فروشويي شيميايي آلومينا از گل قرمز با بررسي اثر مجزا و تركيبي اسيدهاي آلي و معدني

يوسف قرباني*[۱] ، منوچهر اوليازاده[۲]، احمد رضا شاهوردي[۳] و آتنا پيرايه گر[۴]

[۱] دانش آموخته كارشناسي ارشد مهندسي فرآوري مواد معدني- پرديس دانشكده هاي فني- دانشگاه تهران

[۲] استاد دانشكده مهندسي معدن- پرديس دانشكده هاي فني- دانشگاه تهران

[۳] استاديار دانشكده داروسازي- دانشگاه تهران

[۴] دانشجوي كارشناسي مهندسي معدن- پرديس دانشكده هاي فني- دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۴/۹/۱۲، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۵/۷/۲۴، تاريخ تصويب ۸۵/۷/۲۹)

چكيده

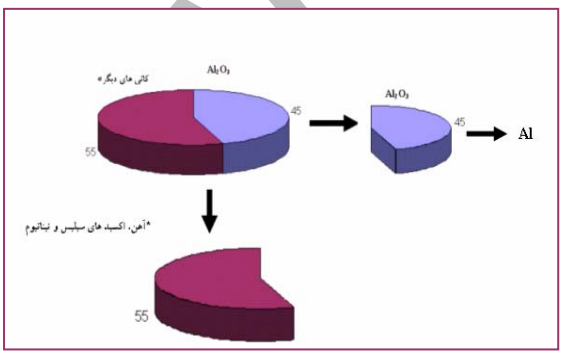
گل قرمز حجيم‌ترين پسماند فرآيند استحصال آلومينيوم از بوكسيت(فرايند باير) مي‌باشد. تركيب گل‌قرمز به نوع كانسنگ بوكسيتي و شرايط انجام فرآيند بستگي دارد و عموماً داراي مقادير قابل‌توجهي از عناصر و تركيب‌هاي باارزش مي‌باشد. در اين مقاله امكان استحصال آلومينيوم از گل‌قرمز كارخانه آلومينا جاجرم كه در حدود ۱۶ درصد آلومينا دارد، با اسيدهاي مختلف آلي(سيتريك، اگزاليك، گلوكونيك، ماليك، لاكتيك)، معدني(نيتريك و سولفوريك) و تركيب آنها تحقيق و بررسي شده است. در آزمايش هاي انجام گرفته اثر پيش تيمار حرارتي نمونه گل‌قرمز در فرايند فروشويي شيميايي تحقيق شد. ماكزيمم انحلال آلومينا در فروشويي با اسيدهاي آلي مربوط به اسيد سيتريك(۱۲/۵ g/l با بازيابي۷۸/۲ درصد) و در اسيدهاي معدني مربوط به اسيد سولفوريك(۱۴/۵ گرم در ليتر آلومينا با بازيابي۹۳/۷ درصد) بود. تركيب اسيدهاي سيتريك و اگزاليك به نسبت ۲:۱ كه pH آنها با استفاده از اسيد سولفوريك به ۱/۵ رسانده شده بود، مقدار ۱۶/۵ گرم در ليتر آلومينا با بازيابي۸۴/۶ را به فاز محلول انتقال داد. اسيد سولفوريك با وجود اينكه در مقايسه با اسيدهاي آلي مقادير زيادي از تركيب‌هاي غير از آلومينيوم نظير آهن و تيتانيوم را نيز به فاز محلول مي‌آورد ولي به دليل قابليت زياد در انحلال آلومينيوم و قيمت مناسب در مقايسه با اسيدهاي آلي، براي انجام عمليات استحصال آلومينيوم از گل قرمز در مقياس صنعتي توجيه‌پذير مي باشد.

واژه هاي كليدي: گل قرمز- فروشويي شيميايي - فرايند باير - آلومينا - اسيد هاي آلي - اسيد هاي معدني - پسماند

مقدمه

گل قرمز[۱] پسماند فرآيند باير، در توليد آلومينا است و از تأثير هيدروكسيد سديم بر بوكسيت حاصل مي‌شود. اين ماده قليايي است و pH آن بين ۱۰ تا ۱۲ متغير مي‌باشد. در نتيجه توليد يك تن آلومينا معمولاً يك يا دو تن گل قرمز خشك حاصل مي‌شود. مقدار گل قرمز توليدي بستگي به ميزان آلومينا‌ي موجود در تركيب بوكسيت و شرايط فرآيند كانه آرايي آن دارد(شكل۱)[۲،۱].

گل قرمز حاصل شده از فرآيند باير براي نگهداري به محلهاي روباز و بزرگي موسوم به درياچه‌هاي گل منتقل مي‌شود. در اين درياچه‌ها گل ته‌نشين شده و آب در سطح جمع مي‌شود. اين آب پس از تخليه، تصفيه و دوباره مصرف مي‌شود. درياچه‌هاي ذخيره گل معمولاً داراي مساحتي در حدود۵۰ تا ۱۰۰ هكتار هستند. هرچند حوضچه‌هاي به سطح۱۰ هكتار و ۱۳۰۰ هكتار نيز وجود دارند. عمق حوضچه‌ها در حدود يک تا ۱۶ متر و بطور متوسط حدود هفت مترمي باشد[۳].



شكل۱: ارتباط ميزان گل توليدي با تركيب اوليه بوكسيت[۱].

نگهداري و ذخيره گل قرمز به دليل خاصيت قليايي شديد آن و حجم وسيع توليد آن بسيار مشكل

* نويسنده مسئول : تلفن : ۰۹۱۲۵۰۰۴۵۷۶ ، فاكس : ۰۲۱-۸۸۰۰۸۸۳۸ ، Email: ygorbani@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

مي‌باشد. روشهاي مختلفي در دنيا براي ذخيره و نگهداري گل قرمز مورد استفاده قرار گرفته است. اما هيچ يك از آنها از ديدگاه زيست‌محيطي مطلوب نمي‌باشد. براي مثال در آلمان و فرانسه بسياري از كارخانه‌هاي آلومينيوم گل‌قرمز را مستقيماً به دريا مي‌ريزند. مطالعات نشان مي‌دهد كه ناحيه‌اي موسوم به ناحيه مرگ در اعماق اين درياها تشكيل مي‌شود، در نتيجه تنها برخي ارگانيسم ها در چنين شرايط مرگ‌آوري قادر به زندگي هستند[۴].

روش ديگر براي ذخيره گل قرمز، پمپاش آن به حوضچه‌هاي بزرگي است كه اصطلاحاً درياچه قرمز ناميده مي‌شوند. اين شيوه به طور معمول در كانادا، هند و ايران مورد استفاده قرار مي‌گيرد. براي كاهش خطرات زيست‌محيطي گل قرمز مطالعات زيادي براي استفاده از آن صورت گرفته است. از جمله بكارگيري آن در صنايع مختلف نظير جذب و دفع سولفيد هيدروژن H_2S از پسماندهاي صنعتي، به كارگيري آن در مصالح ساختماني مانند ساخت انواع آجرها صنايع سيمان، سراميك و بتن، جاده‌سازي، جاذب فسفات در پسابها، صنعت نفت، صنايع رنگ‌سازي بعنوان تعديل‌كننده pH و در ليچينگ طلا براي خنثي‌سازي پسابهاي اسيدي. در تمام اين موارد فقط يك بخش كوچكي از حجم وسيع گل‌قرمز توليد شده مصرف مي شود[۶،۵].

وضعيت توليد گل قرمز در ايران

طرح احداث كارخانه آلومينا از بوكسيت در نزديكي معدن بوكسيت جاجرم(كه بزرگترين معدن بوكسيت شناخته شده ايران مي باشد)، با ظرفيت سالانه ۲۸۰ هزار تن آلومينا پس از مطالعات اوليه توسط سازمان توسعه صنعتي ملل متحد در دستور كار وزارت صنايع و معادن قرار گرفت. طرح در سال ۱۳۸۱ به مرحله بهره برداري با بوكسيت وارداتي و در سال ۱۳۸۲ به مرحله بهره برداري با بوكسيت جاجرم رسيد. شكل(۲) نمايي از كارخانه آلومينا جاجرم را نشان مي دهد[۴].

فرآيند مورد استفاده در كارخانه آلومينا جاجرم فرآيند باير مي باشد. فرآيند باير شامل چهار مرحله زير مي باشد[۳]:

مرحله اول: آماده‌سازي سنگ بوكسيت كه شامل حمل بوكسيت، ذخيره‌سازي، سنگ شكني و آسيا‌يتر مي‌باشد.

مرحله دوم: در اين مرحله آلومينا توسط محلول سود حل شده و تركيب آلومينات سديم را تشكيل مي‌دهد.

شكل ۲: نمايي از كارخانه آلومينا جاجرم[۴].

درجه حرارت محلول در فشار ۶۰ بار تا ۲۷۵^{oC} بالا مي رود. در نتيجه فشار و حرارت بالا، آلومينا موجود در بوكسيت با سود واكنش مي دهد. سيليكات آلومينيوم عمدتاً به صورت تركيب هاي رسي قابل حل در اسيد، در اكثر سنگ‌هاي بوكسيت جهان به عنوان ناخالصي وجود دارد كه با سود وارد واكنش مي‌شود. لذا جهت جلوگيري از تحقق اين امر قبل از انحلال، عمليات سيليس‌زدايي انجام مي‌گيرد.

مرحله سوم: در اين مرحله جداسازي گل‌قرمز صورت مي‌گيرد. گل قرمز باقيمانده بوكسيت است كه در سود حل نمي‌شود و باطله كارخانه محسوب مي‌گردد. گل قرمز از محلول جدا شده و پس از شستشو و فيلتراسيون به سد باطله منتقل مي‌گردد.

مرحله چهارم: در اين مرحله ترسيب هيدرات آلومينيوم انجام مي‌گيرد. محلول آلومينات سديم جدا شده از گل قرمز پس از خشك شدن و افزودن هيدرات تازه تشكيل شده به عنوان جوانه، از مخزن ترسيب مي‌گذرد. هيدرات درشت به عنوان محصول جدا مي‌شود و هيدرات ريز به عنوان جوانه به مخزن باز مي‌گردد.

مرحله پنجم: اين مرحله، مرحله تكليس است. هيدرات شسته شده پس از فيلتراسيون وارد كوره تكليس مي‌گردد تا آب مولكولي از آن گرفته شود و به آلومينا‌ي متالورژيكي تبديل گردد.

در ايران نيز گل قرمز توليدي در آلومينا‌ي جاجرم به سدهاي باطله انتقال يافته و در آنجا ذخيره مي‌شود. ميزان توليد گل قرمز در اين مراكز فرآوري سالانه چيزي

Archive of SID

www.SID.ir

در حدود پانصد هزار تن برآورد مي‌شود كه ميزان قابل توجهي مي باشد. سد باطله كارخانه توليد آلوميناي جاجرم از نوع سدهاي حلقه‌اي بوده و در يك منطقه كاملا مسطح احداث گرديده و شامل چهار باند به شكل مستطيل مي‌باشد. عمليات زيرسازي سد با خاك برداري و كوبيدن كف آن انجام گرفته است. اين سد در حدود سه كيلومتري شرق كارخانه واقع شده است. تنها باطله ورودي به اين سد، گل قرمز است كه پس از فيلتراسيون و رقيق سازي، به صورت پالپي با ٥٠ درصد جامد از طريق لوله وارد سد باطله مي‌شود[٥،٤]. مشخصات سد باطله و گل قرمز ورودي به آن در جدول(١) ارائه شده است[٤].

جدول ١: مشخصات سد باطله و گل قرمز ورودي به داخل آن[٤].

فاصله سد از كارخانه	٣Km
نوع سد	حلقه‌اي
تعداد باندهاي سد	٤
دبي پالپ ورودي به سد	١٥٧-١٥٨/٧ T/h
دبي جامد ورودي به سد	٧٨/٥-٧٩ T/h
دانه‌بندي مواد جامد	d_{80}<٩٠μm
درصد جامد پالپ	٤٨-٥٠
pH پالپ	قليايي
دماي پالپ ورودي با سد باطله	٦٠-٧٠^{oC}
نحوه انتقال باطله به سد	با فشار پمپ از طريق لوله
درصد Al_2O_3	١٦-١٨%
درصد SiO_2	١٢-١٣%

مواد و روش تحقيق

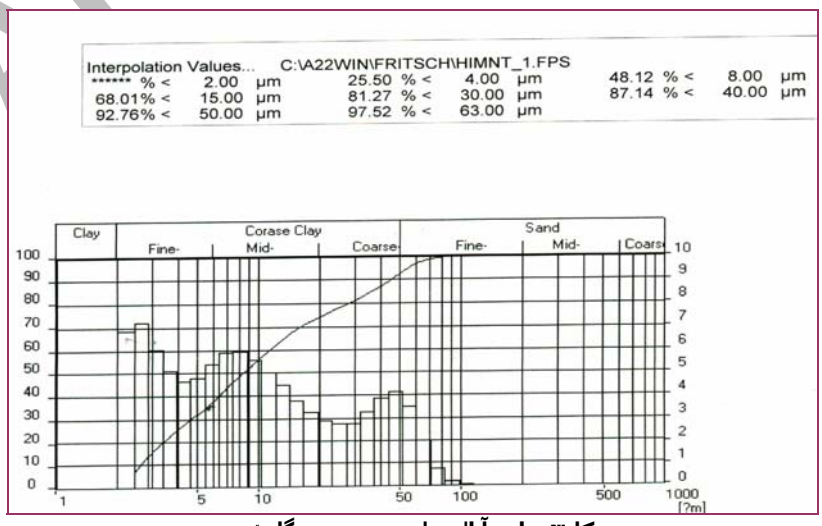
نمونه معرفي ازگل‌قرمز از كارخانه آلومينا جاجرم از بخش فيلتراسيون گرفته شد. گل‌قرمز پس از خشك شدن در كوره و تقسيم‌بندي و همگن‌سازي جهت انجام مطالعات كاني‌شناختي و تركيب شيميايي آماده شد. تا پس از مطالعات اوليه و تعيين فازهاي كاني‌هاي موجود در تركيب آن اسيدهاي با غلظت مناسب انتخاب شوند. براي انجام عمليات فروشويي[٢] از اسيدهاي آلي شامل سيتريك، اگزاليك، گلوكونيك، ماليك، لاكتيك و اسيدهاي معدني شامل سولفوريك و نيتريك استفاده شد.

آناليز شيميايي و مطالعات كاني‌شناختي گل قرمز

به منظور آگاهي كيفي و كمي از تركيب گل قرمز، بخصوص عناصر موثر در فرآيند فروشويي، نمونه‌هايي بصورت معرف از نمونه اوليه با آزمايش‌هاي XRF [٣]، شيمي تر و XRD [٤] مطالعه شد.

تجزيه ابعادي گل قرمز

با توجه به اينكه گل قرمزداراي تركيب بسيار يكنواخت و ريزدانه اي مي‌باشد، لذا به منظور آگاهي از توزيع دانه‌بندي گل قرمز، تجزيه ابعادي آن با استفاده از دستگاه آناليز ابعادي[٥] انجام پذيرفت. براي اين منظور نمونه‌اي براي تجزيه ابعادي به كمك اين دستگاه آزمايش شد. مطابق تجزيه ابعادي انجام شده، تقريباً ٨٠ درصد ذرات گل‌قرمز داراي ابعادي كوچكتر از ٣٠ ميكرون مي‌باشد. نتايج تجزيه ابعادي همراه با نمودار مربوط در شكل(٣) ارايه شده است.



شكل٣: نتايج آناليز دانه بندي نمونه گل قرمز.

Archive of SID
www.SID.ir

فروشويي شيميايي

در اين تحقيق براي انحلال آلوميناي موجود در تركيب گل قرمز فروشويي شيميايي صورت گرفت. فروشويي، فرآينده استخراج يک جزء محلول در جامد با استفاده از يک حلال مي باشد. در اين رابطه يكي از دو هدف ذيل قابل دستيابي خواهد بود[۸]:

الف- تجزيه كانه، كنسانتره يا محصول متالورژيكي براي محلول كردن فلز موجود در آن،

ب- فروشويي تركيب هايي(معمولا كانيهاي باطله) از يک كانه يا كنسانتره كه به آساني قابل حل باشند، جهت توليد كنسانتره با غلظت زياد.

براي بررسي محلول‌سازي شيميايي و ارزيابي اسيدهاي مختلف آلي و معدني، همچنين تأثير اثر تركيبي اسيدهاي آلي و معدني، تحت شرايط مختلف pH، دما، زمان، غلظت، آزمايش‌هايي با اسيدهاي آلي(سيتريك، اگزاليك، ماليك، گلوكونيك، لاكتيك) و اسيدهاي معدني(نيتريك، سولفوريك، كلريدريك) انجام شد. به منظور نيل به اين هدف، آزمايش هاي فروشويي شيميايي كوچک مقياس در ارلن مايرهاي ۲۵۰ سي سي با ۲۵ گرم از ماده(گل قرمز) در داخل دستگاه شيكر با دور ۱۵۰ rpm انجام شد. ابتدا اسيدهاي سيتريك، اگزاليك، ماليك، گلوكونيك، لاكتيک، سولفوريك، نيتريك و كلريدريك با نرماليته هاي به ترتيب ۳، ۱/۵، ۳، ۳/۲۱، ۳، ۱۰، ۲/۵ و۲ تهيه شدند. در فروشويي شيميايي گل قرمز داخل دستگاه انكوباتور شيكر، ابتدا يك سري آزمايش هايي جهت بررسي تغييرات pH در طول فرايند انجام شد تا ضمن بدست آوردن حجم اسيد مورد نياز جهت بدست آوردن pH مورد نظر، نوسانات آن نيز در طول زمان بدست آيد. با توجه به نتايج حاصل شده pH اوليه تغيير چنداني نداشت. در جدول(۲) خلاصه‌اي از شرايط عمليات فروشويي شيميايي نمونه گل قرمز ارائه شده است.

پيش تيمار حرارتي

در مورد فروشويي آلومينيوم از رس ها تحقيقات نشان مي دهد، چنانچه رس قبل از در تماس قرار گرفتن با محلول فروشويي، به مدت دو ساعت در۶۵۰ درجه سانتيگراد حرارت داده شود، خاصيت حل شدن آن فلز به شدت افزايش مي يابد. حرارت دادن قبلي رسها باعث مي شود كه آهن موجود در كاني كمتر بصورت محلول در آيد[۸]. همچنين به دليل اينكه كاني هاي رسي در دماهاي مختلف تغيير ساختار داده و به انواع ديگر از كاني هاي رسي تبديل مي شوند و رفتار متفاوتي در عمليات فروشويي دارند، لذا در اين آزمايش ها تأثير پيش حرارت دادن نمونه ها در عمليات فروشويي شيميايي مورد بررسي قرارگرفت. در جدول(۳) تأثيرحرارت هاي مختلف بر كاهش وزن گل قرمز ارائه شده است. با توجه به آزمايش هاي انجام گرفته، حرارت جدا از كاهش وزن، در رنگ نمونه نيز تغييراتي را ايجاد مي كند و رنگ آن از قهوه اي تيره به قهوه اي روشن تغيير پيدا مي كند.

تركيب اسيدهاي آلي و معدني

به منظور بررسي اثر تركيب اسيدهاي آلي و معدني، تركيب اسيد سيتريک با اسيد هاي اگزاليک، ماليک، گلوكونيک، لاكتيک و نيتريک به نسبتهاي(۱:۲، ۲:۱، ۱:۳، ۳:۱) مورد مطالعه و آزمايش قرار گرفت. براي اين منظور ۱۶ آزمايش فروشويي شيميايي كوچک مقياس در ارلن مايرهاي ۲۵۰ سي سي با ۲۵ گرم از ماده(گل قرمز) و در داخل دستگاه شيكر با دور ۱۵۰rpm انجام گرفت.

جدول۲: خلاصه اي از شرايط عمليات فروشويي شيميايي.

نوع راكتور	جرم ماده (g)	حجم عملياتي (CC)	ميزان اختلاط (rpm)	نوع اسيد	نسبت تركيب اسيد ها	درجه حرارت (oC)	pH	زمان(ساعت)	فشار (atm)
ارلن ماير	۲۵	۲۵۰	۱۵۰	سيتريك، اگزاليك، ماليك، گلوكونيك، لاكتيک، سولفوريك، نيتريك و كلريدريك	(۱:۲، ۲:۱، ۱:۳، ۳:۱)	(۲۸، ۳۵، ۴۲، ۵۰)	۱، ۲/۵، ۷/۴،۵/۵	۳، ۶، ۹، ۱۲	۱

Archive of SID

www.SID.ir

تمام آزمايش‌هاي اثر تركيبي اسيدها با توجه به آزمايش هاي فروشويي با اسيد هاي آلي و معدني بطور جداگانه و بررسي تأثير پارامترهاي مختلف، در دماي^{oC}٢٨ و در$pH=١/٥$ صورت گرفت. در اين آزمايش ها براي تنظيم pH از اسيد سولفوريک استفاده شد.

جدول ٣: تأثير درجه حرارت ها ي مختلف بر كاهش وزن گل قرمز.

دما(درجه سانتيگراد)	كاهش وزن(%)
٣٠٠	٣/٥١
٥٠٠	٥/٠٣
٦٠٠	٥/٧٣
٧٠٠	٦/٠٨
٨٠٠	٦/٣٢
٩٠٠	٦/٧٨
١٠٠٠	٧/٠٢

بحث و نتايج

عوامل موثر در عمليات فروشويي شيميايي گل قرمز

تأثير تركيب گل قرمز

در جداول(۴) و (۵) نتيجه آناليزXRF و تيتراسيون ارائه شده است. لازم به ذكر است تفاوت در نتايج آناليزها مربوط به نوع روش و دقت انداره گيري دارد. با توجه به نتايج آناليز ها، مقادير قابل توجهي از تركيب هاي آلومينيوم، تيتانيوم، آهن و سيليس در نمونه گل قرمز وجود دارد. كاتوئيت[۶] $(Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8)$ با ٣٨ درصد، هماتيت[۷] (Fe_2O_3) با ٢٢ درصد، آلومينوسيليكات سديم[۸] $(Na_2Al_2Si_xO_z2H_2O)$ با ٣٠ درصد و آناتاز[۹] (TiO_2) با ٨ درصد بيشترين درصد كاني هاي موجود درگل قرمز را تشكيل مي دهند.

جدول ۴ : نتايج آناليز XRF براي نمونه گل قرمز (بر حسب در صد).

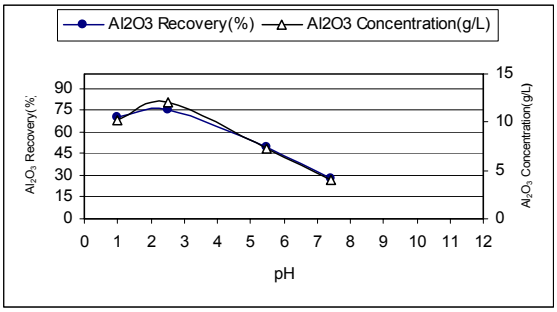
نمونه	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O
١	١٩/١٨	١۴/۶١	٣٢/٨	٩/٩۶	١٧/١	۶/٣٧

جدول۵: نتايج آناليز تيتراسيون براي نمونه گل قرمز (بر حسب درصد).

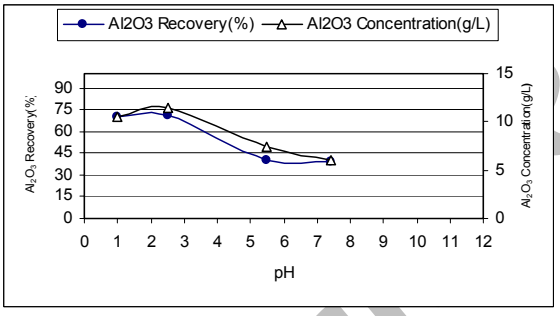
نمونه	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O
١	٢٢/٤٣	١۶/٠٢	٣٢/٠٥	٩/١	١٠/٥٥	٩/٨۴

تأثيرpH

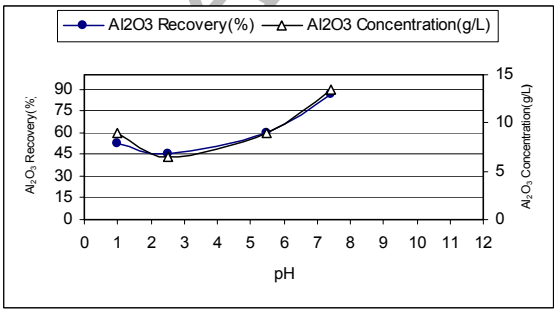
مطالعات تأثير pH محيط فروشويي شيميـــايي با اسيدهاي آلي(سيتريك، گلوكونيك، ماليك، اگزاليك، لاكتيك) و معدني(سولفوريك، نيتريك) در محدود pH ١، ٢/٥، ٤/٥، ٧/٥ انجام شد. مطابق با نتايج حاصل شده، در فروشويي با اسيدهاي آلي انحلال آلومينيوم از $pH=٧$ شروع مي‌شود ولي در مورد اسيدهاي معدني شروع انحلال در$pH=٣$ يا پائين‌تر اتفاق مي‌افتد(شكل هاي۴ تا٨).



شكل ۴ : تاثير pH بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيدگلوكونيك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.

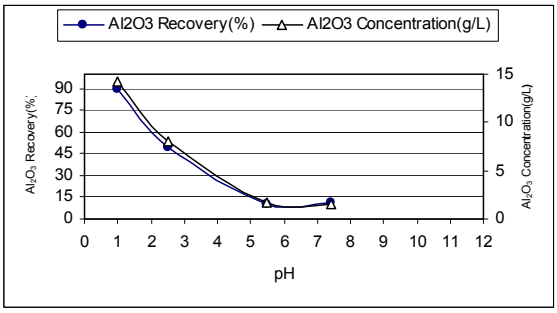


شكل ۵ : تاثير pH بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد ماليك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.

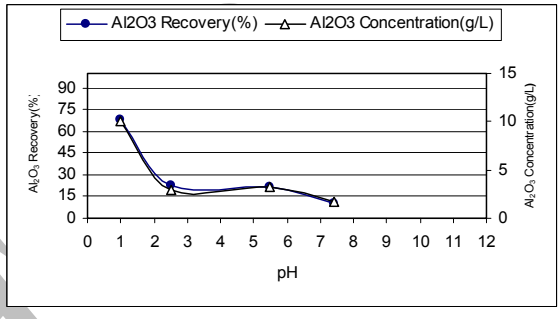


شكل ۶ : تاثير pH بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد لاكتيك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.

Archive of SID
www.SID.ir

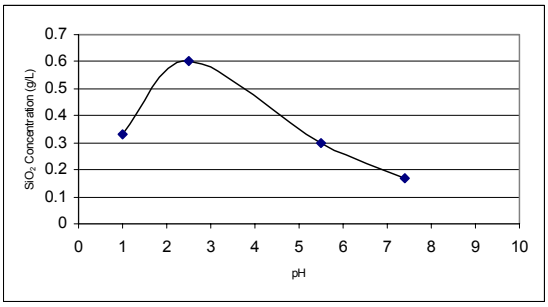


شكل ۷ : تاثير pH بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد سولفوريك در داماي ^{oC} ۳۵ و زمان ۶ ساعت.

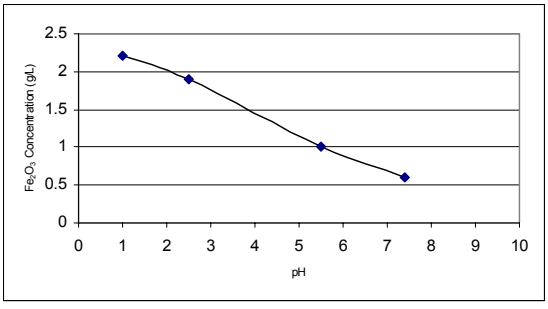


شكل ۸ : تاثير pH بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد نيتريك در داماي ^{oC} ۳۵ و زمان ۶ ساعت.

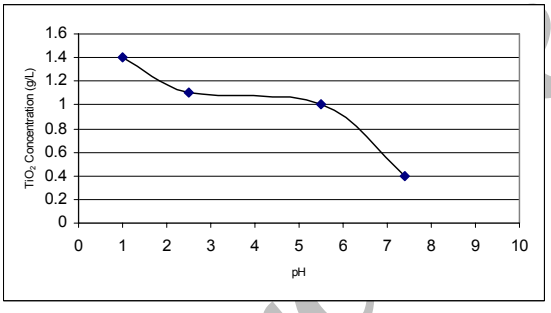
كاهش انحلال آلومينا در pHهاي پائين‌تر از سه در مورد اسيدهاي آلي به خاطرتغيير شرايط در تشكيل تركيب‌هاي پيچيده[۱۰] مي‌باشد، زيرا در pHهاي پائين، تشكيل كمپلكس‌ها بسيار ضعيف مي‌باشد و عملاً اسيدهاي آلي بصورت خيلي ضعيف يون H^+ از دست مي‌دهند. بديهي است بازيابي آلومينا هم رفتاري شبيه به تغييرات غلظت آن را نشان مي‌دهد. افزايش pH، غلظت تركيب TiO_2، SiO_2، Fe_2O_3، را در محلول فروشويي در اغلب اسيدهاي آلي و معدني مورد آزمايش كاهش داد(غير از اسيد لاكتيك). علت رفتار متفاوت اسيد لاكتيک، به دليل عدم وجود تحقيق در زمينه استفاده از آن در فرآيند فروشويي، به طور قطعي قابل تشخيص نبود ولي به احتمال زياد مربوط به ساختار مولكولي آن، توانايي در تشكيل كمپلكس بصورت تابعي از pH و تأثير ماده مورد آزمايش(گل قرمز) در عمليات فروشويي مي باشد. در شكل هاي (۹) تا (۱۶) تغييرات غلظت TiO_2، SiO_2، Fe_2O_3، براي اسيدهاي اگزاليک، لاكتيک و سولفوريک ارايه شده است.



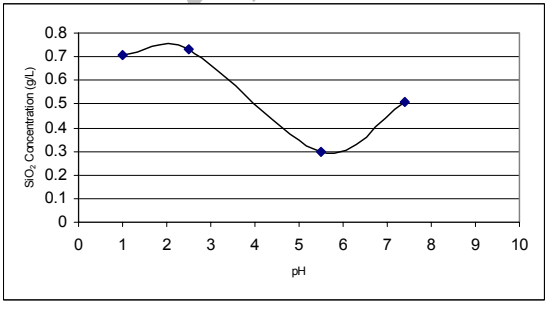
شكل ۹ : تاثير pH بر غلظت SiO_2 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد اگزاليك در داماي ^{oC} ۳۵ و زمان ۶ ساعت.



شكل ۱۰ : تاثير pH بر غلظت Fe_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد اگزاليك در داماي ^{oC} ۳۵ و زمان ۶ ساعت.

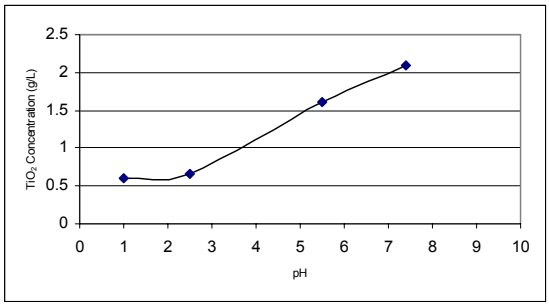


شكل ۱۱ : تاثير pH بر غلظت TiO_2 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد اگزاليك در داماي ^{oC} ۳۵ و زمان ۶ ساعت.

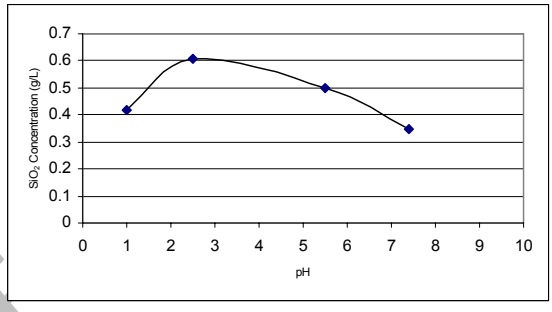


شكل ۱۲ : تاثير pH بر غلظت SiO_2 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد لاكتيك در داماي ^{oC} ۳۵ و زمان ۶ ساعت.

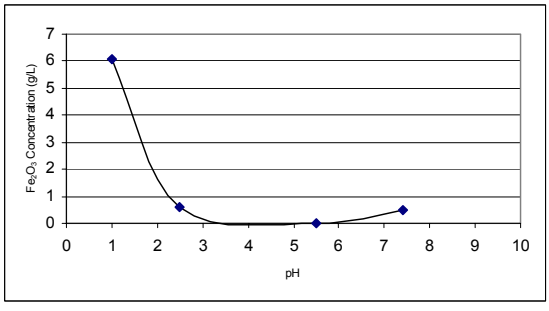
Archive of SID
www.SID.ir



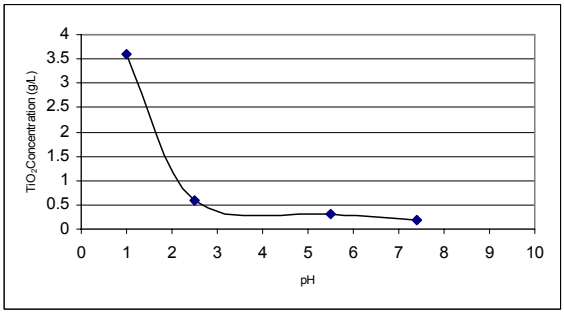
شكل ١٣ : تاثير pH بر غلظت SiO_2 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد سولفوريك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.



شكل ١۴ : تاثير pH بر غلظت Fe_2O_3 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد سولفوريك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.

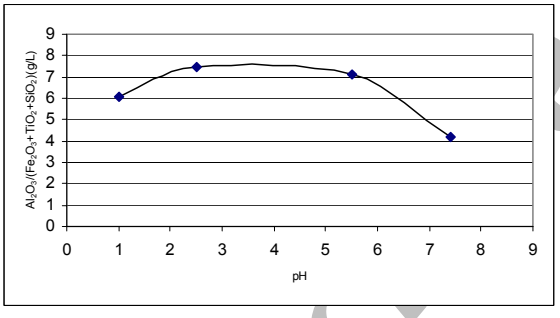


شكل ١۵ : تاثير pH بر غلظت TiO_2 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد سولفوريك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.



شكل ١۶ : تاثير pH بر غلظت TiO_2 در محيط فروشوئي شيميايي با اسيد سولفوريك در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.

ميزان انحلال اين تركيب‌ها در فروشويي شيميايي آلومينا با اسيدهاي آلي به طور چشمگيري در تمام محدوده pHها پائين بوده و اين اسيدها بخصوص اسيد اگزاليك يك انحلال تقريباً انتخابي براي آلومينا داشتند. نسبت $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3 + SiO_2 + SiO_2}$ يك فاكتور مهم در انحلال آلومينا از تركيب گل‌قرمز مي‌باشد. عمليات فروشويي زماني مفيد خواهد بود كه اين نسبت بالا باشد. يعني در فروشويي غلظت آلومينا بالا و ميزان ناخالصي‌هاي ديگر(TiO_2، SiO_2، Fe_2O_3)، كم باشند. با توجه به نتايج حاصل شده در اسيدهاي آلي بالاترين ميزان اين نسبت در pH= ٢/۵ بدست آمد(شكل١٧). اين امر به دليل كاهش انحلال آلومينا و افزايش انحلال ساير تركيب‌ها درpHهاي پايين‌تر از٢/۵ بود. لازم به ذكر است بر خلاف ساير اسيد هاي آلي، اسيد لاكتيك در pHهاي نزديك هفت بالاترين بازيابي را نشان مي داد. در اسيدهاي معدني به خاطر انحلال بالاي ناخالصي ها و انحلال كم و نامنظم آلومينا، ترتيب خاصي در اين نسبت بصورت تابعي از pH مشاهده نشد.



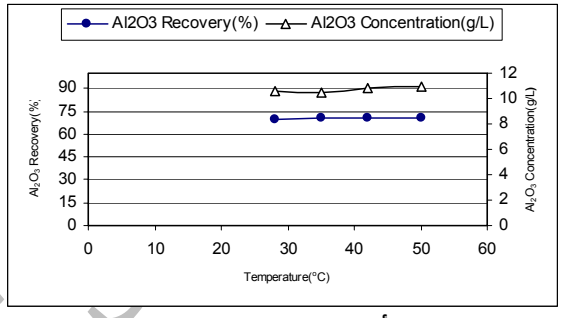
شكل ١٧: تاثير pH بر نسبت $Al_2O_3/(SiO_2+ Fe_2O_3+TiO_2)$ در محيط فروشويي شيميايي با اسيد سيتريک در داماي ^{oC} ٣٥ و زمان ۶ ساعت.

تأثير حرارت

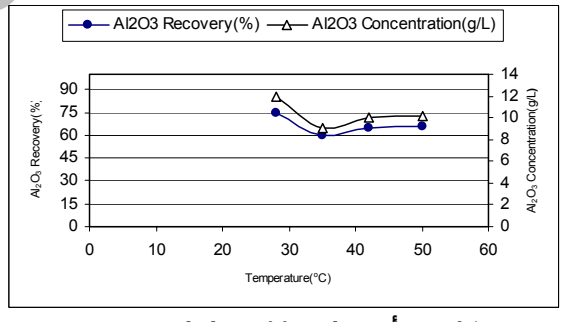
مطالعات تأثير حرارت محيط فروشويي شيميايي با اسيدهاي آلي و معدني در داماهاي(٢٨، ٣٥، ٤٢، ۵٠) درجه سانتيگراد انجام شد. مطابق با نتايج بدست آمده، در فروشويي با اسيدهاي آلي، تغيير دما تأثير چنداني در غلظت و بازيابي آلومينا نداشته و تقريباً بي‌اثر بود. اين امر در مورد اسيدهاي معدني با افزايش نسبي غلظت و بازيابي در تغيير دما از ٢٨ تا ٣٥ مشاهده شد. ولي در محدوده‌هاي ٣٥ تا ۵٠ در فروشويي شيميايي با اسيدها، فرآيند انحلال به حالت تقريباً ثابت ادامه يافت. در بررسي

Archive of SID
www.SID.ir

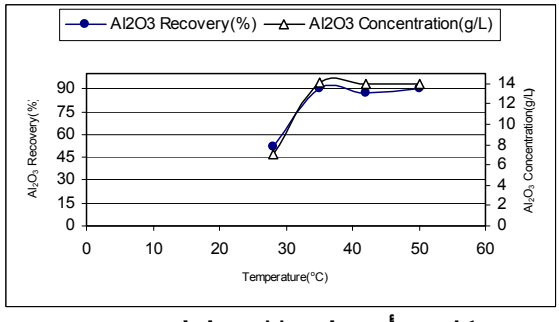
تأثير دما بر انحلال تركيب‌هاي غير از آلومينا، رفتار سيليس مشابه آلومينا بود ولي تركيب‌هاي TiO_2 و Fe_2O_3 با افزايش دما بيشتر حل شدند. در مورد اسيدهاي معدني ترتيب منظمي در انحلال تركيب‌هاي غير از آلومينا با تغيير دما مشاهده نشد. در شكل هاي (۱۸) تا (۲۱) تغييرات غلظت و بازيابي آلومينا در حرارت هاي مختلف براي اسيد هاي سيتريک، اگزاليک، نيتريک و سولفوريک ارايه شده است.



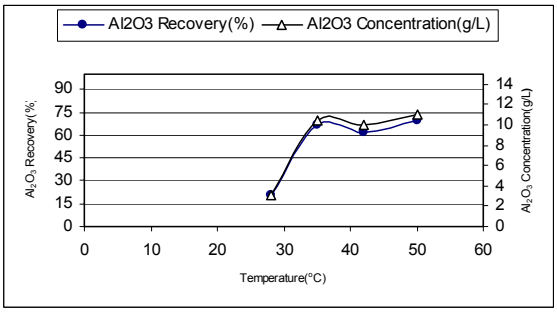
شكل۱۸: تأثير دما بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشويي شيميايي با اسيد سيتريک در pH=2/5 و زمان ۶ ساعت.



شكل۱۹: تأثير دما بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشويي شيميايي با اسيد اگزاليك در pH=2/5 و زمان ۶ ساعت.



شكل۲۰: تأثير دما بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشويي شيميايي با اسيد سولفوريك در pH=2/5 و زمان ۶ ساعت.



شكل۲۱: تأثير دما بر غلظت و بازيابي Al_2O_3 در محيط فروشويي شيميايي با اسيد نيتريك در pH=2/5 و زمان ۶ ساعت.

تأثير زمان

مطالعات تأثير زمان در فروشويي شيميايي با اسيدهاي آلي و معدني در زمان‌هاي ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۲۴ ساعت انجام شد. مطابق با نتايج، در فروشويي شيميايي با اسيدهاي آلي، انحلال آلومينا بصورت سريع صورت مي‌گيرد. بيشتر انحلال آن بين ٦ و۱۲ ساعت بعد از زمان شروع عمليات فروشويي اتفاق مي‌افتد و بعد از ۱۲ ساعت تقريباً يك حالت ثابت در انحلال قابل‌مشاهده است.

اين در حالتي است كه انحلال فلزات Ti و Fe به كندي صورت مي‌گيرد. با افزايش زمان فروشويي، انحلال اين فلزات نيز افزايش مي‌يابد. بنابراين زمان فروشويي پائين براي خالص بودن محلول فروشويي (انحلال خالص آلومينيوم) مناسب مي‌باشد. تركيب Si از نظر سينتيكي شبيه Al مي‌باشد. بنابراين كنترل ميزان غلظت آن با زمان عمليات فروشويي مقدور نمي‌باشد.

در تأثير زمان بر تركيب‌هاي محلول در فروشويي شيميايي با اسيدهاي معدني موارد فوق تقريباً قابل‌مشاهده مي باشد. يكي از موارد قابل‌توجه در فرآيند فروشويي شيميايي با اسيدهاي آلي محدوديت در انحلال آلومينا بود. در ابتدا تصور مي‌شد تشكيل كمپلكس سولفات‌هيدروكسي آلومينيوم($Al(SO_4)OH$) پس از يک مدت زمان از شروع فرآيند فروشويي انحلال آلومينا را محدود مي‌كند.

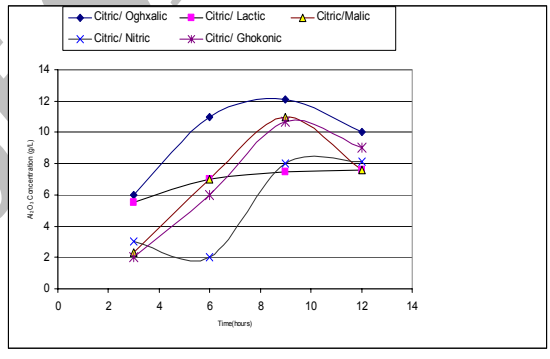
براي جلوگيري از تشكيل اين كمپلكس جاي اسيد سولفوريك با اسيد كلريدريك(HCl) عوض شد و آزمايش‌ها تكرار گرديد، ولي هيچ افزايشي در ميزان انحلال آلومينا مشاهده نشد. اين امر مي‌تواند ناشي از تشكيل فاز جامد ديگري باشد كه انحلال آلومينا را محدود مي‌كند. يعني با افزايش غلظت يونهاي آلومينيوم و

Archive of SID
www.SID.ir

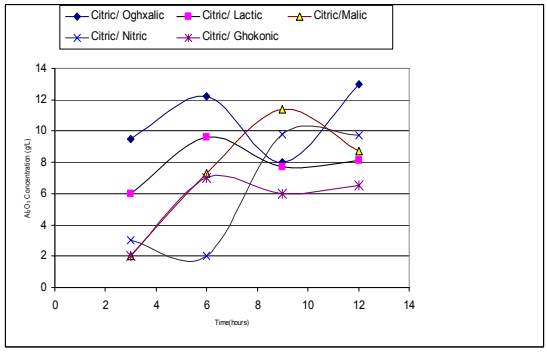
سيليس در محيط فاز آلومينوسيليكات تشكيل شده و انحلال آلومينيوم را محدود و حتي كاهش مي دهد.

تأثير تركيب اسيدها

به منظور بررسي تأثير تركيب اسيدها در عمليات فروشويي شيميايي، اسيد سيتريك با اسيدهاي(اگزاليك، ماليك، گلوكونيك، نيتريك و لاكتيك) به نسبت‌هاي(۲:۱، ۱:۲، ۳:۱، ۱:۳) تركيب شده و مورد آزمايش قرار گرفت. در اين آزمايش‌هايي كه همگي در دماي محيط(۳۲-۲۸) انجام گرفت، pH محيط با استفاده از اسيد سولفوريك تعديل شد و pH انجام تمام آزمايش‌ها ۰/۱ ± ۱/۵ در نظر گرفته شد. نتايج تركيب اسيدها بر غلظت آلومينا در نمودار هاي مربوط به شكل هاي (۲۲) تا (۲۵) ارايه شده است.



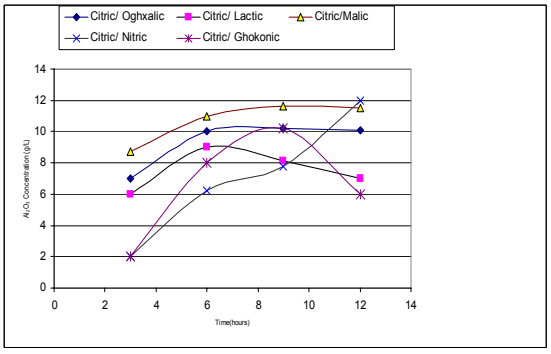
شكل۲۲: تغييرات غلظت Al_2O_3 محيط در فروشويي شيميايي با نسبت ۱/۲ اسيد سيتريک با اسيدهاي ديگر.



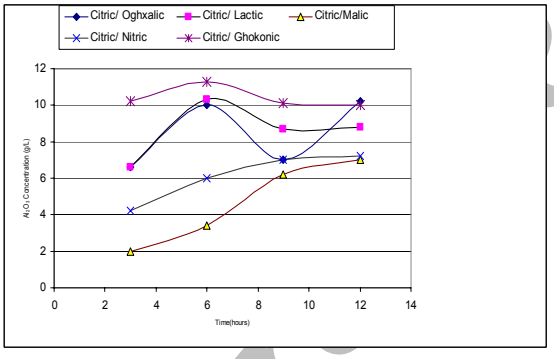
شكل۲۳: تغييرات غلظت Al_2O_3 محيط در فروشويي شيميايي با نسبت ۲/۱ اسيد سيتريک با اسيدهاي ديگر.

مطابق نتايج، تركيب۲:۱ اسيد سيتريك و اگزاليك كه بوسيله اسيد سولفوريك به pH=۱/۵±۰/۱ رسانده شده بود، بهترين انحلال آلومينا را نشان مي‌دهد(۱۳/۵۳g/l).

در تركيب اسيدهاي آلي و معدني، دو عمل شلاته شدن بوسيله اسيدهاي آلي و تأثير يون H^+ اسيدهاي معدني، مي تواند عامل انحلال بيشتر آلومينيوم باشد. تركيب‌هاي غير از آلومينا در تمام نسبت‌هاي تركيبي تقريباً روند رو به افزايش را نشان مي دادند. تغييرات نسبت (TiO_2، SiO_2، Al_2O_3)/(Fe_2O_3 به دليل پائين بودن مقادير تركيب‌هاي غير از آلومينا(اغلب زير ۱g/l) و خطاي بالاي آناليز در اين محدوده، قابل‌استناد و بحث نبود.



شكل۲۴: تغييرات غلظت Al_2O_3 محيط در فروشويي شيميايي با نسبت ۱/۳ اسيد سيتريک بااسيدهاي ديگر.



شكل۲۵: تغييرات غلظت Al_2O_3 محيط در فروشويي شيميايي با نسبت ۳/۱ اسيد سيتريک با اسيدهاي ديگر.

تأثيرپيش‌تيمار حرارتي

براي بررسي تأثير پيش‌تيمار حرارتي در غلظت و بازيابي آلومينا و انحلال ساير تركيب‌ها در فروشويي شيميايي با اسيدهاي آلي و معدني و تركيب آنها، نمونه گل قرمز به مدت ۲ ساعت در دماي $^{\circ}C$ ۶۵۰ حرارت داده شده و سپس تحت‌عمليات فروشويي شيميايي قرار گرفت. مطابق نتايج (جداول۶ تا ۸)، پيش‌تيمار حرارتي مقادير ناخالصي ها را در اغلب موارد كاهش داده و در عمليات فروشويي باعث انحلال بيشتر آلومينا مي‌شود.

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۶: تأثير پيش تيمار حرارتي در عيار نمونه اصلي گل قرمز(بر حسب درصد).

Na_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	ترکیب شیمیایی / شرایط فیزیک نمونه گل قرمز
۸/٤٦	۱۵/۱۹	۸/۹٤	۲۹/۲۳	۱۳/۳	۱۷/۲۲	بدون تیمار حرارتی
۵/۵٦	۱٤/۹۷	۸/۷٤	۲۸/۷۸	۱۲/۸۲	۱٦/۸۳	با تیمار حرارتی

جدول ۷: تأثير پيش تيمار حرارتي در عمليات فروشويي شيميايي (بر حسب درصد).

ترکیب شیمیایی / نوع اسید	Al_2O_3		SiO_2		Fe_2O_3		TiO_2	
	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی
سیتریک	۷/۷۱۲	۱۲/۹۵۲	۰/۷۰۵	۰/۱۳۳	۰/۵۹۸	۱/۵۸۹	۱/۰۵۳	۱/٤۰۲
اگزالیک	۹/۰٦۹	۸/۷۷۵	۰/۱۰۵	۰/۳٦۵	۲/۲۳٦	۱/٤۹٦	۱/٤۳۱	۱/۰۲
مالیک	۱۰/۸۹۱	۱۱/۹۵	۰/۰۷۳	۰/٦۵۵	۰/۷۲۳	۱/۲۳۸	۱/۷۳۳	۱/۲۵۲
گلوکونیک	۱/۸۸۷	–	۱/۰۸۵	–	۰/۵۸۹	–	۰/٤۲۵	–
لاکتیک	۸/۸۵	۳/٤	۰/۷۲۰	۰/٦۵۰	۰/۱۵۸	۰/٦۰۰	۰/٦٤۰	۰/٤۲۰
سولفوریک	۱۱/٤۳۳	۱۲/۷٦٦	۰/٤۲۵	۰/۳۹۵	٦/۱٦۳	۵/٦۹٦	۳/۷٦۷	٤/۲۷۸
نیتریک	-	۱۱/۱۲٤	-	۰/٤۵۵	-	۰/۵۹۸	-	۰/۷۸۷

جدول ۸: تأثير پيش تيمار حرارتي در فروشويي شيميايي با تركيب اسيدهاي آلي و معدني(بر حسب درصد).

ترکیب شیمیایی / اثر ترکیب اسیدها	Al_2O_3		SiO_2		Fe_2O_3		TiO_2	
	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارت	بدون تیمار حرارتی	با تیمار حرارتی
سیتریک – اگزالیک	۱۰/٤۰۵	۱۱/۰۵۱	۰/۳۰۵	۰/۳۷۵	۰/۹۳۸	۰/۸۰٤	۱/۱٦۲	۰/۹۵۲
سیتریک – نیتریک	۹/۵٦	۱۱/۸٦٤	۰/۰۲۰۱	۰/۱۸۹	۰/٦٦۸	۱/۳۸۲	۱/۰۷۹	۰/۹۷٦

نتيجه گيري

با توجه به بررسي هاي صورت گرفته در مورد عوامل موثر در فرآيند فروشويي گل قرمز با اسيد هاي آلي و معدني موارد زير قابل استنباط بود:

- اسيدهاي آلي و تركيب آنها در مقايسه با اسيدهاي معدني، انحلال بالايي داشته و تقريباً بصورت انتخابي عمليات فروشويي بوسيله آنها صورت گرفت و درصد تركيب هاي غير از آلومينا در تمام آنها بسيار پايين و كمتر از يک درصد بود.
- اسيدهاي آلي در pHهاي حدود ۰/۱ ±۲/۵ بيشترين انحلال آلومينا را داشتند. فقط اسيد لاكتيك در pHهاي بالاتر حدود ۷ انحلال بيشتري را نشان مي‌داد.
- ماكزيمم انحلال آلومينا در فروشويي با اسيدهاي آلي مربوط به اسيد سيتريک(۱۲/۵ g/l با بازيابي۷۸/۲ درصد) و در اسيدهاي معدني مربوط به اسيد سولفوريک (۱۴/۵ g/l با بازيابي۹۳/۷ درصد) بود.
- تركيب اسيدهاي سيتريك و اگزاليك به نسبت ۲:۱ كه pH آنها با استفاده از اسيد سولفوريك به ۱/۵ رسانده شده بود، مقدار ۱۳/۵ g/l با بازيابي۸۴/۶ درصد آلومينا را به فاز محلول انتقال داد.
- با وجود اينكه انحلال آلومينا با فروشويي شيميايي اسيد سولفوريك داراي ناخالصي زياد بوده ولي به دليل انحلال غلظت بالاي آلومينا (۱۴/۵g/l) و قيمت بالاي اسيدهاي آلي، بسيار اقتصادي برآورد مي‌شود و فروشويي شيميايي آلومينا از گل قرمز در مقياس صنعتي با استفاده از اسيد سولفوريك قابل اجرا پيش‌بيني مي‌شود. بديهي است بايد پس از بهينه سازي عوامل موثر، ارزيابي اقتصادي انجام شود.

Archive of SID

www.SID.ir

مراجع

1 - Díaz, B., Joiret, S., Keddam, M., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C. and Takenouti, H. (2004). "Passivity of iron in red mud's water solutions." *Electrochemical Acta,* Vol. 49, Issues 17-18, PP. 3039-3048.

2 - Yunus Çengelolu, Esengul Kir and Mustafa Ersöz, (2001). "Recovery and concentration of Al (III), Fe (III), Ti (IV), and Na (I) from Red mud." *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 244, PP. 342-346.

3 - Habashi Fathi, (1995). *A textbook of hydrometallurgy*.

4 - Final Report of Iranian minerals processing project, Report No.4, (1998). *Bauxite*, Iranian minerals applied and research institute.

5 - Josnamayee pradhan, Yasobanta Das, Suren dranath Das, Rarindra Singh Thakur, (1998). "Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated Red mud." *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 204, PP. 169-172.

6 - Pascal Nachon, Rajeshward. Tyagl, Jeau – christion Auclarlr, kevin J.Wilkinson, (1994). "Chemical and biological leaching of Aluminum from Red mud." *Environ, Sci, Techno,* Vol. 28, PP. 26-30.

7 - Maria Th. Ochsenkuhn- petropubu, konstantions S. Hatzily beris, Leonidas N.Mendrinos, Constantions E.Salmas, (2002). "Pilot–plant investigation of the leaching process from the recovery of scandium from red mud." *Indy . Egg. Chew*, Vol. 41, PP. 5794-5801.

8 - Vaghar, R., Oliazadeh, M. and Vaghar, M. R. (1999). *Biotechnology in metallurgy mining and industrial* University of Iran.

واژه هاي انگليسي به ترتيب استفاده در متن

1 - Red Mud
2 - Chemical Leaching
3 - X-Ray fluorescence
4 - X-ray diffraction
5 - Particle size analyzer
6 - Katoite
7 - Hematite
8 - Sodium Aluminum Silicate
9 - Anatase
10 - Chilate

Archive of SID

www.SID.ir