Archive of SID

ویژگیهای کانسنگ معدن روی دره زنجیر یزد از دیدگاه فروشویی

نوشته: دکتر محمود عبداللهی* ، دکتر سید محمد جواد کلینی* و کرم رضا زمانی*

The Charachterization of Yazd Dareh Zanjir Zinc Mine Ore for Leaching Purposes

By: Dr. M. Abdollahy *, Dr. M. J. Koleini* & K. R. Zamani *

چکیده

معدن سرب و روی دره زنجیر در ۲۵ کیلومتری جنوب باختری یزد و در فاصله ۲ کیلومتری جنوب خاوری تفت قرار دارد. نتایج حاصل از تجزیه XRD و مطالعات میکروسکوپی نمونه معرف، وجود کانیهای دولومیت، اسمیت سونیت، همی‌مورفیت و سروسیت را تأیید می‌کند. همچنین با توجه به نتایج حاصل از تجزیه XRD نمونه‌های تکلیس شده و پسماندهای حاصل از عملیات فروشویی (leaching) با اسید سولفوریک غلیظ و سود سوزآور، کانیهای کلسیت، فرانکلینیت و ویلمیت نیز در نمونه وجود دارند. اندازه‌گیریها نشان داد که عیار روی در نمونه ۱۴ درصد و به صورت کانیهای اسمیت‌سونیت، همی‌مورفیت، ویلمیت و فرانکلینیت است. در ضمن، با توجه به میزان کم سیلیس در نمونه، به نظر می‌رسد بیشتر روی به صورت اسمیت‌سونیت باشد. کانیهای کربناتی و سیلیکاتی روی(بجز فرانکلینیت) در اسید سولفوریک گرم و رقیق به آسانی حل شده و محلول حاوی سولفات روی تولید می‌کنند، ولی چنانچه غلظت اسید سورلفوریک زیاد باشد، سولفات روی به صورت وورتزیت (ZnS) رسوب می‌کند، لذا عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ برای این کانه توصیه نمی‌شود. همچنین به خاطر انحلال ضعیف کانیهای همی‌مورفیت و ویلمیت در بازها(سود سوزآور)، فروشویی با سود سوزآور برای این کانه توصیه نمی‌شود. انحلال کانیهای سیلیکات روی در فرایند فروشویی اسیدی به دلیل تولید ژل سیلیسی مشکلاتی از قبیل کاهش بازیابی روی و عدم فیلترپذیری محلول فروشوییده ایجاد می‌کند، لذا باید پس از عملیات فروشویی تمهیداتی برای حذف سیلیس از محلول در نظر گرفته شود.

کلید واژه‌ها: فروشویی روی، بازیابی روی، معدن دره زنجیر، ژل سیلیسی، همی‌مورفیت، اسمیت‌سونیت

Abstract

The Dareh Zanjir zinc mine is located at about 25 km south - east of Yazd city and 2 km south – west of Taft town. The aim of this research is to characterize leachability of ore minerals. The results of XRD analysis and microscopic investigation of representative sample and calcined and residue obtained from acidic and alkaline leaching confirmed the presence of dolomite, calcite, smithsonite, cerrussite, hemimorphite, franklinite and willmite. Chemical analysis indicated that zinc grade was about 14 percent that present in the form of smithsonite, hemimorphite, willmite and franklinite. These minerals were soluble in dilute and warm sulfuric acid (except franklinite) and produced zinc sulphate solution.

Dissoloution of zinc silicate minerals in sulfuric acid produce silica gel causing problems of decreasing of zinc recovery and filtration rate. Therefore, after the leaching process, the elimination of silica gel should be considered.

Keywords: Zinc leaching, Zinc recovery, Darreh Zanjir Mine, Silica gel, Smithsonite, Hemimorphite.

۱- مقدمه

فروشویی، فرایند استخراج یک جزء محلول در جامد با استفاده از حلال(معمولاً اسیدی یا بازی) است. در عملیات فروشویی، یکی از اهداف زیر قابل دستیابی است (شفایی و عبداللهی، ۱۳۷۸)

۱- تجزیه کانه، کنسانتره یا محصولات متالورژیکی برای محلول کردن فلز موجود در آن

۲- فروشویی ترکیبهایی(معمولاً کانیهای باطله) از یک کانه یا کنسانتره که به آسانی قابل حل باشند جهت تولید کنسانتره با غلظت زیاد.

از مهم‌ترین مزایای فروشویی کانیهای اکسیدی سرب و روی با اسید سولفوریک، انحلال‌پذیری آسان این کانیها در اسید سولفوریک رقیق و جدا شدن سرب به صورت آنگلزیت است (زمانی،۱۳۸۳).

اکسید روی و کربنات روی بر اساس واکنشهای زیر، به راحتی در

www.SID.ir

Archive of SID

اسید سولفوریک حل شده و سولفات روی تولید می کنند (لطفی و همکاران، ۱۳۶۳).

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O \quad (۱)$$

$$ZnCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + CO_2 + H_2O \quad (۲)$$

در اثر انحلال کانیهای کربناتی روی در اسید سولفوریک، حبابهای گازی تولید می‌شود که باعث بالا آمدن سطح پالپ و کاهش ضریب حجمی تانکهای انحلال می‌شود. هر قدر چگالی پالپ یا میزان اسید مصرفی بیشتر باشد، میزان کف ایجاد شده نیز افزایش یافته و گاه غیر قابل کنترل می گردد به نحوی که تانک سرریز کرده و باعث کاهش بازده کار و در بعضی مواقع، مانع ادامه فرایند می‌شود. در کارخانه‌های تولید روی به روش هیدرومتالورژی که به طریق مستقیم کار می کنند، تدابیری برای جلوگیری از ایجاد کف یا از بین بردن کف تولید شده به‌کار می گیرند که همهٔ روشهای موجود، در موازنه مالی تولید روی، تأثیرگذار هستند (مرادی و عبداللهی، ۱۳۸۰).

همچنین از دیگر معایب فروشویی اسید سولفوریک کانه‌های حاوی باطله کربناتی و غنی از منیزیم (کلسیت و دولومیت) این است که اسید زیادی را مصرف می کنند و حذف منیزیم از محلول نیز دشوار است (Frenay,1986).

سیلیکاتهای روی نیز در اسید سولفوریک حل می‌شوند و روی را آزاد می کنند. از انحلال سیلیکاتها، اسید سیلیسیک تولید می‌شود که به سیلیس کلوییدی و ژل تبدیل می‌شود. ژل سیلیسی، یک‌بسپار (Polymer) بزرگ و دارای تخلخل زیاد است و سرعت ته‌نشینی آن کم است. این ژل محلول زیادی به خود جذب می کند و لزج است. در صورتی که این ژل فیلتر شود، موجب گرفتگی سوراخهای پارچه فیلتر شده و محلول همراه خود را نیز به آسانی از دست نمی‌دهد. محلول جذب شده به ژل حاوی مقدار قابل توجهی روی است که به هرحال باید از آن جدا شود. این جدایی به مقدار زیادی آب شستشو در چند مرحله نیاز دارد. مصرف زیاد آب شستشو، افزون بر هزینه تهیهٔ آب، موجب رقیق شدن محلول سولفات روی تهیه شده برای الکترولیز می‌شود. بنابراین یک هدف مهم در فروشویی این کانه‌ها، رسوب دادن سیلیس پیش از آنکه به ژل تبدیل شود، می‌باشد (مرادی، ۱۳۸۰).

از سوی دیگر، سود سوزآور با کانه‌های کربناتی (کلسیت و دولومیت) و ترکیبهای آهن‌دار واکنش نمی‌دهد، لذا در مراحل فروشویی و خالص‌سازی، مشکلی ایجاد نمی کند(Zhoa & Stanforth,2000) . همچنین برای انحلال بیشتر روی و سرب، غلظت سود سوزآور باید زیاد باشد، بنابراین گرانروی محلول افزایش می‌یابد و عملیات جداسازی جامد از مایع و عملیات شستشو با دشواری مواجه می‌شود. همچنین با توجه به مصرف زیاد سود سوزآور از لحاظ اقتصادی عملیات فروشویی بازی مناسب نیست (Frenay, 1986).

سیلیکاتهای روی نیز در اسید سولفوریک حل می‌شوند و روی را آزاد می کنند. از انحلال سیلیکاتها، اسید سیلیسیک تولید می‌شود که به سیلیس کلوییدی و ژل تبدیل می‌شود. ژل سیلیسی، یک‌بسپار (Polymer) بزرگ و دارای تخلخل زیاد است و سرعت ته‌نشینی آن کم است. این ژل محلول زیادی به خود جذب می کند و لزج است. در صورتی که این ژل فیلتر شود، موجب گرفتگی سوراخهای پارچه فیلتر شده و محلول همراه خود را نیز به آسانی از دست نمی‌دهد. محلول جذب شده به ژل حاوی مقدار قابل توجهی روی است که به هرحال باید از آن جدا شود. این جدایی به مقدار زیادی آب شستشو در چند مرحله نیاز دارد. مصرف زیاد آب شستشو، افزون بر هزینه تهیهٔ آب، موجب رقیق شدن محلول سولفات روی تهیه شده برای الکترولیز می‌شود. بنابراین یک هدف مهم در فروشویی این کانه‌ها، رسوب دادن سیلیس پیش از آنکه به ژل تبدیل شود، می‌باشد (مرادی، ۱۳۸۰).

از سوی دیگر، سود سوزآور با کانه‌های کربناتی (کلسیت و دولومیت) و ترکیبهای آهن‌دار واکنش نمی‌دهد، لذا در مراحل فروشویی و خالص‌سازی، مشکلی ایجاد نمی کند(Zhoa & Stanforth,2000) . همچنین برای انحلال بیشتر روی و سرب، غلظت سود سوزآور باید زیاد باشد، بنابراین گرانروی محلول افزایش می‌یابد و عملیات جداسازی جامد از مایع و عملیات شستشو با دشواری مواجه می‌شود. همچنین با توجه به مصرف زیاد سود سوزآور از لحاظ اقتصادی عملیات فروشویی بازی مناسب نیست (Frenay, 1986).

۲- مطالعات آزمایشگاهی

۲-۱- تجزیه XRF نمونه معرف

در تجزیهٔ نمونه به روش XRF، عمل برانگیختن عناصر معمولاً با تاباندن پرتوهای X از یک لوله پرتو X یا یک منبع پرتوزا انجام می گیرد. در این شرایط، عناصر موجود با جذب پرتو اولیه، برانگیخته شده و پرتوهای X فلورسانس ویژه خود را منتشر می کنند که می‌توان درصد عناصر موجود در نمونه را برآورد کرد (مرادی، ۱۳۸۰).

در جدول ۱، درصد عناصر(برخی به صورت ترکیبهای اکسیدی) موجود در نمونه معرف، با به‌کارگیری روش XRF آمده است.

با توجه به بالا بودن درصد اکسیدهای MgO و CaO مشخص می‌شود که این ترکیبها با نظر به مطالعات میکروسکوپی و تجزیهXRD نمونه معرف، به‌صورت کانیهای کربناتی مانند کلسیت و دولومیت هستند. همچنین با توجه به درصد بالای Zn و درصد کم SiO_2 مشخص می‌شود که بیشتر

www.SID.ir

Archive of SID

روی به صورت کربنات و کمتر به صورت سیلیکات است.

۲-۲- تجزیه جذب اتمی نمونه معرف

هدف از تجزیه جذب اتمی، تعیین درصد عنصر مورد نظر در یک محلول است. بدین صورت که هر عنصر یک لامپ کاتدی مخصوص به خود دارد، عنصر موجود در محلول، قسمتی از پرتوی که توسط لامپ تابیده می‌شود را جذب می‌کند که از تفاضل پرتو تابیده شده و عبور کرده، می‌توان تعداد اتم مورد نظر را محاسبه کرد (هاشم زاده، ۱۳۸۱).

یک نمونه برای تجزیه کمی تهیه شد و عناصر روی، سرب، کلسیم و منیزیم به روش جذب اتمی تجزیه شدند که نتایج در جدول ۲ مشاهده می‌گردد. نتایج حاصل از تجزیه جذب اتمی نیز وجود مقدار زیاد کانی دارای Zn، Ca و Mg یعنی اسمیت‌سونیت و دولومیت را تأیید می‌کند.

۲-۳-تجزیه XRD

در این نوع تجزیه، ترکیب کانیهای مختلف، بر اساس اندازه‌گیری تغییر زوایای پرتوهای نوری که بر سطح بلورهای کانی موجود در نمونه مورد نظر تابیده می‌شود، شناسایی می‌شود (مرادی و عبداللهی، ۱۳۸۰).

۲-۳-۱-تجزیه XRD نمونه معرف

بر روی نمونهٔ تهیه شده از معدن روی دره زنجیر تجزیهXRD انجام گرفت و نتایج نشان داد که وجود کانیهای دولومیت، اسمیت‌سونیت، همی‌مورفیت و سروسیت قطعاً در نمونه وجود دارند ولی وجود کانیهای ویلمیت و فرانکلینیت محتمل به نظر می‌رسد. شکل ۱ نتایج تجزیه XRD نمونه معرف را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه بیشینه شدت خطوط پراش برای هر ترکیبی در زوایای خاصی صورت می‌گیرد، (مثلاً برای دولومیت شدت پراش(۱۰۰٪) در زاویه ۳۰/۹۶ و شدت پراش(۳۰٪) در زاویه ۴۱/۳۷ منطبق است) با ملاحظه زوایای منطبق بر پیکهای نمودارهای به دست آمده از آزمایشهای XRD و مقایسه آنها با کارتهای استاندارد، ترکیب خالص مربوط به این زوایا نیز قابل تشخیص خواهد بود، لذا پیک اصلی مربوط به کانی دولومیت و پیک کوچک‌تر مربوط به کانی اسمیت‌سونیت است.

۲-۳-۲-تجزیه XRD نمونه تکلیس شده

در صورتی که عملیات تکلیس بر روی کانیهای کربناته انجام شود، بر اساس واکنش زیر تجزیه می‌شوند:

$$MCO_3 \longrightarrow MO + CO_2 \qquad (۳)$$

که M معرف فلز دو ظرفیتی است.

همچنین سیلیکاتهای روی در اثر آبزدایی و هیدروکسیل‌زایی به ویلمیت تبدیل می شوند (مرادی و عبداللهی، ۱۳۸۰).

در این تحقیق، ۸۰ گرم از نمونه معرف، با ابعاد ۱۰۰ میکرون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه مورد عملیات تکلیس قرار گرفت و وزن آن به ۵۹ گرم کاهش یافت. سپس تغییرات صورت گرفته در محصول عملیات (کلسین) توسط روش XRD بررسی شد و مشخص گردید که فازهای موجود در نمونهٔ تکلیس شده عبارتند از:

- ویلمیت (Zn_2SiO_4)
- لارنیت (Ca_2SiO_4)
- زینکیت (ZnO)
- دولومیت ($CaMg(CO_3)_2$)
- آهک (CaO)
- کلسیت ($CaCO_3$)
- فرانکلینیت ($ZnFe_2O_4$)
- پریکلاز (MgO)
- لیتارژ (PbO)

دولومیت CO_2 را در دو مرحله از دست می‌دهد. در مرحله اول، $MgCO_3$ در دمای ۷۵۰°C و در مرحله دوم $CaCO_3$ در دمای ۹۰۰- ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود، بنابراین، پریکلاز و آهک محصول تجزیهٔ مقداری از دولومیت هستند. واکنشهای ٤ و٥ مراحل تجزیه دولومیت را نشان می‌دهند (مرادی و عبداللهی، ۱۳۸۰).

کلسیت در دمای ۸۵۰-۹۰۰°C بر اساس واکنش۶ تجزیه می‌شود. بنابراین کلسیت یا از ابتدا در نمونه موجود بوده ولی در تجزیه XRD نمونه معرف تشخیص داده نشده است و در اثر تجزیه دیگر فازها در این تجزیه تشخیص داده شده است و یا بر اساس واکنش ۶ تشکیل شده است.

بر اساس واکنش ۷ اسمیت سونیت به اکسید روی تبدیل می‌شود و گاز دی‌اکسید کربن آزاد می‌کند. بر اساس واکنش ۸ همی‌مورفیت در اثر آبزدایی و هیدروکسیل‌زدایی به ویلمیت تبدیل شده است.

فرانکلینیت یا در اثر ترکیب مقادیر کم اکسید آهن و اکسید روی تشکیل شده است و یا اینکه از اول در نمونه وجود داشته و در اثر تجزیه فازهای دیگر تشخیص داده شده است.

لارنیت از واکنش اکسید کلسیم و اکسید سیلیسیم بر اساس واکنش ۹ تشکیل می‌گردد.

بر اساس واکنش ۱۰ سروسیت در اثر گرما و از دست دادن گاز CO_2 به لیتارژ تبدیل می‌شود.

$$CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3.MgO + CO_2 \qquad (۴)$$

$$CaCO_3.MgO \longrightarrow CaO.MgO + CO_2 \qquad (۵)$$

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 \qquad (۶)$$

www.SID.ir

Archive of SID

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2 \quad (۷)$$

$$Zn_4Si_2O_4(OH)_2.H_2O \rightarrow 2Zn_2SiO_4 + 2H_2O \quad (۸)$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 \quad (۹)$$

$$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2 \quad (۱۰)$$

بنابراین با توجه به نتایج حاصل از تجزیه نمونهٔ تکلیس شده، وجود کانیهای کلسیت، فرانکلینیت محتمل به نظر می‌رسد ولی وجود کانیهای دولومیت، اسمیت‌سونیت، سروسیت و همی‌مورفیت در نمونه تأیید می‌شود. شکل۲ نتایج تجزیهXRD نمونهٔ تکلیس شده را نشان می‌دهد.

۲-۳-۳-تجزیه XRD پسماندهای فروشویی

به منظور بررسی رفتار فروشویی(بویژه اسیدی) بر روی کانیهای موجود در نمونه، تعدادی آزمایش با اسید سولفوریک و سود سوزآور انجام شد و سپس پسماندهای به جای مانده مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۳-۳-۱-تجزیه XRD پسماندهای فروشویی اسیدی

برای بررسی رفتار نمونه هنگام فروشویی با اسید سولفوریک، فرایند فروشویی با اسید سولفوریک رقیق و غلیظ انجام شد و پسماندهای حاصل به روش XRD تجزیه شدند.

الف)تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک رقیق

هدف از شناسایی پسماند حاصل از فروشویی اسیدی رقیق تشخیص فاز حل‌نشده روی و فازهای تشکیل شده جدید است. در این آزمایش، ۴۱/۶۷ گرم از نمونه در دمای ۶۰°C ، با اسید سولفوریک ۱ مول و در مدت زمان ۲ ساعت فروشویی شد. محلول به‌دست آمده توسط دستگاه جذب اتمی تجزیه شد و بازیابی روی ۶۸/۶ ٪ به دست آمد. نتایج حاصل از تجزیه XRD پسماند نشان داد که فازهای دولومیت، بازانیت، آنگلزیت و اسمیت‌سونیت در پسماند وجود دارند. روی موجود در فاز سیلیکاتی (همی‌مورفیت) کاملاً حل شده، ولی مقداری از روی موجود در فاز کربنات (اسمیت‌سونیت) باقی مانده است. سروسیت در اثر واکنش با اسید سولفوریک به آنگلزیت ($PbSO_4$) تبدیل شد. همچنین در اثر واکنش اکسید کلسیم با اسید سولفوریک بازانیت (ژیپس) آبدار تشکیل شده است که تا حدودی وزن پسماند را افزایش داده است. شکل۳ نتایج تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ را نشان می‌دهد.

ب) تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ

هدف از شناسایی پسماند حاصل از فروشویی اسیدی غلیظ، تشخیص فازهای تشکیل شده جدید روی و فازهای آبدار تشکیل شده‌ای است که وزن باطله را به میزان قابل توجهی افزایش داده است. ۴۱/۶۷ گرم از نمونه در دمای ۷۰°C ، با اسید سولفوریک ۳ مول و در مدت زمان ۲ ساعت فروشویی شد. پس از تجزیهٔ محلول فروشویی، بازیابی ۱۷/۴ ٪ به دست آمد. وزن باطله، پس از خشک شدن ۵۴/۵۶ گرم بود. نتایج حاصل از تجزیه XRD نشان داد که فازهای آنتی‌گوریت، بازانیت، آنگلزیت، وورتزیت و فرانکلینیت در این پسماند وجود دارند. روی موجود در فازهای کربناتی و سیلیکاتی ابتدا در اسید سولفوریک حل شده و سپس به صورت وورتزیت (ZnS) رسوب کرده است که باعث کاهش بازیابی روی شده است. نتایج این تجزیه وجود کانی فرانکلینیت را در نمونهٔ معرف تأیید می‌کند، زیرا در اثر از بین رفتن دیگر فازهای روی تغلیظ شده است. در اثر واکنش دولومیت با اسید سولفوریک غلیظ، ترکیب سیلیسی آنتی‌گوریت تشکیل شده است. بنابراین، مقدار زیادی از اسید در اثر واکنش با دولومیت و کلسیت به هدر می‌رود. همچنین وزن بالای پسماند به خاطر تشکیل کانیهای آبداری مانند آنتی‌گوریت و ژیپس است که این افزایش وزن پسماند در طراحی فیلترها در مقیاس صنعتی باید لحاظ شود. سروسیت در اثر واکنش با اسید سولفوریک به رسوب آنگلزیت ($PbSO_4$) تبدیل شده است. شکل ۴ نتایج تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ را نشان می‌دهد.

۲-۳-۳-۲-تجزیه XRD پسماندهای فروشویی بازی

برای بررسی رفتار کانیهای حاوی روی در محیط قلیایی، نمونهٔ مورد نظر با سود سوزآور فروشویی شد که پسماند حاصل نیز به روش XRD تجزیه شد. هدف از شناسایی این پسماند، تشخیص فاز حل نشده روی و فازهای تشکیل شده جدید است. ۵۰ گرم از پسماند در دمای ۹۰°C ، با سود سوزآور ۵ مول و در مدت زمان ۹۰ دقیقه فروشویی شد. محلول فروشویی توسط دستگاه جذب اتمی تجزیه شد و بازیابی روی ۶۸/۹٪ به دست آمد. وزن پسماند به دست آمده پس از خشک شدن در دمای ۱۰۰°C و در مدت زمان ۲ ساعت ۳۸ گرم بود. نتایج حاصل از تجزیه XRD نشان داد که فازهای دولومیت، کلسیت، همی‌مورفیت، ویلمیت و هیدروکسید روی در پسماند فروشویی بازی وجود دارند. دولومیت طی عملیات فروشویی بازی بی‌تغییر مانده است، بنابراین، عدم حضور عنصر منیزیم در محلول فروشویی، جداسازی روی از محلول را در مراحل بازیابی آسان می‌کند و این یکی از مهم‌ترین مزایای فروشویی بازی نسبت به فروشویی اسیدی است (Frenay,1986). مقداری از کانی اسمیت‌سونیت بر اساس واکنش ۱۱ در سود حل شده است و مقداری از آن نیز بر اساس واکنش ۱۲ رسوب هیدروکسید روی تولید کرده است ولی کانی

www.SID.ir

Archive of SID

همی‌مورفیت به طور کامل حل نشده است. بر خلاف فروشویی اسیدی، کانی سروسیت کاملاً در سود حل شده است. کلسیت و ویلمیت در نمونه معرف بوده‌اند و در اثر انحلال دیگر فازها در محیط قلیایی تغلیظ شده‌اند.

محلول حاصل از فروشویی بازی نمونه به آسانی فیلتر شد که احتمالاً به علت انحلال ضعیف کانیهای سیلیکاتی در سود سوزآور باشد.

$$ZnCO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O \quad (11)$$

$$ZnCO_3 + NaOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + Na_2CO_3 \quad (12)$$

شکل ۵ تجزیه XRD پسماند حاصل عملیات فروشویی با سود سوزآور را نشان می‌دهد.

۲-۴- مطالعات میکروسکوپی

بر روی نمونه معرف مطالعات میکروسکوپی انجام گرفت و نتایج زیر به‌دست آمد.

کانیهای حاوی روی شامل اسمیت‌سونیت و همی‌مورفیت هستند. در شکل ۶ کانی اسمیت‌سونیت به صورت آزاد و در شکل ۷ به صورت درگیر با همی‌مورفیت دیده می‌شود. سنگ بستر شامل آهک دوباره متبلور شده است که به دولومیت تبدیل شده است و بیش از ۹۰٪ سنگ را شامل می‌شود و بقیه شامل سیلیکاتها و اکسیدهای آهن است. شکل ۸ دولومیتی‌شدن سنگ آهک را نشان می‌دهد. هچنین در این شکل مشاهده می‌شود که در محل شکستگیهای سنگ، کانیهای کدری مانند اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن تشکیل شده‌اند و به صورت سیمانی فضای بین بلورها را پر کرده‌اند. قطعات درگیر معمولاً بدین صورت هستند: اکسیدهای آهن+ کربناتها، پیریت + کوارتز، گالن+ سروسیت، اسمیت‌سونیت + همی‌مورفیت، اسمیت‌سونیت + کربناتها، همی‌مورفیت + کربناتها. بافت سنگ برشی است و باعث تولید نرمه می‌شود. مقدار کانیهای سولفیدی بسیار کم است و بنابرین کانیهای با ارزشی به شمار نمی‌آیند.

۳- تحلیل نتایج

نتایج تجزیه نمونهٔ تکلیس شده در دمای ۸۰۰°C و مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد که برای کلسینه کردن کامل کانیهای دولومیت و کلسیت، به دما و مدت زمان بیشتری نیاز است، در صورتی که کانه یا کنسانتره اکسیدی روی به طور مستقیم وارد مرحله انحلال توسط اسید سولفوریک شود، کربناتها (دولومیت، کلسیت، اسمیت‌سونیت و سروسیت) طبق واکنش زیر حل می‌شوند و گاز CO_2 آزاد می‌کنند.

$$MCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + CO_2 + H_2O \quad (13)$$

M معرف فلز دو ظرفیتی است.

تولید حبابهای گازی در پالپ و در نتیجه بالا آمدن سطح پالپ موجب کاهش ضریب حجمی تانکهای انحلال می‌شود. در صورتی که کانهٔ اکسیدی روی، ابتدا مورد عملیات تکلیس قرار گیرند، کربناتهای موجود در آنها بر اساس واکنش ۳ تجزیه می‌شوند و اکسید روی تولید شده به آسانی توسط اسیدسولفوریک فروشویی می‌شود (مرادی و عبداللهی، ۱۳۸۰).

کانیهای حاوی روی موجود در نمونه (بجز فرانکلینیت) در اسید رقیق حل می‌شوند، انحلال همی‌مورفیت و ویلمیت باعث تولید ژل سیلیسی می‌شود که فیلتراسیون را دشوار می‌کند، لذا انجام عملیات رسوب دادن سیلیس پس از عملیات فروشویی ضروری است (مرادی، ۱۳۸۰).

کلسیت و سروسیت در اثر واکنش با اسید سولفوریک به ترتیب به ژیپس و آنگلزیت تبدیل شده و باعث اتلاف مقداری از اسید سولفوریک می‌شوند ولی به آسانی از محلول فروشویی جدا می‌شوند.

در اثر واکنش دولومیت با اسید مقداری منیزیم در محلول حل می شود که مرحله خالص سازی روی (purification) را دشوار می‌سازد. وجود اکسیدهای آهن باعث پوشش (coating) دانه‌های اسمیت‌سونیت شده و سبب کاهش بازیابی روی می‌گردد (Frenay,1986).

در اثر تشکیل کانیهای بازانیت و آنتی‌گوریت حجم و وزن پسماند فروشویی افزایش می‌یابد که به هر حال در مقیاس صنعتی مشکلاتی ایجاد می‌کند.

نبود کانیهای روی (اسمیت‌سونیت، همی‌مورفیت و ویلمیت) در پسماند عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ(دمای بالا) نشان دهنده انحلال این کانیها در اسید غلیظ است، این کانیها ابتدا به صورت سولفات روی حل می‌شوند و به صورت وورتزیت(چندریخت دما پایین اسفالریت) رسوب می‌کنند، که مهم‌ترین علت کاهش استخراج روی در اسیدیته بالا است (زمانی، ۱۳۸۳).

همچنین در اثر انحلال کامل کانیهای سیلیکاتی در اسیدهای غلیظ، مقدار سیلیسیم بیشتری در محلول حل می شود و منجر به افزایش اسید پلی‌سیلیسیک می‌گردد، در نتیجه تشکیل کی لیت اسید پلی‌سیلیسیک با Zn^{+2} باعث کاهش استخراج روی می‌شود (Shafaie- Toncaboni,1996).

مقداری از روی موجود در کانه به صورت هیدروکسید روی در محلول سود سوزآور رسوب می‌کند، همچنین تشخیص کانیهای همی‌مورفیت و ویلمیت در پسماند فروشویی بازی نشان دهنده انحلال ضعیف این کانیها در بازهای غلیظ(سود سوزآور) است، لذا فروشویی بازی برای این نمونه توصیه نمی‌شود.

۴- نتیجه گیری

تجزیه XRD و مطالعات میکروسکوپی نمونه معرف، نشان داد که کانیهای دولومیت، اسمیت‌سونیت، همی‌مورفیت و سروسیت در نمونه وجود دارند.

www.SID.ir

Archive of SID

مطالعات میکروسکوپی و تجزیه XRF نمونه نشان می‌دهند که اکسیدهای آهن نیز در نمونه وجود دارد.

با توجه به نتایج حاصل از تجزیه XRD نمونه معرف و پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ، کانی فرانکلینیت در نمونه وجود دارد. همچنین با توجه به نتایج حاصل از تجزیه XRD نمونه معرف، نمونه تکلیس شده و پسماند حاصل از عملیات فروشویی بازی کانیهای کلسیت و ویلمیت نیز وجود دارند.

کانیهای کربناتی و سیلیکاتی روی در اسیدهای گرم به آسانی حل شده و محلول حاوی سولفات روی تولید می‌کنند، ولی چنانچه غلظت اسید سورلفوریک زیاد باشد، سولفات روی به صورت وورتزیت (ZnS) رسوب می‌کند، لذا عملیات فروشویی با اسید غلیظ برای این کانه توصیه نمی‌شود.

همچنین به خاطر انحلال ضعیف کانیهای همی‌مورفیت و ویلمیت در بازهای غلیظ، فروشویی بازی برای این کانه توصیه نمی‌شود.

سپاسگزاری

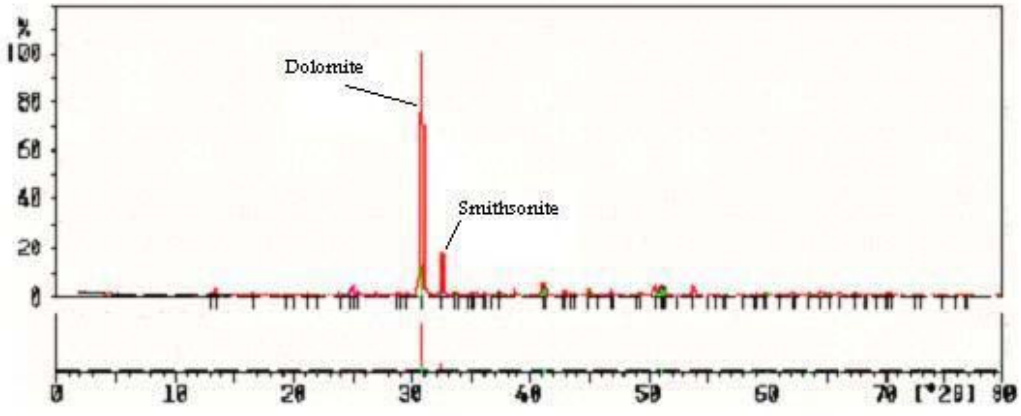
بدینوسیله مراتب سپاس و امتنان خود را از دانشگاه تربیت مدرس به خاطر فراهم آوردن تسهیلات لازم برای انجام این تحقیق ابراز می‌داریم.

جدول۱- نتایج تجزیه نمونهٔ معرف به روش XRF

نام ترکیب یا عنصر	درصد	نام ترکیب یا عنصر	درصد
CaO	۲۹/۱۱	Cd	۰/۰۶
MgO	۱۳/۵۷	Al_2O_3	۰/۱۸
SiO_2	۱/۲۷	SO_3	۰/۱۲
Zn	۱۱/۹۸	P_2O_5	۰/۰۱
Pb	۲/۵۸	Cl	۰/۰۶
Fe_2O_3	۱/۳۸	LOI	۳۹/۶۸

جدول۲- نتایج تجزیه به روش جذب اتمی

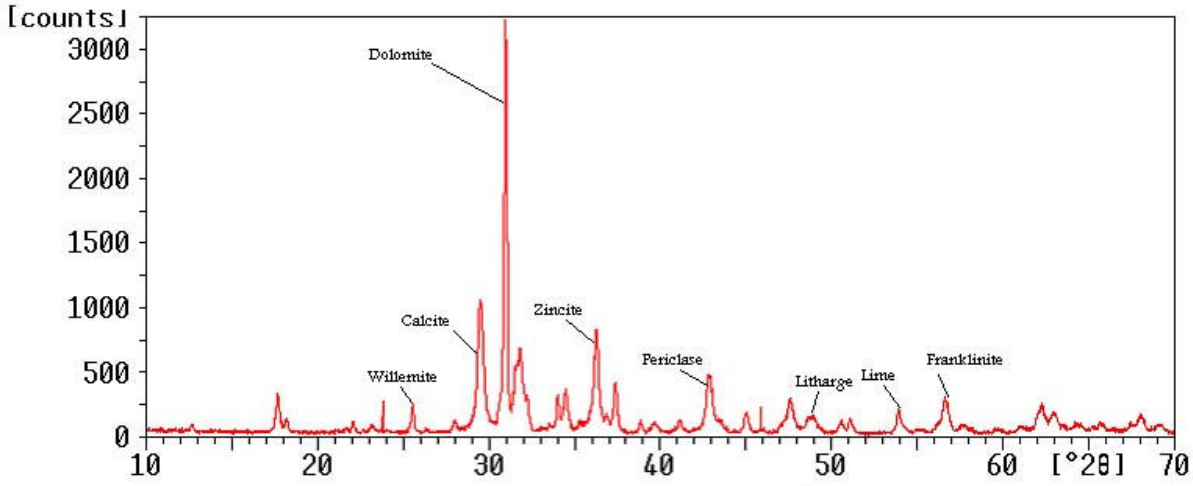
عنصر مورد نظر	Zn	Pb	Ca	Mg
عیار(در صد)	۱۴	۲	۱۵	۹



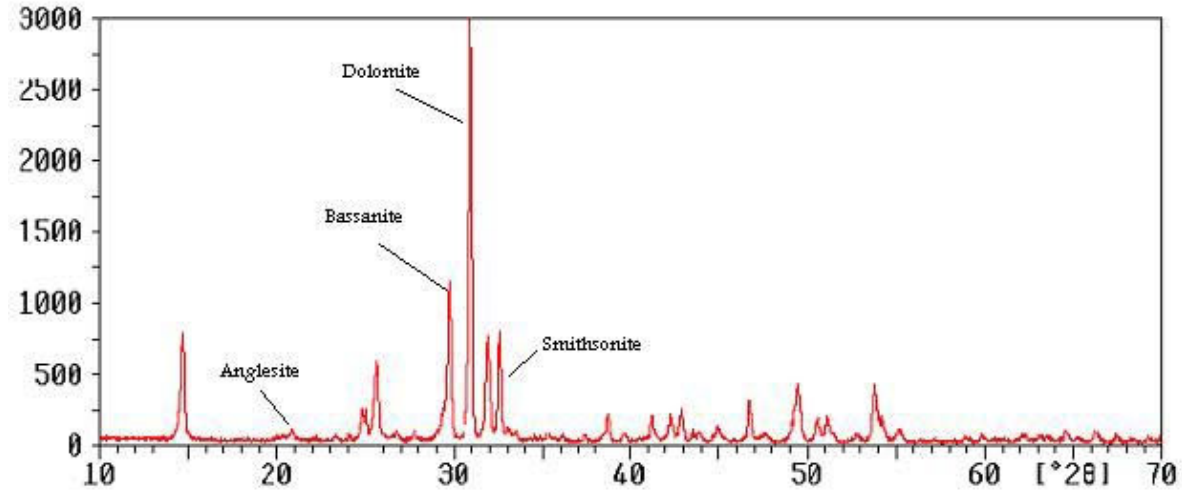
شکل۱- نتایج تجزیه نمونهٔ معرف به روش XRD

www.SID.ir

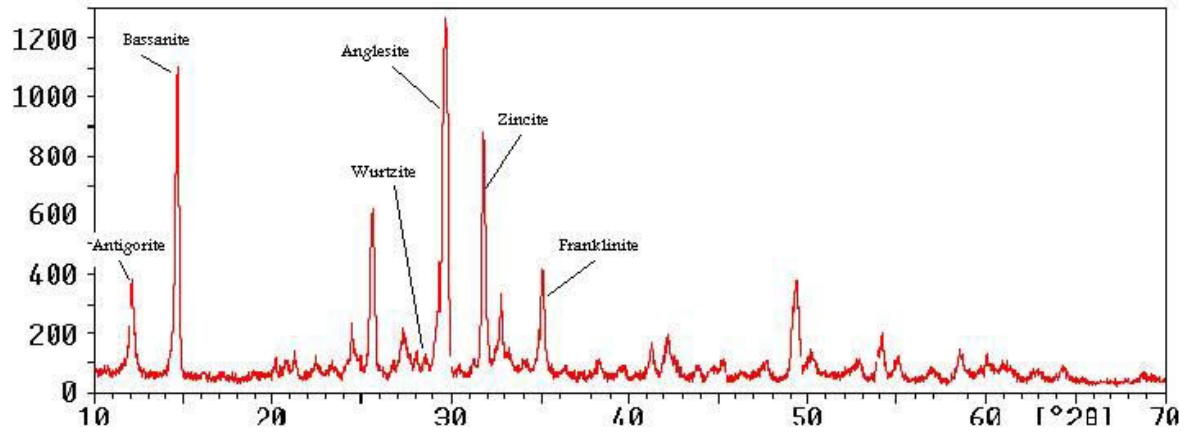
Archive of SID



شکل۲- نتایج تجزیه نمونهٔ تکلیس شده به روش XRD



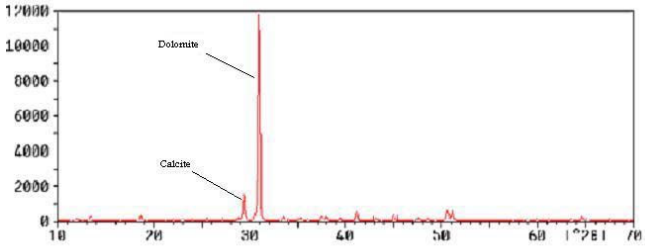
شکل۳- نتایج تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک رقیق



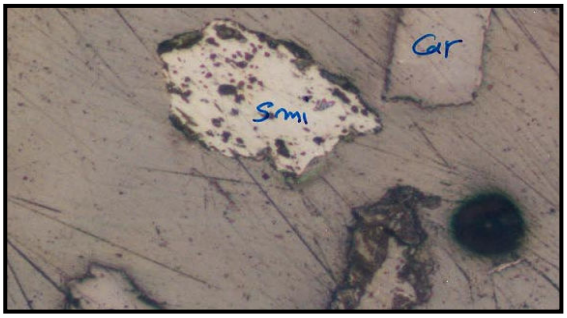
شکل۴- نتایج تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با اسید سولفوریک غلیظ

www.SID.ir

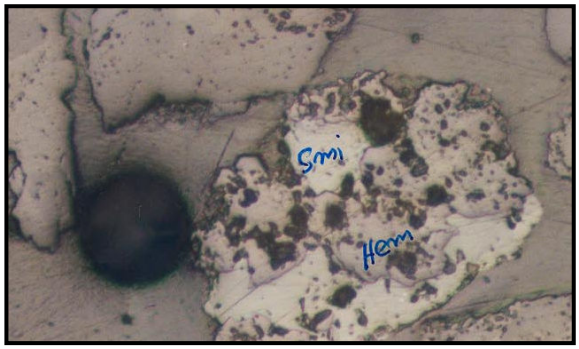
Archive of SID



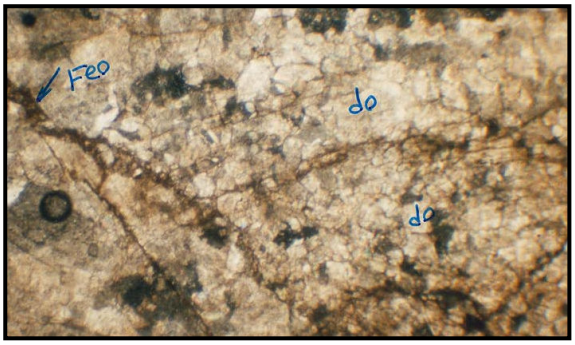
شکل۵- نتایج تجزیه XRD پسماند حاصل از عملیات فروشویی با سود سوزآور



شکل ۶- اسمیت‌سونیت به صورت آزاد × ۱۰۰ (صیقلی- ۱۰۰ مش)



شکل ۷- اسمیت‌سونیت در گیر با همی‌مورفیت ×۱۰۰ (صیقلی- ۵۰ مش)



شکل ۸- دولومیتی‌شدن و ایجاد بافت برشی × ۱۸ (تیغه نازک-کلوخه اولیه)

کتابنگاری

حاجتی، ع.، ۱۳۸۱- حذف آهن و پرعیارسازی کانیهای اکسیده روی دپوی باطله معدن گوشفیل باما به روش فلوتاسیون، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس.

حبشی، ف. ، ۱۳۷۸- ترجمه سید ضیاءالدین شفایی و محمود عبدالهی، هیدرومتالورژی، جلد اول، انتشارات دانشگاه شاهرود.

زمانی، ک.ر. ، ۱۳۸۳- شناسایی کانه کربناته - سیلیکاته معدن روی دره زنجیر یزد به منظور لیچینگ، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس.

لطفی، س.، ریاضی، ع. ا. و باکند، ه.، ۱۳۶۳- روی (تولید- مصرف)، شرکت ملی سرب و روی ایران.

مرادی، س.، عبداللهی، م.،۱۳۸۲- بررسی چگونگی عملیات تکلیس کالامین زون اکسیدی معدن سرب و روی انگوران، بیست و دومین گردهمایی علوم زمین.

مرادی، س.، ۱۳۸۰- بررسی بازیابی فلز روی از باطله‌های خط (۲-۰) میلی‌متر کارخانه فلوتاسیون انگوران به روش هیدرومتالورژی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس.

هاشم زاده فینی، م.، ۱۳۸۱- مطالعه روشهای دستگاهی برای آنالیز کمی و کیفی کانیها، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس.

References

Abdel, Aal, E.A.,2000- Kinetics of sulfuric acid leaching of low- grade zinc silicate ore. Hydrometallurgy 55,pp. 247-254.

Frenay, J., 1986- Leaching of oxidized zinc ores in various media, Hydrometallurgy 15, pp. 243 – 253.

Shafaie- Toncaboni, S.Z., 1996- Hydrometallurgical processing of Angouran oxidized zinc ore. Leeds University, U.K, Ph.D. Thesis ,pp. 268.

Zhoa, Y. & Stanforth, R., 2000- Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn- Pb ores, Hydrometallurgy 56, pp. 237- 249.

* گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

*Mineral Processing Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

www.SID.ir