر فروشویی اسیدی اسفالریت در معدن سرب و روی گل زرد الیگودرز لرستان

رسول فتاحی^۱، امیر پازوکی^{۲*}، ابوذر بسطامی^۳، رسول خسروی^۴، علی نقی پور^۵

^۱ کارشناسی ارشد گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران، rasoul.fatahi95@gmail.com

^۲ استادیار گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران، a_pazoki@yahoo.com

^۳ دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، abozarbastami@gmail.com

^۴ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه لرستان، rasoulkhosravi50@yahoo.com

^۵ دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، naghipour2002@yahoo.com

(دریافت ۲۱ فروردین ۱۳۹۷، پذیرش ۵ تیر ۱۳۹۸)

چکیده

روش‌های تشویه به سبب مشکلات زیست‌محیطی تولید گاز دی‌اکسید گوگرد باعث شده است که تحقیقات بیشتری در روش‌های هیدرومتالورژی انجام شود. در این تحقیق به تأثیر عوامل مؤثر بر فروشویی اسیدی در حضور اکسیدکننده اسفالریت معدن گل زرد الیگودرز پرداخته شد. هدف از این تحقیق بازیابی محلول اسیدی حاوی روی از کانسنگ خام سولفیدی با استفاده از اسید سولفوریک و اسید کلریدریک و استفاده از اکسیدکننده است. به منظور دستیابی به بهترین شرایط عملیاتی برای رسیدن به بازیابی بیشتر، پارامترهای مؤثر بر فرآیند فروشویی اسیدی در حضور اکسیدکننده‌های پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم بررسی شد. فروشویی در شرایط غلظت اسید ۰/۵ تا ۳/۵ مولار، غلظت مواد اکسیدکننده ۰/۱ تا ۰/۱ حجمی - حجمی، دما ۳۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۰/۱ تا ۰/۵ و سرعت همزنی ۳۰۰ تا ۸۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. در طی این فرآیند، گوگرد عنصری تولید شده فیلتر شد و همچنین هیدروکسید روی رسوب کرده به وسیله افزودن سود در مرحله ترسیب با فیلتر کردن جدا شد. پس از پایان فرآیند تحقیق، مشاهده شد که اسید سولفوریک با غلظت ۳ مولار و غلظت ۰/۰۵ اکسیدکننده پراکسید هیدروژن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت جامد به مایع ۰/۳ و دور همزنی ۷۰۰ دور بر دقیقه بهینه‌ترین بازیابی محلول روی را در شرایط بهینه به دست آورد. از نتایج به دست آمده مشاهده شد که اسید سولفوریک و اکسیدکننده پراکسید هیدروژن کارآمدتر از اسید هیدروکلریک و اکسیدکننده پرمنگنات پتاسیم است.

کلمات کلیدی:

اسفالریت، فروشویی اسیدی، اسید سولفوریک، اکسیدکننده، اسید هیدروکلریک

۱- مقدمه

یکی از روش‌های فرآوری مواد معدنی فروشویی اسیدی است. روی یکی از فلزات مهم مورد نیاز برای انواع مختلف کاربرد در صنایع متالورژی، شیمیایی و نساجی است [۱] و یکی از رایج-ترین فلزات است که در لوازم آرایشی، سازه‌ها، خودرو، الکترونیک و مراقبت‌های بهداشتی کاربرد دارد [۲، ۳].

روش تولید روی به روش هیدرومتالورژی، فرآیندی به نام RLE^۱ است که شامل تشویه، فروشویی، الکتروپینینگ است و سال ۱۹۱۶ میلادی به کار گرفته شده است. اکنون نیز تولید بیش از ۸۵ درصد فلز روی جهان با این روش تولید می‌شود [۴]. در روش RLE، گوگرد موجود در سولفید روی در مرحله تشویه تبدیل به گاز دی‌اکسید گوگرد می‌شود که به دلیل مشکلات زیست‌محیطی باید به اسید سولفوریک تبدیل شود [۵]. به گفته گروه مطالعات بین‌المللی سرب و روی^۲ تقاضا و استفاده از فلز روی در سال‌های اخیر، از جمله در سال ۲۰۱۵ رو به افزایش بوده و ۱۵۱۰۰۰ تن است [۶].

فروشویی مستقیم اسفالریت در سال‌های اخیر به دلیل اقتصادی بودن و مسایل زیست‌محیطی روشی مناسب است [۷] استفاده از عامل‌های فروشویی گوناگونی مانند اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، آمونیاک و سیانید توسط نزیبت و زو^۳ توسعه داده شده است [۸]. فروشویی مستقیم روی از کنسانتره اسفالریت با اسید سولفوریک و اکسیژن به عنوان اکسیدکننده توسط یان^۴ و همکاران آزمایش شد [۹]. فروشویی اسفالریت تحت تأثیر پارامترهای مختلف مانند غلظت یون‌های آهن، دما، اندازه ذرات، غلظت اسید سولفوریک و تراکم پالپ قرار می‌گیرد [۱۰]. وجود اسید سولفوریک برای فروشویی کنسانتره روی سولفید ضروری است. محققان عواقب مختلفی از مصرف غلظت بالای اسید سولفوریک در محلول کنسانتره روی را گزارش کرده‌اند. برخی از محققان تأثیر مثبت افزایش اسید سولفوریک

بر روی بازیافت روی تأکید دارند [۱۱]. یکی از روش‌های جدایش روی عمل تشویه است، که این روش موجب تولید گاز دی‌اکسید گوگرد و مخرب محیط زیست می‌شود، همین محدودیت موجب توسعه روش‌های جایگزین، به ویژه هیدرومتالورژی که در آن دی‌اکسید گوگرد به عنوان یک آلاینده تولید نمی‌شود. حذف مرحله تشویه از فرآیند استحصال روی، از دیدگاه اقتصادی، فنی و محیط زیستی مورد توجه است [۲].

محققان زیادی در زمینه فروشویی اسفالریت فعالیت داشته‌اند، دهقان و همکارانش به این موضوع پرداخته‌اند که در فرآیند فروشویی مستقیم، سولفور سولفوریک به سولفور عنصری تبدیل می‌شود، بنابراین نیازی به تولید اسید سولفوریک نیست [۱۲]. به این منظور محققان مطالعه‌های زیادی در محیط‌های مختلف بازی و آمونیاکی از جمله گوش^۵ و همکاران [۱۳] و یا پنگ^۶ و همکارانش فروشویی اسفالریت را در ترکیب $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ و در حضور C_2Cl_4 مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد بعد از ۳ ساعت ۹۹٫۶ درصد بازیابی انجام می‌گیرد [۱۱]. آدبایو^۷ فروشویی اسفالریت با اسید نیتریک در حضور پراکسید هیدروژن را انجام داد [۱۴]. الهراش و کینگمن^۸ و از اسید هیدروکلریک به عنوان عامل فروشویی استفاده کرده‌اند [۱۵].

فروشویی اسفالریت به عنوان یک تکنولوژی به دو روش پیشنهاد شده است، فروشویی تحت فشار توسط پنگ و همکارانش [۱۶] و فرآیند هیدرومتالورژی فروشویی کنسانتره اسفالریت به صورت مستقیم در شرایط اتمسفری بدون فرآیند تشویه توسط لامپینن^۹ و همکاران انجام شده است [۱۰].

سوزا^{۱۰} و همکاران و لامپینن و همکارانش همچنین مطالعه

۵- Ghosh

۶- Peng

۷- Adebayo

۸- Al-Harash and Kingman

۹- Lampinen

۱۰- Souza

۱- Roasting leaching electro winning

۲- International Lead and Zinc Study Group (ILZSG)

۳- Nesbitt and Xue

۴- Yan

و بررسی کردند که پارامترهای مؤثر در فرآیند فروشویی اسفالریت شامل غلظت، دما، اندازه ذره، غلظت یون فریک، غلظت اسید سولفوریک و چگالی ظاهری پالپ است [۱۱،۱۰]. بسیاری از محققان از جمله دوتریزاک^۱ تاکید خاصی روی تأثیر دما بر بازیابی روی از فرآیند فروشویی اسفالریت کرده‌اند [۱۷]. دست یافتن به میزان استخراج بالای فلزات و محلول بودن آن‌ها در فاز مورد نظر همیشه موجود نیست، مگر اینکه با وجود یک اکسیدکننده با پتانسیل بالا برای انحلال سولفیدها به کار گرفته شود [۱۹،۱۸،۱۰]. هیدروژن پراکسید یک اکسیدکننده قوی با استاندارد پتانسیل کاهش ۱٫۷۷ ولت در اسیدیتته متوسط است [۲۰].

هدف اصلی این تحقیق بررسی شرایط عملیاتی و فاکتورهای مؤثر بر فروشویی اسیدی اسفالریت است. فاکتورهای عملیاتی مؤثر شامل غلظت اکسیدکننده، غلظت اسید، دما، سرعت همزنی، نسبت جامد به مایع بررسی دلیل هزینه‌بر بودن آزمایش‌ها در شرایط آزمایشگاهی در شرایط مختلف، بهینه کردن عملیات و میزان بازیابی در بهترین شرایط عملیاتی در نظر گرفته شد.

۲- مواد و روش

۲-۱- مطالعات کانی‌شناسی نمونه

برای تعیین ترکیبات موجود در نمونه کانسنگ اسفالریت معدن گل زرد الیگودرز، آنالیز XRF انجام شد. مطالعات میکروسکوپی برای شناسایی کانی‌های موجود در کانسنگ در آزمایشگاه کانه-آرایی بر روی ۲۲ نمونه با مقطع صیقلی در راستای شناسایی کانی‌های با ارزش و باطله انجام گرفت که حاصل مشاهدات در زیر میکروسکوپ و نور انعکاسی کانی‌های از قبیل اسفالریت، گالن، کلسیت، کوارتز، ایلیت و کلریت بود و به طور جزئی کانی‌هایی مانند کالکوپیریت و پیریت در بعضی از نمونه‌ها مشاهده شد. برای تایید مطالعات میکروسکوپی، بخشی از نمونه‌ها برای آنالیز XRD ارسال شد که نتایج حاصل برای

کانی‌های اصلی تاییدکننده مشاهدات میکروسکوپی بود. نتایج حاصل در جدول ۱ و ۲ آورده شده است. عمده گانگ ماده معدنی را کوارتز تشکیل می‌دهد. برای شناسایی کمی تمام عناصر موجود در نمونه با دقت بالاتر و تایید بر نتایج آنالیز XRF و XRD، با استفاده از طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی^۲ نیز نمونه مورد آنالیز قرار گرفت که وجود عناصر و ترکیبات مشاهده شده در جدول ۱ و ۲ را تایید کرد. جدول ۳ آنالیز ICP نمونه را نشان می‌دهد. با توجه به نماهای گرفته شده از مقطع صیقلی نمونه‌های کانسنگ اسفالریت، درصد فراوانی اسفالریت، گالن و کالکوپیریت به ترتیب برابر با ۲۸، ۵ و حدود ۰٫۲ درصد است. بنابراین تقریباً حدود ۶۷ درصد سطح مقاطع صیقلی، به ویژه دانه‌بندی‌های ریز را گانگ غیرفلزی تشکیل می‌دهد. نمایی از دانه‌های آزاد اسفالریت، گالن و کالکوپیریت در شکل ۱ نشان داده شده است. دانه‌های اسفالریت اغلب با گانگ غیرفلزی قفل شده است ولی تعدادی از دانه‌های اسفالریت با کالکوپیریت و یا گالن نیز قفل است. نظر از دگرسانی دانه‌های اسفالریت، دانه‌های گالن و کالکوپیریت دچار هوازدگی نشده‌اند. نماهایی از قفل‌شدگی اسفالریت با گالن و کالکوپیریت در دانه‌بندی‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲-۱-۱- مطالعه در جه آزادی کانی‌های سولفیدی کانسنگ

برای محاسبه درجه آزادی می‌توان از مقاطع صیقلی که تهیه شده است، استفاده کرد که با مشاهده ذره می‌توان کانی با ارزش و قفل‌شدگی و یا آزاد بودن دانه‌ها را مشاهده کرد و با محاسبه نسبت سطح کانی با ارزش آزاد به کل سطح کانی با ارزش مشاهده شده، می‌توان درجه آزادی را تخمین زد. از آنجا که اصولاً محاسبه درجه آزادی بر حسب حجم ذرات است باید به صورت سه بعدی انجام گیرد ولی بررسی مقطع یک بعدی یا دو بعدی است. در نتیجه خطاهایی در حین انجام اندازه‌گیری رخ خواهد داد که به نام خطای بعد سوم موسوم است. در فرآیندهای پرعیارسازی مواد معدنی برخی از ذرات با ارزش به

دمای آزمایش با اجاق بشقابی (هات پلیت) کنترل شد. در این تحقیق، آزمایش‌ها برای سه حالت اصلی طراحی شد. در حالت اول از پراکسید هیدروژن، در حالت دوم از پرمنگنات پتاسیم از غلظت ۰/۰۱ تا ۰/۱ درصد حجمی - حجمی به عنوان اکسیدکننده استفاده شد و در حالت سوم در شرایط بدون اکسیدکننده انجام شد. از دو اسید سولفوریک و هیدروکلریک به عنوان عامل فروشویی استفاده شد. پس از انجام فرآیند فروشویی اسیدی برای اسیدهای یاد شده، طبق جدول ۷ نمونه‌ها پس از فرآیند فروشویی فیلتر و در ادامه با دستگاه جذب اتمی آزمایشگاه مرکزی دانشگاه لرستان آنالیز شد.

۲-۳- روش تحقیق

در این تحقیق عملیات کلی فرآیند که شامل فروشویی اسفالریت معدن گل زرد الیگودرز است با دو نوع اسید سولفوریک و هیدروکلریک و در حضور دو نوع اکسیدکننده انجام گرفته است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است پس از مراحل آسیابگری و طبقه‌بندی و رسیدن به ابعاد مورد نیاز برای فرآیند فروشویی، ابتدا کانسنگ اسفالریت که شامل اسفالریت، گانگ گالن، کوارتز، کلسیت و کانی‌های رسی است با آب مقطر به صورت پالپ در آورده شد. طی سه حالت اصلی پالپ حاصل که حاوی اسفالریت و گانگ است با اسید سولفوریک و هیدروکلریک در حضور اکسیدکننده‌های پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم و در غیاب اکسیدکننده در فشار اتمسفر شسته شد. برای انجام فرآیند فروشویی از غلظت‌های مختلف اسید و اکسیدکننده که در آزمایشگاه تهیه شده‌اند استفاده شد. برای کنترل دمای آزمایش و سرعت همزنی از هات پلیت استفاده شد. پس از فرآیند فروشویی اسیدی، مواد جامد پسماند عمدتاً حاوی کوارتز، سولفات کلسیم که حاصل از واکنش کانی‌های رسی و گالن با اسید بوده است، فیلتر شده و پس از خنک شدن محلول باردار^۱ به دلیل وجود مقادیر خیلی کمی از کالکوپیریت، حاوی مقادیری جزئی از یون‌های فلزی مس و آهن به صورت سولفات کوپریک و سولفات فریک است.

باطله راه پیدا می‌کنند. درجه آزادی و توزیع نوع قفل‌شدگی ذرات با ارزش در خوراک و باطله فرآیندهای پرعیارکنی و رابطه آن‌ها با یکدیگر به عملکرد فرآیند وابسته است [۲۱]. با توجه به نتایج به دست آمده دانه‌های اسفالریت اغلب درشت و حدود ۱ میلی‌متر و آزاد است، به طوری که در درشت‌ترین فراکسیون‌ها نیز درگیری ناچیزی با فازهای سولفیدی و یا گانگ غیرفلزی وجود دارد (جدول ۴). درجه آزادی در فراکسیون دانه-بندی ۱۰۰۰ + میکرون برای اسفالریت برابر با ۷۸ درصد است. در حالی که دانه‌های گالن و کالکوپیریت در فراکسیون‌های دانه‌بندی درشت اغلب با گانگ غیرفلزی و یا اسفالریت درگیر است (جدول‌های ۵ و ۶). این کانی‌ها در دانه‌بندی ۵۰- مش به درجه آزادی مطلوب می‌رسند. فراوانی و درجه آزادی برای اسفالریت، گالن و کالکوپیریت به ترتیب در جدول‌های ۴ تا ۶ خلاصه شده است.

۲-۱-۲- مواد

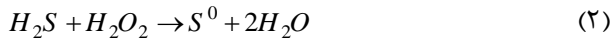
۳۰۰ کیلوگرم نمونه کانسنگ حاوی اسفالریت با عیار ۲۸/۲ درصد از معدن گل زرد الیگودرز استان لرستان تهیه شد. سپس نمونه اسفالریت برای آزمایش‌های مقدماتی در آزمایشگاه کانه-آرایی دانشگاه لرستان با سنگ‌شکن فکی آزمایشگاهی و پودرکنی با آسیای گلوله‌ای باند و در ادامه با آسیای دیسکی پودر شد. نمونه پودر شده پس از خشک کردن با سرندها با استاندارد ASTM سرندها شد که پس از بررسی نتایج d₈₀ برابر با ۷۴ میکرون تعیین شد.

۲-۲- تجهیزات

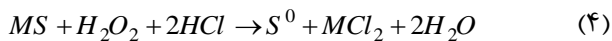
آزمایش‌های فروشویی این تحقیق در شرایط اتمسفر با استفاده از فلاسک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری، اسید سولفوریک (۹۵ تا ۹۷ درصد) و اسید هیدروکلریک (۳۷ درصد) شرکت مرک آلمان انجام شد. با به حجم رساندن اسیدهای مورد نظر، غلظت‌های ۰/۵ تا ۳/۵ مولار از هر اسید تهیه شد، با کنترل دما از ۳۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و دور همزنی ۳۰۰ تا ۸۰۰ دور بر دقیقه با همزن مغناطیسی و درصد نسبت جامد به مایع از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ در حجم ثابت محلول (۱۰۰ میلی‌لیتر) انجام شد.

۱- Pregnant leach solution(PLS)

می‌شود.



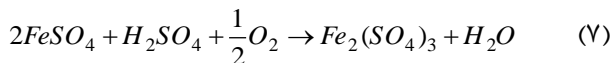
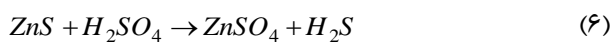
فروشویی سولفیدهای روی، سرب، آهن و مس با اسید هیدروکلریک در حضور اکسیدکننده پراکسید هیدروژن به صورت رابطه ۴ است [۲۵].



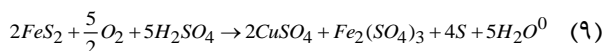
که در آن M یون‌های فلزی روی، سرب، آهن و مس دو ظرفیتی است. $ZnCl_2$ تشکیل شده در آب بسیار محلول است. رابطه ۲ نرخ محدودکننده فرآیند فروشویی است [۲۶]. واکنش اصلی انحلال اسفالریت به صورت رابطه ۵ است.



فروشویی اسفالریت در حضور یون‌های آهن به صورت رابطه‌های ۶ تا ۸ است.



بر اساس رابطه ۸ یون Fe^{3+} برای حذف H_2S باید در محلول وجود داشته باشد. اکسیداسیون ملایم کالکوپیریت در فشار اتمسفر با اسیدسولفوریک به صورت رابطه‌های ۹ و ۱۰ است [۲۷].



حضور گالن نیز به عنوان گانگ در حضور اکسیژن و شرایط اکسیداسیون باعث انحلال آن می‌شود. یون Fe^{3+} مربوط به سولفات فریک، حاصل از انحلال کالکوپیریت است. رابطه ۱۱ و ۱۲ واکنش گالن در محیط اسید سولفوریک را نشان می‌-

محلول باردار برای هر آزمایش جداگانه در ظروف مخصوص نمونه‌های محلول به منظور آنالیز با روش طیف‌سنجی جذب اتمی نگهداری شد. پس از انجام آنالیز نمونه‌ها، مقادیر یون فلزی نمونه‌ها بر حسب ppm گزارش شد، سپس بازبایی فرآیند فروشویی بر حسب مقدار فلز روی به دست آورده شد. در فرآیند فروشویی اسیدی در حضور اکسیدکننده گوگرد عنصری تشکیل می‌شود، گوگرد عنصری تولید شده که در محیط اسیدی و دمای پایین پایدار است نیز فیلتر شده و یون‌های فلزی روی با اضافه کردن محلول سود سوزآور در pH نزدیک خنثی به صورت هیدروکسید روی به صورت انتخابی با توجه به اسیدیته ۶٫۵ تا ۷ که هیدروکسید روی پایدار است، رسوب داده شد [۲۲].

۳- بحث و نتایج

۳-۱- فروشویی اسفالریت

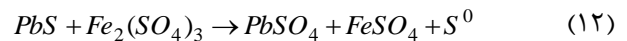
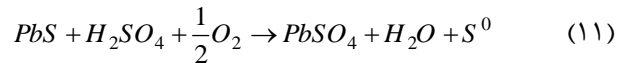
برخی محققان در مورد فروشویی کانی‌های سولفیدی در محیط اکسیدی تحقیقاتی انجام دادند [۲۴، ۲۳]. این بررسی‌ها به اثبات این حقیقت انجامید که سولفید در حضور یک ماده اکسنده به گوگرد عنصری و سرانجام به سولفات تبدیل می‌شود. این به عنوان یک حقیقت پذیرفته شده که انحلال روی از سولفید روی در محلول آبی اسید سولفوریک با مکانیزم حمله اسید آغاز می‌شود [۲۵، ۲۴، ۲۳] که روی را حل می‌کند و سولفید هیدروژن تولید می‌کند. سولفید هیدروژن نیز به صورت گاز در محلول به وجود می‌آید و تا سطح اشباع حل شده است (رابطه ۱) [۱۱].



رابطه ۱ زمانی صحیح است که غلظت هیدروژن سولفید حل شده در محلول به حد تعادل برسد. نقش اسید در این فرآیند را هم اسید سولفوریک و هم اسید هیدروکلریک می‌تواند ایفا کند. در همین شرایط با اضافه کردن مواد اکسیدکننده مانند پراکسید هیدروژن و پر منگنات پتاسیم، سولفید هیدروژن حل می‌شود و بر اساس رابطه‌های ۲ و ۳، گوگرد عنصری تولید

دهد [۲۸].

حضور یک عامل خارجی الزامی است برای افزایش بازیابی و سرعت فروشویی، از دو ماده اکسیدکننده پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم استفاده شده است. تمامی آزمایش‌ها در مدت زمان ۲ ساعت انجام شده است.



۳-۲-۱- غلظت اسید

تأثیر غلظت اسید بر بازیابی اسفالریت در شکل ۴ نشان داده شده است. غلظت اسید از مولاریته ۰٫۵ تا ۳٫۵ افزایش می‌یابد. همانطور که مشخص است با افزایش غلظت اسید بازیابی فروشویی روی نیز افزایش می‌یابد و این افزایش بازیابی تا غلظت ۳ مولار هر دو اسید است. پس از آن بازیابی کاهش یافته است، به طوری که در غلظت ۳ مولار اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک به ترتیب بازیابی ۹۲٫۷ و ۸۳٫۱ است. مقایسه دو اسید نشان‌دهنده مطلوب بودن اسید سولفوریک در فروشویی اسفالریت است.

واکنش‌های یاد شده نیاز به راکتورهای تحت فشار ندارند و در مخازن فروشویی و تحت فشار جو قابل انجام است. برخی محققان دیگر ابراز داشته‌اند که فروشویی کانی اسفالریت بر طبق مدل هسته کوچک شونده به این صورت است که انحلال ابتدا در سطح کانی اتفاق می‌افتد و سپس به لایه‌های میانی نفوذ پیدا می‌کند. بازیابی فرآیند فروشویی اسفالریت از رابطه ۱۳ محاسبه می‌شود.

$$R = \frac{m_o - m_t}{m_o} \times 100 \quad (13)$$

که در آن:

m_o وزن فلز روی قبل از فرآیند فروشویی

m_t وزن فلز روی بعد از فرآیند فروشویی

R بازیابی عملیات فروشویی

برای بهینه کردن عملیات فروشویی اسیدی پنج پارامتر اساسی مؤثر بر این عملیات مانند غلظت اسید، غلظت اکسیدکننده، دما، نسبت جامد به مایع و سرعت همزنی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۲- فاکتورهای مؤثر بر فروشویی اسفالریت

برای فروشویی کانه‌های سولفیدی حضور اکسیدکننده یک امر ضروری است، در این تحقیق از دو اکسیدکننده قوی استفاده شده است. رفتار تغییر غلظت اکسیدکننده و مقایسه رفتار دو نوع اکسیدکننده در فروشویی اسیدی اسفالریت در شکل ۵ نشان داده شده است که از غلظت ۱ شروع شده و تا ۱۰ درصد ادامه دارد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که با افزایش غلظت اکسیدکننده بازیابی انحلال اسفالریت نیز افزایش می‌یابد و این افزایش تا غلظت ۰٫۵ ادامه دارد پس از آن عملاً بازیابی انحلال تغییر چندانی نمی‌کند و همچنین تأثیر تأثیر پراکسید هیدروژن بر بازیابی انحلال اسفالریت بیشتر از پرمنگنات پتاسیم است پس اکسیدکنندگی پراکسید هیدروژن قوی‌تر از پرمنگنات پتاسیم است و عمل انحلال اسفالریت در غیاب اکسیدکننده عملاً امکان‌پذیر نیست. افزایش بازیابی روی در اثر افزودن پراکسید هیدروژن ممکن است به دلیل اکسید شدن سطح اسفالریت با پراکسید هیدروژن باشد [۲۹].

از عوامل مؤثر بر بازیابی فروشویی، غلظت اسید، غلظت اکسیدکننده، زمان، دما، نسبت جامد به مایع، سرعت همزنی، اندازه ذرات و سنتیک واکنش است [۲۹]. در این مطالعه از دو عامل فروشویی مختلف از جمله اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک و دو نوع اکسیدکننده شامل پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم استفاده شده است. همچنین ضمن مطالعه و بررسی شرایط بهینه، به تأثیر عواملی مانند غلظت اسید، غلظت و نوع اکسیدکننده، دما، نسبت جامد به مایع و سرعت همزنی پرداخته شده است. از آنجا که در فروشویی کانی‌های سولفیدی

۳-۲-۳- دما

محتوی فلز روی که صاف شده است، محلول NaOH تا pH ۷ به آرامی به محلول اضافه شد و به وسیله همزن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه همزده شد. محلول در اسیدپته نزدیک به خنثی (۶/۵ تا ۷) با اضافه کردن محلول سود سوزآور، به صورت انتخابی یون‌های فلز روی به صورت $Zn(OH)_2$ رسوب داده شد [۲۲].

۴- نتیجه‌گیری

آزمایش‌های فروشویی در شرایط آزمایشگاهی روی نمونه خوراک اولیه انجام شد. هدف از انجام این تحقیق رسیدن به مقدار بیشینه بازیابی روی در شرایط بهینه است، به همین دلیل برای دستیابی به این شرایط پارامترهای مؤثر بر این فرآیند، بررسی و بهترین حالت را برای بیشترین بازیابی بررسی شد. پارامترهای مؤثر غلظت اسید، غلظت مواد اکسیدکننده، دما، نسبت جامد به مایع و سرعت همزنی که پس از انجام آزمایش‌های فروشویی اسیدی در حضور اکسیدکننده شرایط بهینه برای عملیات فروشویی اسیدی مشخص شد. غلظت اسید ۳ مولار، غلظت اکسیدکننده (پراکسید هیدروژن ۷/۷ درصد) ۵ درصد حجمی- حجمی، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۰/۰۳ و سرعت همزنی ۷۰۰ دور بر دقیقه بود. در شرایط بهینه عملیاتی بیشینه بازیابی برای فرآیند فروشویی برابر است با ۹۲/۷ بود. در شرایط بهینه برای ارزیابی کلی فرآیند نیز از اکسیدکننده پرمنگنات پتاسیم و اسید هیدروکلریک استفاده شد که به ترتیب اکسیدکننده پراکسید هیدروژن و اسید سولفوریک کارآمدتر از پرمنگنات پتاسیم و اسید هیدروکلریک بود. همچنین محلول باردار که حاوی روی و مقادیر جزئی مس و آهن است در اسیدپته نزدیک به خنثی با اضافه کردن محلول سود سوزآور، یون‌های فلز روی به صورت $Zn(OH)_2$ رسوب داده شد.

۵- تشکر و قدردانی

از مدیرعامل و مدیر سایت معدن گل زرد الیگودرز به دلیل همکاری با این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

تأثیر دما بر فرآیند فروشویی اسیدی اکسند اسفالریت در شکل ۶ نشان داده شده است که با افزایش دما بازیابی فرآیند فروشویی افزایش می‌یابد اما این افزایش در محدوده دمایی ۳۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. در ادامه افزایش دما بازیابی فرآیند فروشویی رو کاهش است، این کاهش ممکن است به دلیل ناپایداری ترکیب پراکسید هیدروژن و تغییر فاز آن باشد. بهترین دمایی که در این مرحله بیشترین بازیابی را داشته حدود ۹۳/۸ درصد است. دمای بالا برای شکستن پیوند-های اسفالریت ضروری است [۲۹].

۳-۲-۴- سرعت همزنی

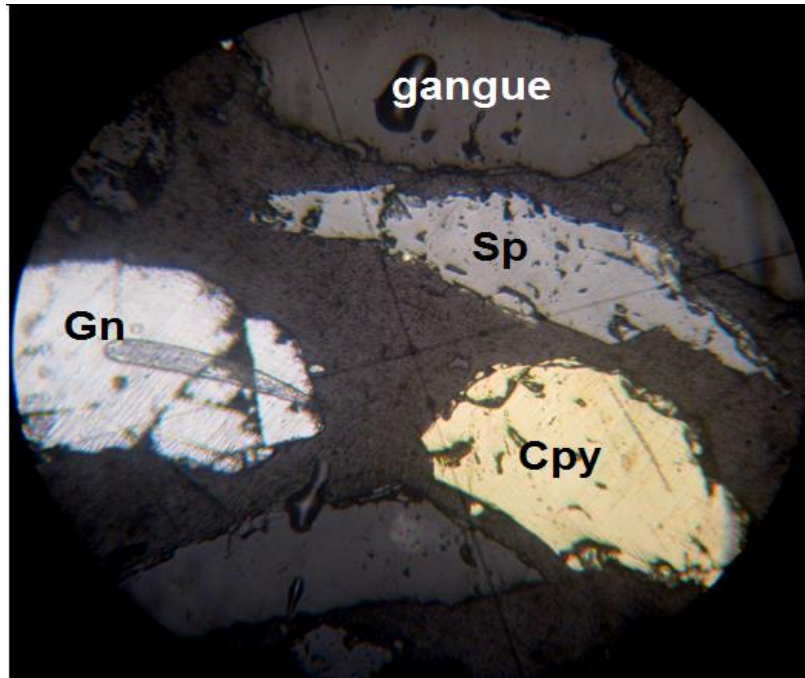
سرعت همزنی موجب انحلال بیشتر جامد در محلول می‌شود اما افزایش آن تا حدی مطلوب است و عملاً از مقدار معینی به بعد افزایش سرعت همزدن تأثیری در بازیابی فروشویی ندارد. تأثیر سرعت همزنی در محلول اسفالریت در شرایط اسیدی نسبت به بازیابی فرآیند فروشویی در شکل ۷ نشان داده شده است که بازیابی را افزایش می‌دهد و افزایش بیشتر از مقدار یاد شده تأثیری بر بازیابی این فرآیند ندارد.

۳-۲-۵- تأثیر نسبت جامد

افزایش نسبت جامد به مایع بازیابی روی در فرآیند فروشویی اسفالریت را نیز افزایش می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۸ مشخص است در بهترین حالت نسبت جامد به مایع به ۰/۰۳ می‌رسد که در این نسبت بازیابی فرآیند به ۹۲/۷ درصد است. افزایش نسبت جامد به مایع بیشتر از ۰/۰۳ که در این آزمایش تا ۰/۰۵ افزایش داده شده است، بازیابی فروشویی اسفالریت را کاهش می‌دهد.

۳-۳- رسوب‌دهی

پس از انجام آزمایش‌های فروشویی، پالپ اسیدی حاوی محلول باردار که شامل یون‌های فلزی روی به صورت سولفات روی و مقادیر جزئی آهن که به صورت سولفات فریک بود ابتدا فیلتر شد، قسمت جامد روی صافی عمدتاً شامل کوارتز، سولفات سرب، سولفات کلسیم است. پس از خنک شدن به محلول



شکل ۱- نمایی از دانه‌های آزاد اسفالریت (Sp)، گالن (Gn) و کالکوپیریت (Cpy) به همراه تعدادی از دانه‌های گانگ که با انعکاس پایین خاکستری مشخص است. (قطر میدان دید ۵۰۰ میکرون است).

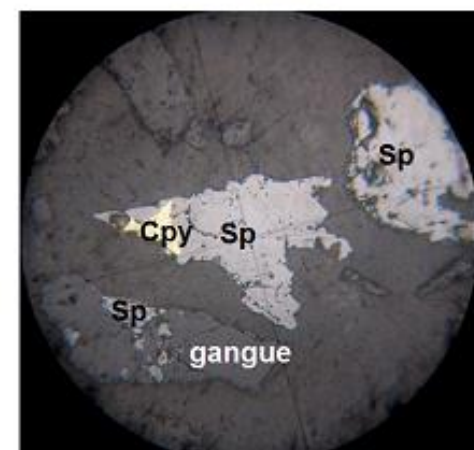
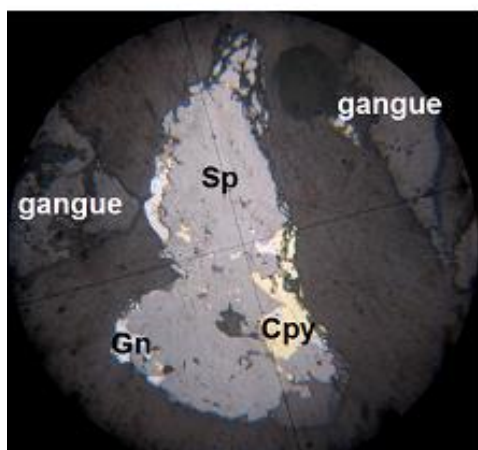
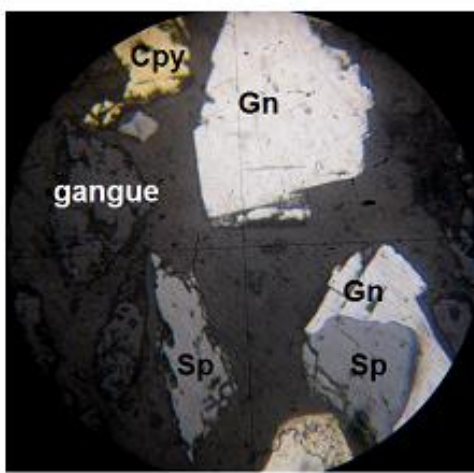
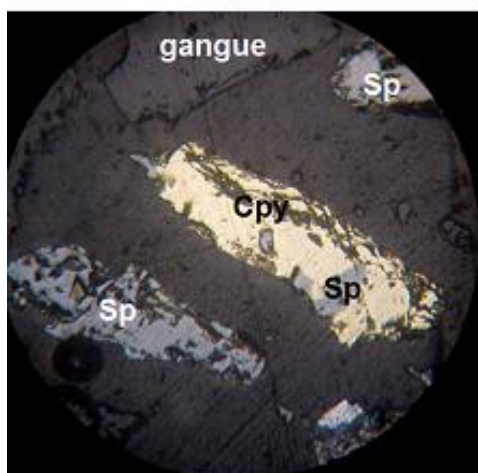
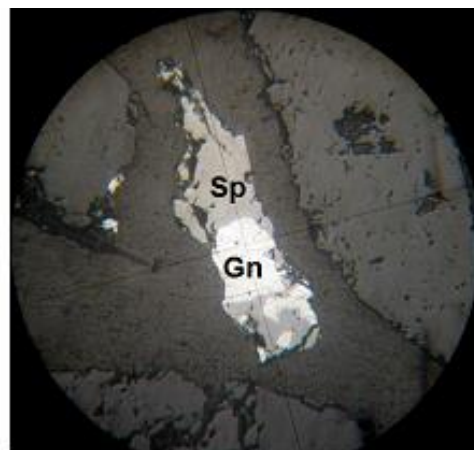
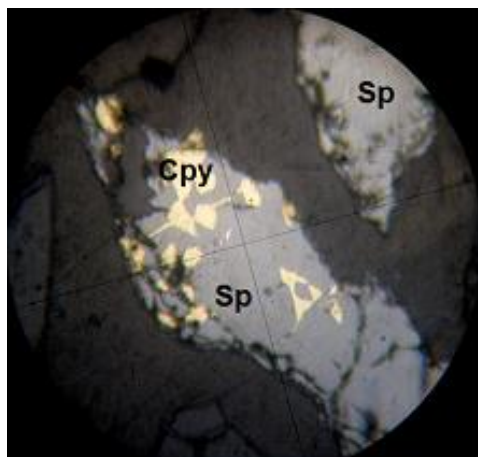
جدول ۱- مشخصات کانی‌شناسی نمونه با آنالیز XRD

فرمول شیمیایی	نام کانی
ZnS	اسفالریت
PbS	گالن
CaCO ₃	کلسیت
SiO ₂	کوارتز
(Mg,Fe,Li) ₆ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈	کلریت
(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	ایلیت

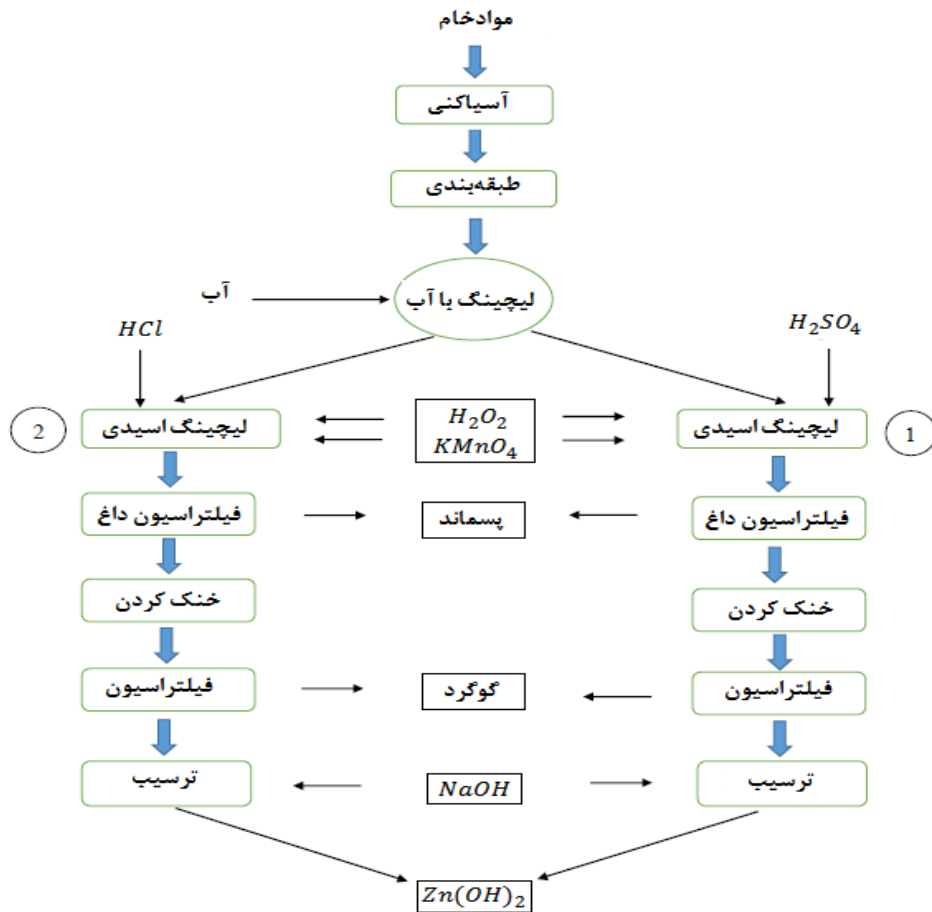
جدول ۲- آنالیز نمونه با XRF

ترکیب	مقدار (درصد)	ترکیب	مقدار (درصد)
Zns	۲۸٫۲	SiO ₂	۵۲٫۱
Pbs	۵٫۴	Al ₂ O ₃	۵٫۵
Fe ₂ O ₃	۲٫۵	CaO	۱٫۶
K ₂ O	۰٫۹	Mgo	۰٫۷

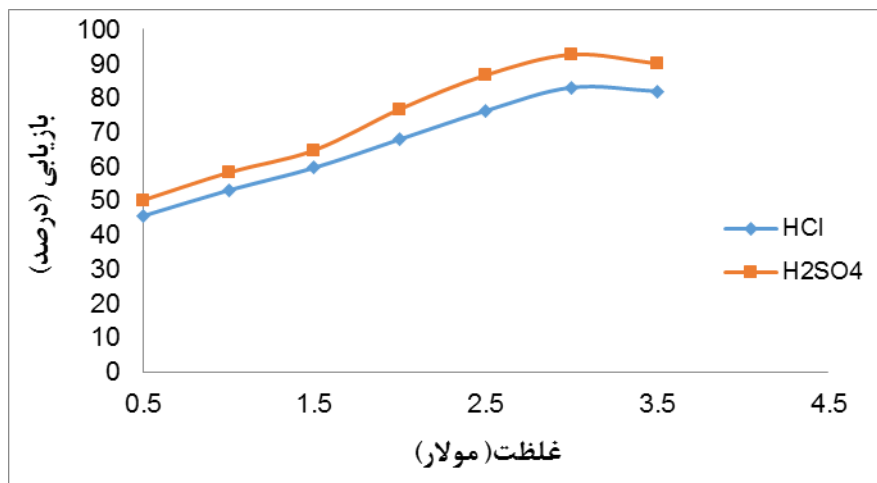
۰٫۲	CuS	۰٫۲	TiO ₂
-----	-----	-----	------------------



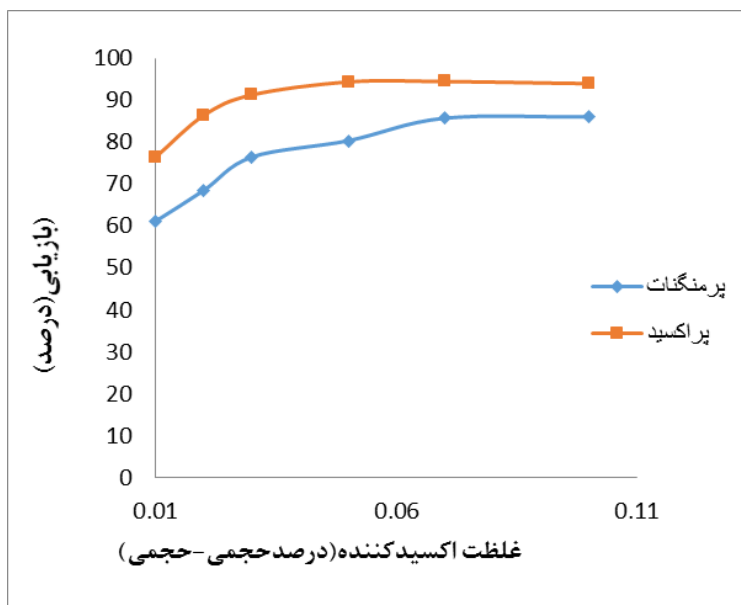
شکل ۲- نماهایی از توزیع و درگیری دانه‌های اسفالریت (Sp)، گالن (Gn) و کالکوپیریت (Cpy) با هم و با گانگ (یک نما) (قطر میدان دید در تمامی نماها ۵۰۰ میکرون است).



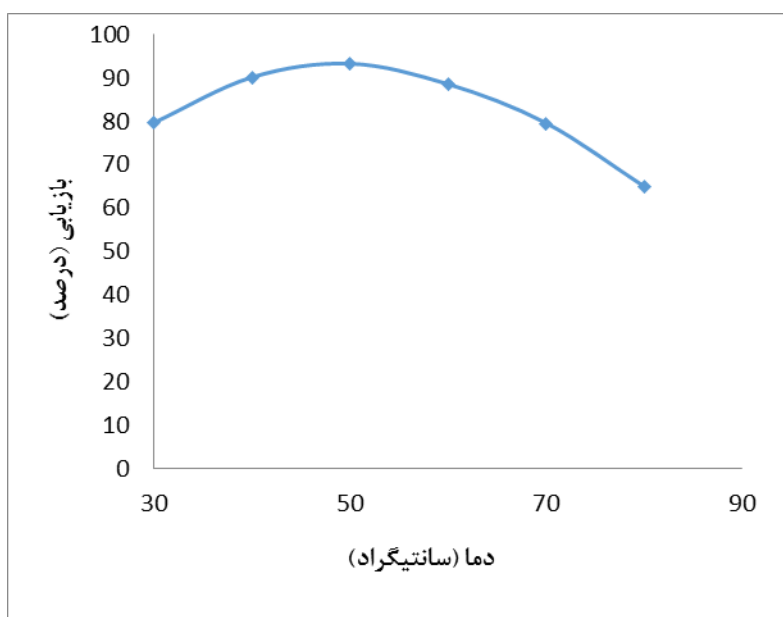
شکل ۳- فرآیند فروشویی اسیدی اسفالریت معدن گل زرد الیگودرز



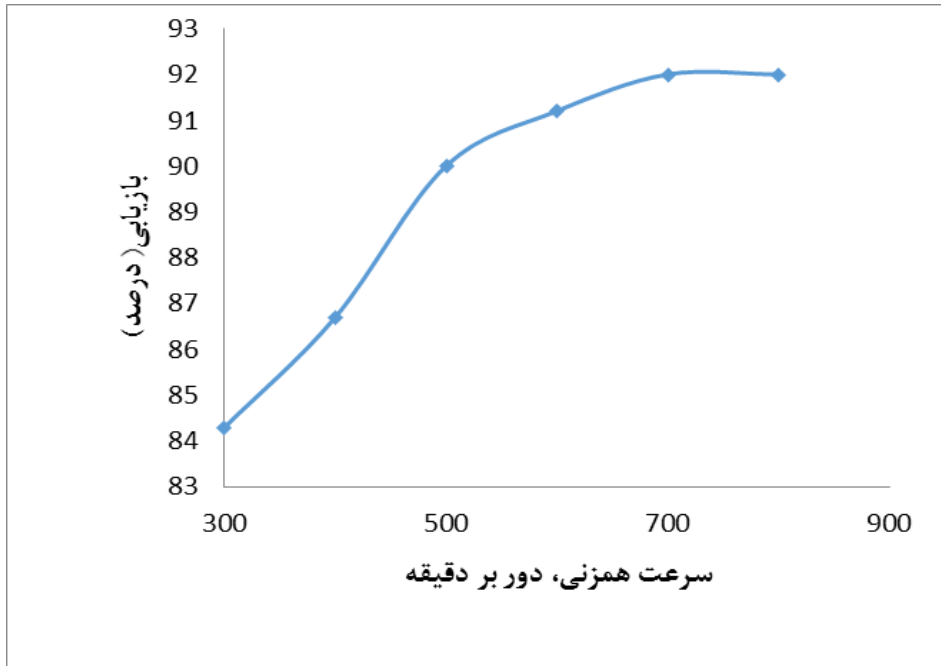
شکل ۴- تاثیر غلظت اسید سولفوریک و اسید هیدرو کلریک بر فروشویی اسیدی و بازیابی روی، در حضور ۲ درصد پراکسید هیدروژن، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۰/۳ و سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه



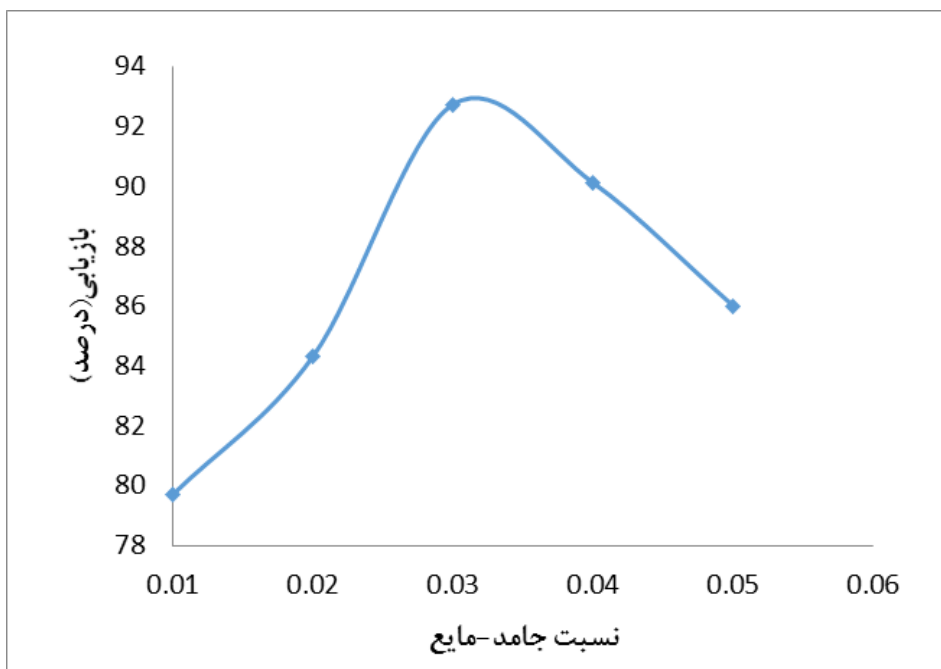
شکل ۵- تاثیر پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم بر فروشویی اسیدی و بازیابی روی، در حضور غلظت اسید سولفوریک ۳ مولار، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۰/۳ و سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه



شکل ۶- تاثیر دما بر فروشویی اسیدی و بازیابی روی، در حضور غلظت اسید سولفوریک ۲ مولار، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱/۳۰ و سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه



شکل ۷- تاثیر سرعت همزنی بر بازیابی فروشویی اسفالریت



شکل ۸- تاثیر نسبت جامد به مایع بر بازیابی فروشویی اسفالریت

جدول ۳- نتایج آنالیز ICP کانسنگ اسفالریت معدن گل زرد الیگودرز

مقدار	عنصر	مقدار	عنصر	مقدار	عنصر
۴,۱۴	Sc	۱,۳۵	Gd	۳۸,۱۰	Ag
۲,۳۵	Sm	۰,۹۴	Ge	۴,۰۹	% Al ₂ O ₃
۱,۶۴	Sn	۰,۳۲	Ho	۹,۳۹	As
۱۸,۷۳	Sr	۰,۷۴	% K ₂ O	۲۴,۵۳	B
۰,۹۷	Ta	۱۱,۸۷	Li	۱۱۹,۰۱	Ba
۰,۰۳	Tb	۰,۱۱	Lu	۰,۶۲	Be
۵,۲۹	Te	۰,۴۳	% MgO	۱,۸۵	Bi
۳,۱۹	Th	۳۸۳,۴۷	Mn	۱,۱۴	% CaO
۱۱۹۹	Ti	۰,۵۹	Mo	۱۵۲,۶۱	Cd
۱,۲۱	Tl	۰,۴۷	% Na ₂ O	۱۹,۶۹	Ce
۰,۰۹	Tm	۴,۲۰	Nb	۳۴,۲۸	Co
۱,۳۸	U	۱۲,۴۰	Nd	۳۰۸,۷۰	Cr
۳۸,۰۵	V	۲۸,۷۰	Ni	۱۹۵۹	Cu
۵,۷۵	Y	۲۵۴,۸۴	P	۱,۰۲	Dy
۰,۷۹	Yb	۱۰۰۰۰>	Pb	۰,۵۹	Er
۱۰۰۰۰>	Zn	۲,۶۸	Pr	۰,۵۹	Eu
۴۰,۶۷	Zr	۳۹,۷۳	Rb	۲,۸۶	% Fe ₂ O ₃
---	---	۱۰۰۰۰>	S	۱۵,۷۴	Ga

جدول ۴- فراوانی و درجه آزادی اسفالریت برای انواع فراکسیون‌های دانه‌بندی

ابعاد فراکسیون‌ها														عیار اسفالریت در دانه
۲۰۰+ #		۱۴۰+ #		۱۰۰+ #		۵۰+ #		۴۰+ #		۳۰+ #		micron ۱۰۰۰+		
تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	
۰,۲	۲	۰	۰	۰,۴	۴	۰,۳	۳	۰,۲	۲	۰,۵	۵	۰	۰	۱۰<
۰,۸	۴	۰,۲	۱	۰,۶	۳	۱	۵	۰,۸	۴	۰,۶	۳	۰,۶	۳	۳۰-۱۰
۰,۴	۱	۱,۲	۳	۱,۲	۳	۰,۴	۱	۱,۲	۳	۲,۴	۶	۰,۴	۱	۳۰-۵۰
۱,۲	۲	۱,۸	۳	۰,۶	۱	۳,۶	۶	۱,۸	۳	۲,۴	۴	۱,۲	۲	۵۰-۷۰
۲,۴	۳	۳,۲	۴	۲,۴	۳	۷,۲	۹	۰,۸	۱	۴,۸	۶	۲,۴	۳	۷۰-۹۰
۲۶۳	۲۶۳	۱۵۳	۱۵۳	۱۵۴	۱۵۴	۱۰۹	۱۰۹	۵۷	۵۷	۴۰	۴۰	۱۶	۱۶	۹۰>
۲۶۸	۲۷۵	۱۵۹	۱۶۴	۱۵۹	۱۶۸	۱۲۲	۱۳۳	۶۲	۷۰	۵۱	۶۴	۲۱	۲۵	جمع

درجه آزادی	۷۸	۷۹	۹۲	۹۰	۹۷	۹۶	۹۸
------------	----	----	----	----	----	----	----

جدول ۵- فراوانی و درجه آزادی گالن برای انواع فراکسیون‌های دانه‌بندی

ابعاد فراکسیون‌ها								عیار گالن در دانه
۲۰۰+ #		۱۴۰+ #		۱۰۰+ #		۵۰+ #		
سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	
۰	۰	۰	۰	۰٫۱	۱	۰٫۳	۳	۱۰<
۰٫۴	۲	۰٫۲	۱	۰٫۲	۱	۰٫۲	۱	۱۰-۳۰
۰٫۸	۲	۰	۰	۰٫۸	۲	۰	۰	۳۰-۵۰
۰	۰	۱٫۲	۲	۰	۰	۰٫۶	۱	۵۰-۷۰
۰٫۸	۱	۰٫۸	۱	۰	۰	۰٫۸	۱	۷۰-۹۰
۵۳	۵۳	۳۲	۳۲	۳۴	۳۴	۲	۲	۹۰>
۵۵	۵۸	۳۴	۳۶	۳۵	۳۸	۴	۸	جمع
۹۶		۹۴		۹۷		۵۱		درجه آزادی

جدول ۶- فراوانی و درجه آزادی کالکوپیریت برای انواع فراکسیون‌های دانه‌بندی

ابعاد فراکسیون‌ها								عیار کالکوپیریت در دانه
۲۰۰+ #		۱۴۰+ #		۱۰۰+ #		۵۰+ #		
سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	سطح	تعداد	
۰٫۴	۴	۰	۰	۰	۰	۰٫۵	۵	۱۰<
۱٫۶	۸	۰٫۴	۲	۰٫۲	۱	۰	۰	۱۰-۳۰
۰	۰	۰	۰	۰٫۴	۱	۰٫۸	۲	۳۰-۵۰
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۵۰-۷۰
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰٫۸	۱	۷۰-۹۰
۴۱	۴۱	۱۲	۱۲	۴	۴	۳	۳	۹۰>
۴۳	۵۳	۱۲	۱۴	۵	۶	۵	۹۱۱	جمع
۹۵		۹۷		۸۷		۵۹		درجه آزادی

جدول ۷- شرایط عملیاتی آزمایشگاهی فرآیند فروشویی

مقادیر	پارامتر عملیاتی
۰٫۵ تا ۳٫۵	غلظت اسید (مولار)
۰٫۱ تا ۰٫۱	غلظت اکسیدکننده‌ها (درصد حجمی - حجمی)
۳۰ تا ۸۰	دما (درجه سانتی‌گراد)
۰٫۰۵ تا ۰٫۱	نسبت جامد به مایع

۶- منابع

- [10] Lampinen, M., Laari, A., Turunen, I., 2015. *Kinetic model for direct leaching of zinc sulfide concentrates at high slurry and solute concentration*. Hydrometallurgy 153, 160–169
- [11] Souza, A.D., Pina, P.S., Leão, V.A., Silva, C.A., Siqueira, P.F., 2007. *The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate*. Hydrometallurgy 89, 72–81.
- [12] Dehghan, R., Noaparast, M., Kolahdoozan, M., Mousavi, S.M., 2008. *Statistical evaluation and optimization of factors affecting the leaching performance of a sphalerite concentrate*. Int. J. Miner. Process. 89, 9–16
- [13] Ghosh, M.K., Das, R.P., Biswas, A.K., 2002. *Oxidative ammonia leaching of sphalerite, Part 1: noncatalytic kinetics*. Int. J. Miner. Process. 66, 241–254.
- [14] Adebayo, A.O., Ipinmoroti, K.O. and Ajayi, O.O., 2006. Leaching of sphalerite with hydrogen peroxide and nitric acid solutions. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 5(2), pp.167-177.
- [15] Al-Harashseh, Mohammad, and Sam Kingman. "The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46.10 (2007): 883-88
- [16] Peng, P., Xie, H., Lu, L., 2005. *Coupling leaching of sphalerite concentrate*. Miner. Eng. 18, 553–555.
- [17] Dutrizac, J.E., 2006. *The dissolution of sphalerite in ferric sulfate media*. Metall. Mater. Trans. B37, 161–171.
- [1] Peng, P., Xie, H., & Lu, L. (2005). *Leaching of a sphalerite concentrate with H₂SO₄-HNO₃ solutions in the presence of C₂Cl₄*. Hydrometallurgy, 80(4), 265-271.
- [2] K. Lew, *Zinc*, Rosen Central, New York, 2008
- [3] W. Xin, C. Srinivasakannan, D. Xin-hui, P. Jin-hui, Y. Da-jin, *Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound*, Sep. Purif. Technol. 115 (2013) 66-72
- [4] Babu, M.N., Sahu, K.K. and Pandey, B.D., 2002. *Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates*. Hydrometallurgy, 64(2), pp.119-129.
- [5] Adebayo, A.O., Ipinmoroti, K.O. and Ajayi, O.O., 2006. Leaching of sphalerite with hydrogen peroxide and nitric acid solutions. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 5(2), pp.167-177.
- [6] *International Lead and Zinc Study Group*, Lisbon, Portugal (2015)
- [7] M Deniz Turan, Soner Altundogan, Fikret Tqmen (2004) Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. Hydrometallurgy 75:169-176.
- [8] H Nesbitt, S Xue (1995) Recycling of base metals from metal wastes of brass foundries. Treatment and Minimization of Heavy Metal-containing Wastes Conf., Las Vegas, USA, pp. 43-56.
- [9] Gu Y, Zhang TA, Liu Y, Mu WZ, Zhang WG, Dou XL, Jiang ZH (2010) Pressure acid leaching of zinc sulfide concentrate. Trans Nonferrous Met Soc China 20(1): s136-s140.

- [27] Zhukov, V.V., Laari, A., Lampinen, M. and Koiranen, T., 2017. *A mechanistic kinetic model for direct pressure leaching of iron containing sphalerite concentrate. Chemical Engineering Research and Design*, 118, pp.131-141.
- [28] Habashi, F., 2005. *Hydrometallurgy of lead. Metall*, 59(3), pp.114-118.
- [29] Aydogan, S. "Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium." *Chemical Engineering Journal* 123, no. 3 (2006): 65-70
- [18] Peters, E. (1973) *The physical chemistry of hydrometallurgy, in proceeding of international symposium on hydrometallurgy*, Chicago, D.J.I Evans and R.S Shoemaker, (eds) chapter 10, 227-230.
- [19] Ekinçi, Z., Colack, S., Cakici, A., Sarac, H. (1998) *Mineral Engineering*. 11,(3) 287.
- [20] Cotton, F.A. and Wilkinson, G. (1980) *Advanced Inorganic Chemistry A Comprehensive Text*, John Wiley & Sons, New York p.304.
- [21] Preti, U., Ferrara, G. and Meloy, T.P., 1989. *Influence of particle shape on liberation. International Journal of Mineral Processing*, 25(1-2), pp.17-40.
- [22] Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A., Magalhães, F.S. and Mansur, M.B., 2005. *Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. Journal of Power Sources*, 152, pp.295-302.
- [23] Bjorling, G., 1954. *Leaching of sulfides minerals under pressure. Metall.*, Vol. 8, 781-784
- [24] Corriou, J.-P., Gély, R., Viers, P., 1988. *Thermodynamic and kinetic study of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid, Hydrometallurgy*, 21, 85-102.
- [25] Vazarlis, H.G., 1987. *Hydrochloric acid-hydrogen peroxide leaching and metal recovery from a Greek zinc-lead bulk sulphide concentrate. Hydrometallurgy*, 19(2), pp.243-251.
- [26] Forward, F.A., Veltman, H., 1959. *Direct leaching zinc-sulphide concentrates. Journal of Metals*, 836-840.