

AN INVESTIGATION ON THE IMPROVEMENT OF ZINC EXTRACTION FROM SILICEOUS CONCENTRATES

H. Atashy

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
h.ateshy@hamoon.usb.ac.ir

J. Rahnama-Rad

Faculty of basic sciences, Islamic Azad University, Zahedan Branch, Zahedan, I.R. Iran

M. Fallahnejad

Faculty of engineering sciences, Sistan & Baluchestan University, Zahedan, I.R. Iran

Abstract: Inhibiting of gel forming, under certain pH and temperature conditions, is one of the most effective ways in leaching process of siliceous zinc concentrates. In order to provide the crucial conditions for extracting zinc from siliceous zinc concentrates, the variables, e.g. temperature, pH, time duration, rotation speed of mixer and the remaining time which are known to affect the leaching process efficiency have been optimized. Experimental results indicate that the decreasing pH to close one, keeping solution temperature near boiling-point, mixing speed close to 200 rpm and the time duration of each period to be 180 minutes, optimizes the efficiency. Furthermore, to inhibit gel forming and super saturation which decreases efficiency, extraction time should be decreased. Due to gradual pH increase in the second stage of the experiments, impurities will not be dissolved and hence their omission will be more effective.

بهینه سازی راندمان استخراج روی از کنسانتره های حاوی سیلیس

حسین آتشی، جعفر رهنما راد و مهدی فلاح نژاد

چکیده: جلوگیری از تشکیل ژل در عملیات لیچینگ کنسانتره های حاوی سیلیکات روی، در دما و pH مطلوب، یکی از مؤثرترین روش های استخراج هیدرومتالورژیکی می باشد. به منظور ایجاد شرایط مورد نیاز برای استخراج روی از ترکیباتی که حاوی سیلیس و فریت روی می باشند، متغیرهای مؤثر بر راندمان لیچینگ، یعنی دما، pH، زمان، دورهمزن و زمان توقف، در هر مرحله بهینه شدند. نتایج این تحقیق نشان می دهد، که برای لیچ اسیدی، کاهش pH تا مقدار یک، حفظ دمای محلول حول نقطه جوش، دور همزن با ۲۰۰ دور بر دقیقه و زمان هر مرحله برابر ۱۸۰ دقیقه، ضروریست. همچنین برای ممانعت از تشکیل ژل و شرایط فوق اشباع باید تا سرحد امکان مدت زمان استخراج را با حفظ راندمان، کاهش داد. افزایش تدریجی pH، در مرحله دوم آزمایش موجب عدم انحلال ناخالصی ها و در نتیجه حذف بهتر آنها می گردد.

واژه های کلیدی: استخراج روی، بهینه سازی، سیلیکا، فریت روی، لیچینگ

۱. مقدمه

کانی های مورد استفاده در تولید روی به دو دسته کلی سولفور و اکسید تقسیم می شوند و عبارتند از: اسفالریت (ZnS)، مارتینیت

(Zn,Fe)S)، همی مرفیت $Zn_4[(OH)_2Si_2O_7].H_2O$ ، هیدروسینکیت $Zn_2[SiO_4]$ و اسمیت سونیت $Zn_5(OH)_3CO_3$ ، وبله میت $ZnCO_3$ (سینک اسپات).

این کانی ها به طور مستقیم استخراج نشده و همیشه یک مرحله پخت (تشویه) را پشت سر می گذارند. محصولات حاصله نیز عبارتند از: اکسید روی، فریت روی، سیلیکات های روی و مقدار کمی سولفات روی، اکسید آهن و دیگر موادی، که کلسین خوانده می شوند [۱، ۲]. اکسید روی به آسانی در اسید سولفوریک حل می شود اما فریت روی فقط در اسید سولفوریک گرم و غلیظ قابل انحلال است.

تاریخ وصول: ۸۴/۹/۲۵

تاریخ تصویب: ۸۶/۱/۲۹

دکتر حسین آتشی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، h.ateshy@hamoon.usb.ac.ir
جعفر رهنما راد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زاهدان، jrahnama2003@yahoo.com
مهدی فلاح نژاد، کارشناس ارشد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان،

۲. روش تحقیق

۲-۱. مواد

برای انجام آزمایش‌ها از دو نمونه کنسانتره صنعتی استفاده شد. نمونه اول حاوی ۵۸ درصد وزنی اکسید روی (ZnO)، ۲۷/۱ درصد وزنی سیلیکا و ۱/۲ درصد وزنی فریت روی، و نمونه دوم حاوی ۴۴/۴ درصد وزنی اکسیدروی، ۲۵ درصد وزنی سیلیکا و ۷/۵ درصد وزنی فریت روی بود. نتایج آنالیز شیمیایی به طور کامل در جدول ۱، نشان داده شده است. نمونه‌های آماده شده به سهولت در اسید سولفوریک حل شده و یون روی را آزاد می‌کنند. از انحلال سیلیکات‌ها، اسید سیلیسیک تولید می‌شود که سپس به سیلیکات‌های کلوئیدی و ژل تبدیل می‌گردند. سرعت فیلتراسیون با استفاده از ۲۰۰ میلی لیتر از پالپ و یک قیف به قطر ۱۲ سانتی‌متر با کاغذ فیلتراسیون تحت فشار ۵۰ میلی متر جیوه، محاسبه شد.

درصد رطوبت کیک مرطوب بر اساس محاسبه نسبت وزن از دست رفته کیک مرطوب به وزن خشک آن، به دست آمد. خشک‌شدن کیک در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و به مدت ۱۲ ساعت در کوره الکتریکی صورت گرفت.

راندمان حل‌کردن برای هر یک از آزمایش‌ها به ترتیب زیر محاسبه شد: میزان روی موجود در ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاصل از مرحله فیلتراسیون، به طریق تیترمتری تعیین و سپس مقدار کل روی حل شده محاسبه گردید. از نسبت روی به دست آمده به کل روی موجود در نمونه، راندمان حل‌کردن حاصل گردید.

سیلیکات‌های روی نیز در اسید سولفوریک حل شده و یون روی آزاد می‌کنند. از انحلال سیلیکات‌ها اسید سیلیسیک تولید می‌شود که این سیلیکات‌ها سپس به سیلیکات‌های کلوئیدی و ژل تبدیل می‌گردند. هر چه غلظت سیلیکات‌های کلوئیدی کم تر باشد سرعت فیلتراسیون بیشتر و مشکلات آن کمتر می‌شود [۳، ۴، ۵، ۶].

روش‌های متعددی برای لیچ کردن کانی‌های سیلیکات دار ارائه شده است [۷، ۸، ۹]. در میان این روش‌ها فرآیندی مرحله‌ای وجود دارد که در آن ابتدا سیلیکات توسط اسید سولفوریک در طی مدتی طولانی و در شرایطی که دما بین ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس کنترل می‌شود، حل گشته و سپس pH محلول توسط یک عامل خنثی ساز به مقدار ۴ الی ۶ افزایش می‌یابد تا سیلیکا به حالتی تبدیل گردد که قابل فیلتر شدن باشد [۱۰، ۱۱، ۱۲]. روش‌هایی که در بالا آمد برای تصفیه کانی‌های روی با سیلیکات زیاد، رضایت بخش نبوده و اکثر محققین از کانی‌هایی با کمتر از ۵ درصد سیلیکات استفاده نموده اند [۱۳، ۱۴، ۱۵].

کاراواسته‌ها در سال ۲۰۰۱ و ال‌گرس‌ما و همکاران در سال ۱۹۹۲ روش‌هایی برای لیچ کردن کانی‌های سیلیکات‌دار ارائه دادند که تنها برای کنسانتره‌هایی قابل استفاده بودند، که مقدار ترکیبات فریت روی و سیلیکاتی آنها ناچیز بود [۱۵، ۱۶].

طی تحقیقاتی که نتایج آن در این مقاله آمده، مشکلات لیچینگ کانی‌های سیلیکات‌دار که به وسیله مولفین زیادی انتشار یافته [۱۸] و [۱۷]، به‌طور قابل توجهی بر طرف شده است.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی نمونه‌ها

شماره نمونه	نوع اکسید					
	ZnO	SiO ₂	ZnFe ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
۱	۵۸/۰۰	۲۷/۱۲	۱/۲۰	۲/۱۱	۵/۱۳	۳/۱۲
۲	۴۴/۴۰	۲۵/۰۰	۷/۵۰	۱/۹۸	۶/۱۱	۷/۱۲

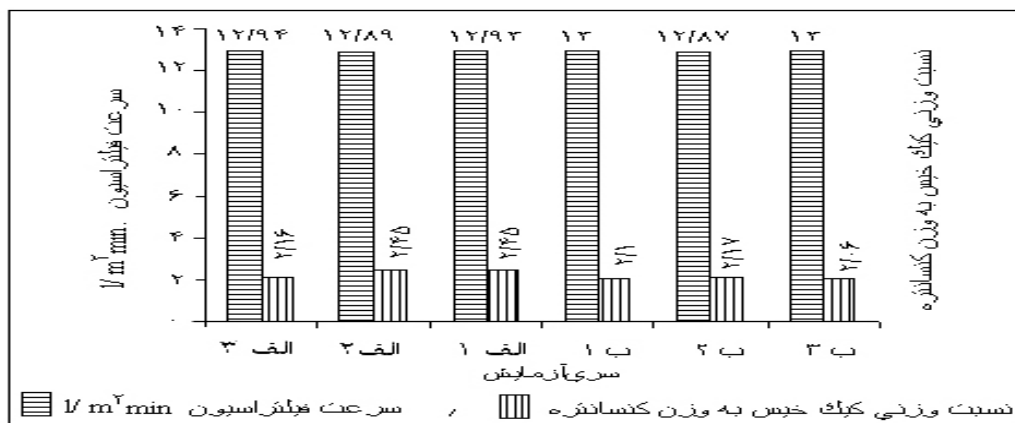
وارد و مخلوط در دماهای مختلف ۱۰۵-۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت هم زده شد و سپس توسط Ca(OH)₂ برای رسوب دهی سیلیکا که قابل فیلتر شدن باشد خنثی گردید. تمامی روش‌هایی که در بالا آمدند در دماهای مختلفی انجام شده و pH نیز در هر مرحله تغییر داده شد. در تمام آزمایشات انجام شده سیلیکات وارد محلول می‌شد و زمان فیلتراسیون را مشکل و راندمان بازیابی روی را بسیار کم و به حدود ۵۲-۴۵ درصد می‌رساند. یعنی روی هرگز به طور کامل استخراج نمی‌شد. بالا بودن میزان بازیافت روی از نقطه نظر اقتصادی دارای اولویت اول است. برای یک فرایند که در حال حاضر مناسب باشد میزان بازیافت روی باید حداقل ۹۰ درصد

۲-۲. آزمایشات

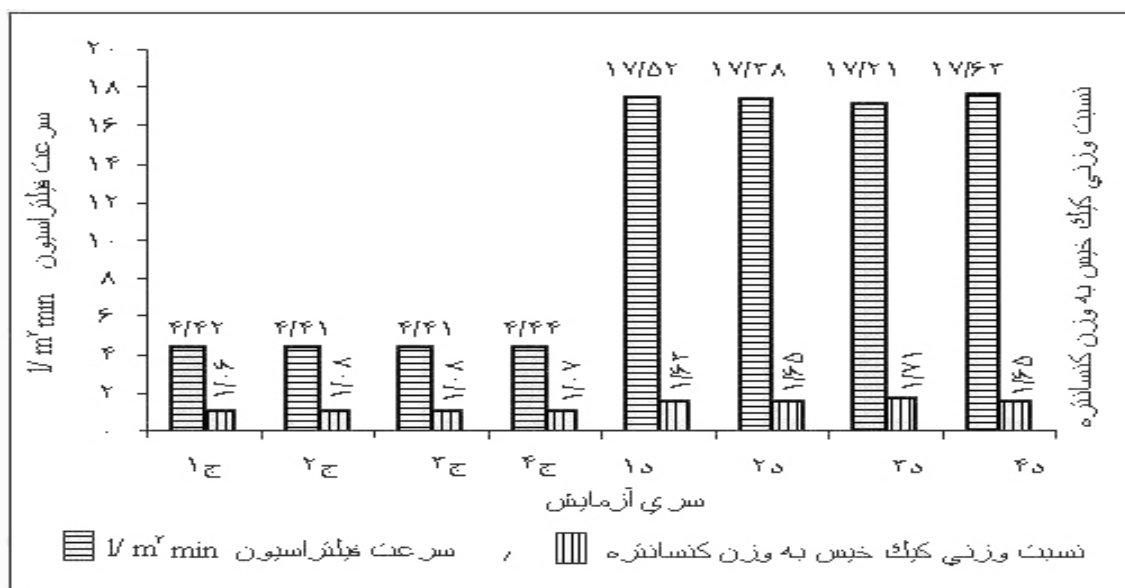
در این کار پژوهشی، با توجه به مقدار بالای سیلیکات کانی‌های مورد استفاده، روش‌های متعددی برای لیچ کردن آن‌ها انجام شد. در میان این روش‌ها از یک فرایند دو مرحله‌ای استفاده شد، که در مرحله اول، کنسانتره توسط اسید سولفوریک رقیق، با pH حدود ۱ الی ۳ در دمای ۱۰۵-۳۰ درجه سلسیوس لیچ گردید و محلولی شامل روی و قسمتی از سیلیکا به دست آمد. در مرحله دوم آب آهک به عنوان عامل خنثی ساز به محلول افزوده شد تا pH به ۴ الی ۶ افزایش یابد، تا تمام سیلیکا به شکلی تبدیل گردد که قابل فیلتر شدن باشد. در روش دیگر در ابتدا اسید سولفوریک به طور آهسته بر روی نمونه

یافت گردد و لازم است برای این هدف سولفات روی داشته باشیم لازم است که محلول اسیدی خنثی گردد. برای انجام این کار به تدریج به مخلوط، آهک افزوده شد. مدت زمان افزودن آهک بسیار آهسته صورت گرفت، تا اینکه pH به ۴/۵ رسانده شد. هر چه مخلوط طولانی تر همزده شود، ناخالصی ها، به خصوص آهن، بیشتر رسوب می کنند. این آزمایشات با تغییر در دما، دور همزن، pH، زمان توقف در هر مرحله و غلظت اسید جهت به دست آوردن شرایط بهینه (تشکیل ژل کم تر و افزایش راندمان استخراج روی) صورت گرفت. برای حصول یک روش استخراج مناسب، آزمایشات زیادی انجام شد. شرایط آزمایشات برای نمونه اول در جدول ۲ و ۳ آورده شده اند. شرایط آزمایشات نمونه دوم با توجه به شباهت زیاد آن با نمونه اول، به صورت جدول خودداری شده ولی نتایج نهایی آن در جدول ۴ و شکل ۲ نشان داده شده است. مهمترین آزمایشات انجام شده در این تحقیق را می توان به صورت چهار سری به شرح زیر خلاصه نمود.

باشد. در دیگر آزمایشات، اسید سولفوریک رقیق به آرامی و به اندازه ای بر روی نمونه افزوده شد که در پایان، اسیدیته محلول حدود ۱۰ گرم در لیتر گردید. در حین این عملیات دما حدود ۸۵ درجه سلسیوس نگه داشته شد. در این روش، اضافه نمودن اسید به آرامی، به این معنی است که اسیدیته نباید بلافاصله حاصل گردد، بلکه شایسته است که این عمل در مدت زمان سه ساعت و نیم صورت گیرد، تا این که روی و سیلیکا به صورت کامل حل شود و سپس به صورتی دیگر، قابلیت فیلتراسیون را نیز داشته باشد. افزودن تدریجی اسید بسیار مهم است و برای رسوب دهی بهتر سیلیکا، دما باید ۸۵ درجه سلسیوس باشد و به وسیله آزمایشات زیادی که در این پروژه انجام شد مشاهده گردید، که افزودن تدریجی اسید سولفوریک به تنهایی برای رسوب دهی سیلیکا کافی نیست بلکه لازم است که دما نیز کمتر از ۸۰ درجه نشده و از ۱۰۵ درجه نیز تجاوز نکند و همزدن در تمام طول آزمایش ادامه داشته باشد. در پایان عملیات، محلول حاوی روی در شکل سولفات و سیلیکا به صورت کریستال های معلق می باشد. با توجه به اینکه روی در نهایت باید توسط الکترولیز باز



شکل ۱. نتایج حاصل از آزمایش های سری الف و ب بر روی نمونه اول



شکل ۲. نتایج حاصل از آزمایش های سری ج و د بر روی نمونه دوم

جدول ۲. عوامل موثر بر راندمان استخراج روی (نمونه اول)، زمان توقف بین دو مرحله ۳۰ دقیقه می‌باشد ($T_M = 30 \text{ min}$)

مرحله اول				مرحله دوم					
pH	دما (0C)	T1 (min)	دور همزن	pH	دما (0C)	T2 (min)	سرعت فیلتراسیون (1/m2min)	راندمان (%)	شماره آزمایش
۳/۵	۴۵	۲۴۰	۵۰	۶	۴۵	۲۱۰	۳۲/۵	۴۵/۱	.۱
۳/۵	۵۰	۲۴۰	۵۰	۶	۴۵	۲۱۰	۳۵/۳	۴۸/۵	.۲
۳/۵	۵۰	۲۴۰	۸۰	۶	۴۵	۲۱۰	۳۶/۲	۵۱/۲	.۳
۳/۵	۵۰	۲۴۰	۲۰۰	۶	۴۵	۲۱۰	۳۷/۳	۵۷/۵	.۴
۳	۶۰	۲۴۰	۲۰۰	۶	۶۰	۲۱۰	۲۸/۵	۶۲/۴	.۵
۳	۶۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۵	۶۰	۲۱۰	۳۰	۶۷/۵	.۶
۳	۶۰	۲۴۰	۲۰۰	۶/۵	۶۰	۲۱۰	۲۲/۱	۵۳/۴	.۷
۳	۶۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۳	۶۰	۲۱۰	۲۹/۳	۷۳/۵	.۸
۳	۶۰	۲۴۰	۲۰۰	۴/۵	۶۰	۲۱۰	۲۵	۴۹/۵	.۹
۳	۶۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۱	۶۰	۲۱۰	۲۸/۹	۶۹/۲	.۱۰
۳	۷۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۳	۷۰	۲۱۰	۲۵/۲	۷۵/۲	.۱۱
۳	۸۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۳	۸۰	۲۱۰	۲۷/۲	۷۷/۶	.۱۲
۳	۹۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۲۱۰	۲۸/۵	۷۸/۲	.۱۳
۲/۵	۹۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۲۱۰	۱۸/۵	۷۷/۳	.۱۴
۲	۹۰	۲۴۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۲۱۰	۱۳/۵	۷۷/۹	.۱۵
۲	۹۰	۲۰۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۲۰۰	۱۲/۵	۷۸/۲	.۱۶
۲	۹۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۱۸۰	۱۲/۴۸	۷۸/۳	.۱۷
۲	۹۰	۱۷۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۱۷۰	۱۲/۵	۷۸/۲	.۱۸
۲	۹۰	۱۶۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۱۶۰	۲/۵	۷۹/۹	.۱۹
۲	۹۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۱۶۰	۲/۵	۷۸/۱	.۲۰
۲	۱۰۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۰	۱۸۰	۶/۸	۷۸/۹	.۲۱
۲	۱۰۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۰	۱۶۰	۶/۸	۷۸/۹	.۲۲
۲	۱۰۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۰	۱۵۰	۶/۷	۷۸/۲	.۲۳
۲	۱۰۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۰	۱۸۰	۷/۵	۷۶/۸	.۲۴
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۱/۸	۷۹/۸	.۲۵
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۵	۱۶۰	۱۰/۷	۷۹/۲	.۲۶
۲	۱۰۵	۱۶۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۱/۱	۷۹/۴	.۲۷
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۰	۱۸۰	۱۱/۷	۷۹/۶	.۲۸
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۹۰	۱۸۰	۱۱/۵	۷۸/۳	.۲۹
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹	۸۰	.۳۰
۲	۳۰	۱۸۰	۱۰۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۱۲/۰۱	۷۹/۰۲	.۳۱
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۱۱/۸	۷۸/۰۸	.۳۲
۲	۳۰	۱۷۰	۵۰	۵/۵	۳۰	۱۸۰	۱۰/۹۱	۷۴/۰۱	.۳۳
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۵/۵	۳۰	۱۹۰	۱۰/۰۲	۷۵/۸۱	.۳۴
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۵/۵	۳۰	۱۷۰	۹/۰۲	۷۴/۹۱	.۳۵
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۵/۵	۳۰	۱۸۰	۱۰/۰۱	۷۵/۸۵	.۳۶
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۶	۳۰	۱۷۰	۵/۰۷	۶۹/۹۱	.۳۷

ادامه جدول ۲. عوامل مؤثر بر راندمان استخراج روی (نمونه اول)، زمان توقف بین دو مرحله ۳۰ دقیقه می باشد.
($T_M = 30 \text{ min}$)

مرحله اول				مرحله دوم					
pH	دما (°C)	T ₁ (min)	دور همزن	pH	دما (°C)	T ₂ (min)	سرعت فیلتراسیون (1/m ² min)	راندمان (%)	شماره آزمایش
۲	۳۰	۱۷۰	۵۰	۶	۳۰	۱۸۰	۵/۸۱	۷۰/۴۱	۳۸
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۶	۳۰	۱۸۰	۴/۴۹	۷۱/۸۶	۳۹
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۶	۳۰	۱۹۰	۴/۵۱	۷۱/۸۴	۴۰
۲	۳۰	۱۸۰	۵۰	۶	۳۰	۲۰۰	۴/۰۱	۷۱/۸۵	۴۱
۲	۳۰	۱۹۰	۵۰	۶	۳۰	۲۰۰	۳/۰۵	۷۱/۸۲	۴۲
۲	۳۰	۲۰۰	۵۰	۶	۳۰	۲۰۰	۲/۸۱	۷۰/۹۲	۴۳
۲	۳۰	۲۰۰	۵۰	۶	۳۰	۲۱۰	۲/۹۱	۷۰/۹۱	۴۴
۲	۳۰	۲۱۰	۵۰	۶	۳۰	۲۱۰	۱/۰۲	۶۸/۰۴	۴۵
۲	۳۰	۲۳۰	۵۰	۶	۳۰	۲۱۰	۰/۱۳	۶۵/۰۳	۴۶
۳	۳۰	۲۳۰	۵۰	۶	۳۰	۲۱۰	۳۲/۹۱	۴۵/۰۲	۴۷
۳	۳۵	۲۳۰	۵۰	۶	۳۵	۲۱۰	۳۲/۰۱	۴۵/۸	۴۸
۳	۴۵	۲۳۰	۵۰	۶	۴۵	۲۱۰	۳۱/۲۰	۴۶/۹	۴۹
۱/۵	۳۰	۴۲۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۵/۹۸	۸۰/۰۱	۵۰
۱/۵	۳۰	۳۵۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۶/۰۱	۸۰/۰۲	۵۱
۱/۵	۳۰	۳۰۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۶/۶۴	۷۹/۱۱	۵۲
۱/۵	۳۰	۲۸۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۶/۶۸	۷۹/۰۱	۵۳
۱/۵	۳۰	۲۵۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۶/۷۱	۷۸/۹۱	۵۴
۱/۵	۳۰	۲۲۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۶/۸۱	۷۸/۷۱	۵۵
۱/۵	۳۰	۲۰۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۶/۸۸	۷۸/۱۳	۵۶
۱/۵	۳۰	۱۸۰	۲۰۰	۵	۳۰	۲۲۰	۷/۰۱	۷۸/۰۲	۵۷
۱/۵	۳۰	۱۸۰	۲۰۰	۵	۳۰	۲۰۰	۷/۰۲	۷۸/۰۲	۵۸
۱/۵	۳۰	۱۸۰	۲۰۰	۵	۳۰	۱۸۰	۷/۰۱	۷۸/۰۲	۵۹
۱/۵	۳۰	۱۷۰	۲۰۰	۵/۳	۳۰	۱۷۰	۸/۰۲	۷۷/۹۱	۶۰
۱/۵	۳۰	۱۷۰	۲۰۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۷/۹۱	۷۸/۰۸	۶۱
۱/۵	۳۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۷/۰۸	۷۹/۰۲	۶۲
۲	۳۰	۱۸۰	۲۵۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۱۲/۹	۸۰/۰۰	۶۳
۲	۳۰	۱۸۰	۲۰۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۱۲/۹	۸۰/۰۱	۶۴
۲	۳۰	۱۸۰	۱۵۰	۵/۳	۳۰	۱۸۰	۱۲/۱۱	۷۹/۵۱	۶۵

۲-۲-۱. آزمایش های سری الف بر روی نمونه اول در دمای محیط ابتدا ۱۵۰ گرم کنسانتره از نمونه اول در اسید سولفوریک ۹۶ گرم در لیتر در دمای محیط حل شد. افزودن اسید به محلول به طور مداوم و در طی سه ساعت (t₁) و همراه با همزدن صورت گرفت. پس از رسیدن pH به مقداری مساوی ۲، محلول به مدت ۳۰ دقیقه (t_M) در این حد از pH حفظ شد. در مرحله دوم، پالپ بدست آمده از مرحله قبل، با افزودن تدریجی محلول آب آهک غلیظ در مدت زمان ۳ ساعت، تا pH = ۵/۳ خنثی گردید. محلول به دست آمده بعد از ۵ دقیقه برای جداسازی کیک آن، فیلتر شد. این نوع آزمایش چندین بار تکرار شد که نتایج سه مرتبه آن در شکل ۱ (آزمایش های سری الف) نشان داده شده است.

۲-۲-۲. آزمایش های سری ب بر روی نمونه اول در دمای جوش آزمایش های سری ب بر روی کنسانتره نمونه اول مشابه آزمایش های سری الف انجام شدند، ولی با این تفاوت که آنها در طی یک مرحله و بدون زماندهی سی دقیقه ای، انجام و مخلوط کنسانتره به دمای نزدیک نقطه جوش، یعنی دمای ۹۵-۹۰ درجه سلسیوس رسانده شد. سپس برای کاهش pH، اسید سولفوریک و برای افزایش آن، آب آهک به مخلوط افزوده و همچنین دمای محلول در نزدیکی نقطه جوش آن حفظ شد. این نوع آزمایش نیز چندین بار تکرار شده و نتایج سه آزمایش آن در شکل ۱ (آزمایش های سری ب) نشان داده شده است.

جدول ۳. عوامل مؤثر بر راندمان استخراج، روی نمونه اول در دمای نقطه جوش

مرحله اول					مرحله دوم					
pH	دما (oC)	t1 (min)	دور همزن (rpm)	زمان توقف بین دو مرحله (min)	pH	دما (oC)	t2 (min)	سرعت فیلتراسیون (l/m2min)	راندمان (%)	شماره آزمایش
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۳۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۰	۸۰/۰۰	۱
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۲۵	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۱	۸۰/۹۸	۲
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۲۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۲	۸۲/۰۱	۳
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۱۵	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۳	۸۲/۹۸	۴
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۱۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۳	۸۴/۰۱	۵
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۵	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۴	۸۵/۰۹	۶
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۹۵	۸۶/۰۱	۷
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۳۵	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۸۱	۷۹/۰۸	۸
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۴۵	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۷۲	۷۸/۹۱	۹
۲	۱۰۵	۱۸۰	۲۰۰	۶۰	۵/۳	۱۰۵	۱۸۰	۱۲/۵۱	۷۷/۰۱	۱۰

۲-۲-۴. آزمایش‌های سری د بر روی نمونه دوم در دمای جوش

آزمایش‌های سری د بر روی کنستانت‌ترین نمونه دوم مشابه آزمایش‌های سری ج، ولی بدون زماندهی و توقف، انجام شدند. دمای محلول در طی انجام آزمایش حول نقطه جوش آن، یعنی دمای ۹۵-۹۰ درجه سلسیوس، حفظ گردید. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۲ (آزمایش‌های سری د) و نتایج کل آزمایش‌ها در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی اثر دور همزن

برای بررسی اثر دور همزن آزمایش‌هایی صورت گرفت. نتایج حاصل در جدول (۲) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دور همزن سرعت فیلتراسیون و میزان حلالیت تا حدودی افزایش یافته است.

۲-۲-۳. آزمایش‌های سری ج بر روی نمونه دوم در دمای محیط

ابتدا ۱۵۰ گرم از نمونه دوم در اسید سولفوریک حل شد. سپس بدون اینکه حرارتی به سیستم اعمال گردد، pH محلول با افزودن اسید ظرف مدت یک ساعت تا عدد ۳ پائین آورده شد. پس از یک توقف ۳۰ دقیقه ای بار دیگر pH محلول با افزودن اسید در طی مدت یک ساعت و سی دقیقه تا عدد ۱ کاهش داده شد. در مرحله دوم به پالپ بدست آمده از مرحله قبل، محلول آب آهک غلیظ افزوده شد. در این عملیات ابتدا pH طی مدت یک ساعت به ۳/۵ (سه و نیم) رسانده و ۳۰ دقیقه نیز به آن زماندهی شد. پس از آن، طی مدت یک ساعت و نیم با افزودن آب آهک، pH محلول به ۵/۳ (پنج و سه دهم) خنثی شد. محلول بدست آمده پس از حدود پنج دقیقه برای جداسازی کیک آن فیلتر شد. نتایج بعضی از آزمایش‌های انجام شده، در شکل ۲ (آزمایش‌های سری ج) نشان داده شده است.

جدول ۴. مقایسه نتایج حاصل از آزمایشات

سرعت فیلتراسیون (l/m2min)	نسبت وزنی کیک مرطوب به کنسانتره	رطوبت کیک (%)	راندمان لیچ (%)	سری آزمایش‌ها
۱۲/۹۰	۲/۳۵	۵۹/۳۱	۸۰	الف
۱۲/۹۵	۲/۱۰	۵۹/۴۰	۸۶	ب
۴/۴۲	۱/۰۷	۶۲/۵۰	۴۱	ج
۱۷/۴۴	۱/۶۵	۵۳/۸۰	۹۵	د

کاهش ضخامت فیلم تشکیل شده بر سطح فاز جامد، گردیده و در نتیجه نفوذ حلال را تسهیل کرده و سرعت حل شدن را افزایش داده است. ولی چون سرعت واکنش انحلال در اینجا کم بوده و واکنش شیمیایی کنترل کننده است، بنابراین عامل دوم اثر چندانی نداشته و

هم زدن مخلوط فاز جامد و مایع، دو اثر مهم در جریان حل کردن و سرعت آن دارد. هم زدن باعث معلق ماندن ذرات جامد در فاز مایع گردید و بدین ترتیب سطح تماس حلال با فاز جامد را افزایش داده و در نتیجه باعث افزایش سرعت حل شدن شده است. هم زدن باعث

کلوئیدهای به هم پیوسته، تشکیل سیلیکا بدهند. برای اینکه سیلیکای حاصل کمترین حالت ژل و بیشترین خاصیت فیلترپذیری را داشته باشد، باید درجه حرارت حول نقطه جوش باشد و دقت شود که کنترل دما نقش زیادی در انعقاد کلوئیدهای تشکیل شده دارد. راندمان لیچ در این کار به ۹۵ درصد رسید که در مقایسه با تحقیقات انجام شده بسیار عالی است.

برای بعضی از کارخانجات ایرانی که از کنسانتره های حاوی در صد بالای سیلیکا استفاده می کنند، پیشنهاد می گردد از روش مناسب تر ارائه شده در این تحقیق استفاده کنند. این روش زمان زیادی را به خود اختصاص می دهد و چنانچه برای حل آن راهکارهای جانبی اندیشه نشود، تغذیه خطوط تولید را با مشکل روبرو می کند. برای حل این مسئله و با توجه به نتایج به دست آمده باید:

الف- تعداد مخازن لیچ اسیدی افزایش یابد تا حجم تولید الکترولیت بالا رود.

ب- لیچینگ به گونه ای صورت گیرد که الکترولیت حاصل حاوی غلظت های بالا از روی باشند. این عمل با استفاده از اسید بازگشتی با غلظت بالای روی و استفاده از کلسین در خنثی سازی محلول لیچ میسر است.

ج- دما نقش بسزایی در افزایش راندمان لیچ شدن روی دارد. افزایش دما زمان لیچ شدن را کاهش نمی دهد، ولی سیستم را پایدار و از تشکیل ژل جلوگیری میکند. همچنین باید یادآوری کرد که تأمین انرژی لازم برای بالا بردن دما از طریق تزریق مستقیم بخار به درون محلول لیچ، روش مناسبی نیست، زیرا موجب رقیق شدن محلول لیچ می شود. بنا براین بهتر است که از ژاکت حرارتی استفاده شود.

تشکر و قدر دانی

این پروژه کاربردی به پیشنهاد اداره کل معادن استان سیستان و بلوچستان و پی گیری مستمر جناب آقای مهندس تعویذی مدیر کل اداره و همکاری بی شائبه همکاران دانشکده مهندسی شهید نیکبخت اجرا و مورد بهره برداری قرار گرفته است. از آنان صمیمانه تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- [1] Rodier, D.D., "An Overview of Silver and Trace Metal Recovery Strategies in the Zinc Industry", In: Lead-Zinc '90 (edited by T.S. Mackey & D. Prengaman), World symposia on Metallurgy and Environmental Control, TMS, Warrendale, 1990, pp. 57-85.
- [2] Fugleberg, S., "Finnish Expert Report on Best Available Techniques in Production of Zinc", Finnish environmental institute, 1999.
- [3] Davey, T.R.A., "Lead-Zinc '90: Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control (Edited by T. S. Mackay & R. D. Prengaman. Warrendale, PA)", TMS, Anaheim, California 1990, pp. 39- 54.

سرعت انحلال فقط در اثر افزایش سطح تماس یعنی معلق ماندن ذرات در فاز مایع بالا می رود. کاهش میزان روی در دوره های کم نشان می دهد اگر چه واکنش انحلال کنترل کننده است ولی تشکیل فیلم دور ذرات جامد می تواند باعث قطع یا کند شدن نفوذ حلال به داخل ذرات جامد شده و موجب کاهش راندمان استخراج روی گردد.

۲-۳. بررسی اثر دما و pH

در این آزمایش ها اثرات دو پارامتر اصلی دما و pH محلول بر راندمان و پایداری سیستم لیچینگ بررسی شد. در دو سری اول آزمایش ها، با افزودن اسید، pH تا عدد ۲ پائین آورده شد و بدین ترتیب از تشکیل ژل در محلول لیچ اسیدی جلوگیری به عمل آمد، و همچنین میزان بازیافت روی را، به علت عدم انحلال ترکیبات سیلیکاته، اندکی کاهش داد. با مقایسه آزمایش های سری ب و ج، مشاهده می شود که سرعت فیلتراسیون برای محلول سری ب بیشتر می باشد. این امر بیانگر اثر مثبت pH برابر دو است، که موجب جلوگیری از انحلال حدودی از ترکیبات سیلیکاته لیچ شده می شود.

در سری آزمایش های ج و د، همانند قبل، اثرات دو پارامتر دما و pH نهایی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه کنسانتره این سری آزمایش ها فریت روی بیشتری داشتند. pH تا عدد یک پائین آورده شد. آزمایش های سری ج، که در دمای محیط انجام گرفت، پایداری سیستم را کاهش داد و ژل تشکیل شد. هنگام تشکیل ژل به این دلیل که مقدار زیادی از محلول در درون لخته های ژل محبوس می شود، قسمت زیادی از روی موجود در محلول، همراه با کیک پشت فیلتر به هدر رفته و باعث افت راندمان لیچ می گردد. علت تشکیل ژل در این شرایط، عدم یکنواختی محلول در دماهای پائین تر و همچنین به وجود آمدن شرایط فوق اشباع است.

در دمای نزدیک به نقطه جوش، ژل تشکیل نشده و در نتیجه راندمان لیچ شدن افزایش می یابد، (سری آزمایش های د). این امر با مقایسه سرعت های فیلتراسیون مخلوط لیچ شده به وضوح قابل تشخیص است. ترکیبات فریت روی، تنها در دمای نزدیک به نقطه جوش و در pH یک، در محلول اسیدی حل می شوند.

باید به این نکته توجه داشت که چنانچه قرار باشد، pH تا نقطه نهایی یعنی عدد یک پائین آورده شود، لازم است تا سرعت کاهش pH، خصوصا در حوالی این عدد، بسیار اندک بوده و زمان ماند در این نقطه نیز تا جای ممکن کاهش یابد، تا از تشکیل ژل در محلول جلوگیری گردد.

۴. نتیجه گیری

لیچینگ کنسانتره های سیلیکاته بسیار مشکل و بر این اساس کنترل آن با اهمیت می باشد و نباید اجازه داد سیلیس به صورت ژل در آید. برای رسیدن به این هدف باید pH دما و زمان لیچینگ کنترل شوند. در ابتدا باید در pH = ۱ تمام سیلیکات را حل نمود و سپس در مرحله خنثی سازی، pH محلول را به عدد ۵/۳ رسانید تا

- [4] Monhemius, A.J., "Topics in Non-Ferrous Extractive Metallurgy (Edited by A. R. Burkin)", P. 104. Society of Chemical Industry, Oxford 1980.
- [5] Scott, J.D., Donyina, D.K.A., & Moulard, J.E., "Iron Control in Hydrometallurgy" (edited by J.E. Dutrizac & A. J. Monhemius), P. 657, Ellis Horwood, Chichester 1986.
- [6] Rodier, D.D., "Zinc Hydrometallurgical Liquid-Solid Separation Practice at CEZ Ltd.", Paper presented at the CTM, 11th Annual Hydrometallurgical Meeting, Niagara Falls, Canada, October 1981, pp. 18-21.
- [7] Crundwell, F.K., & Verbaan, B., "Kinetics and Mechanisms of the Non-Oxidative Dissolution of Sphalerite (Zinc Sulphide)", Hydrometallurgy 17. 369-384, 1987.
- [8] Crundwell, F.K., "Kinetics and Mechanism of the Oxidative Dissolution of a Zinc Sulphide Concentrate in Ferric Sulphate Solution", Hydrometallurgy 19: 1987, pp. 227-242.
- [9] Palencia Perez, I., & Dutrizac, J.E., "The Effect of the Iron Content of Sphalerite on its Rate of Dissolution in Ferric Sulphate and Ferric Chloride Media", Hydrometallurgy 26: 1991, pp. 211- 232.
- [10] Mathew, Ian G.; Elsner, D., "Hydrometallurgical Treatment of Siliceous Zinc Ores", U.S., 1972, US 3656941.
- [11] Mathew, Ian G., Elsner, D., "Treatment of Siliceous Zinc Ores", pat. specif. (Aust), 1970, 21, 1979, pp. AU 407500, 1210.
- [12] Mathew, Ian G., & Elsner, D., "Extraction of Metal From Zinc Ores Containing Silicon", Ger. Offen. 1969, 21, pp. DE 1912545, CAN 72:5361.
- [13] Deniz, Turan M., Altundogan, Soner, H., & Tümen, Fikret, "Recovery of Zinc and Lead From Zinc Plant Residue", Hydrometallurgy, Vol. 70, Issues 1-4, November 2004, P. 169-176.
- [14] Leclerc, N., Meux, E., & Lecuire, Jean-Marie, "Hydrometallurgical Extraction of Zinc From Zinc Ferrites", Hydrometallurgy, Vol.70, Issues 1-3, July 2003, pp. 175-183.
- [15] Karavasteva, M., "The Effect of Certain Surfactants on the Acid and Neutral Leaching of Zinc Calcine Obtained by Roasting of Sphalerite Concentrates", Hydrometallurgy, Vol. 62, Issue 3, December 2001, pp. 151-156.
- [16] Elgersma, F., Kamst, G.F., Witkamp, G.J., & Van Rosmalen, G.M., "Acidic Dissolution of Zinc Ferrite", Hydrometallurgy 29 (1-3), 1992, pp.173-89.
- [17] Rastas, J., Fugleberg, S., Bjoerkqvist, Lars-G., & Gisler, Raija-L., "Kinetik Der Ferritlaugung Und Jarositfaellung", Erzmetal 32(3), 1979, pp. 117-125.
- [18] Filipou, D., & Demopoulos, G.P., "Steady-State Modeling of Zinc-Ferrite Hot-Acid Leaching", Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 28 B, August 1997.