Archive of SID

بازیابی سرب موجود در پسماند باقی‌مانده از فرایند لیچینگ کانه اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی

محمود عبدالهی*+، سید محمدجواد کلینی، مجید وفایی فرد

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه فراوری مواد معدنی، صندوق پستی ۴۸۳۸-۱۴۱۵۵

چکیده: در این پژوهش که به منظور بررسی بازیابی سرب از باطله حاصل از فرایند لیچینگ کانه اکسیده روی انجام شده، پس از مطالعه‌های اولیه شناسایی نمونه که از کارخانه‌ی دندی(زنجان) گرفته شده و تشخیص فاز سولفاته برای سرب موجود در باطله، مطالعه‌های آزمایشگاهی برای بازیابی سرب از نمونه ها انجام شد. روشی که در این تحقیق به منظور بازیابی سرب از باطله های لیچینگ روی مورد بررسی قرار گرفت روش لیچینگ با آب نمک موسوم به روش شوراب شویی است که تا کنون در ایران کم‌تر شناخته و بررسی شده است. در این روش، باطله لیچینگ روی به‌طور مستقیم تحت عملیات لیچینگ باآب نمک در مجاورت کلریدریک اسید قرار گرفت. در مطالعه‌ها و آزمایش‌هایی که در این مورد انجام شد، عامل‌های موثر بر فرایند شوراب شویی و مقدارهای بهینه آنها به این شرح تعیین شد: زمان لیچینگ : ۳۰ دقیقه، pH پالپ : ۱ ، چگالی پالپ : ۵۰ g/l ، سرعت هم‌زدن : RPM ۱۰۰۰، دمای فرایند: ۲۰ درجه سانتی‌گراد. میزان بازیابی سرب دراین شرایط ۹۵/۲۲ درصد به‌دست آمد.

واژه های کلیدی: باطله لیچینگ روی، کارخانه دندی، شوراب شویی، سرب سولفات، سدیم کلرید.

KEY WORDS: *Zinc leaching tailing, Dandy concentrator plant, Brine leaching, Lead sulphate, Sodium chloride.*

مقدمه

با راه‌اندازی واحدهای تولید روی، به روش‌های هیدرومتالورژی که امروزه بیش از ۸۰ درصد تولید این فلز را به خود اختصاص داده است، افزایش باطله‌های حاصل از فرایند لیچینگ روی، این صنعت را با چالش‌های متعددی روبرو ساخته است. این باطله‌ها به‌طور عمده حاوی مقدارهای زیادی سرب هستند که بازیابی سرب موجود افزون بـر رفع تبعات زیست محیطی حـاصل، بـا توجـه به افزایش قیمت‌های اخیر و موردهای مصرف متعدد این فلز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در ایـن تحقیق بـه بررسی امکان استفاده از محلول اشباع آب نمک به‌عنوان عامل لیچ[۱] در فرایند بازیابی سرب از باطله لیچینگ روی پرداخته می شود. محلول اشباع سدیم کلرید در انحلال سولفات های سرب موثراست.

از آنجایی که سرب سولفات به نوعی یک جامد با ترکیب یونی ـ کووالانسی است، لذا فرایند انحلال آن در گروه فرایندهای شیمیایی قرار می‌گیرد. به‌طور کلی این نوع جامدها وقتی در آب قرار می‌گیرند به علت ویژگی پیوند ضعیف یونی آنها مقدار اندکی یون تشکیل می شود.

$$PbSO_{4(s)} \Downarrow Pb^{2} \; 2\,SO_{4}^{4} \quad K \mid [Pb^{2}][SO_{4}^{4}] \qquad (1)$$

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: minmabd@modares.ac.ir

(۱) Leaching agent

www.SID.ir

Archive of SID

مقدار ثابت تعادل واکنش بالا اندک و حدود 10^{-8} است و تعادل آن با کاهش مقدار یون Pb^{2+} به‌هم می‌خورد، بنابراین مقدار بیشتری از جامد حل می‌شود تا مقدار K ثابت بماند. کاهش هر یک از این یون‌ها می‌تواند نتیجه واکنش خنثی‌سازی، تشکیل کمپلکس، جابه‌جایی و ... باشد که در مورد سرب سولفات، مکانیسم تشکیل کمپلکس در انحلال نافذ است. در واقع انحلال سرب سولفات در محلول سدیم کلرید مثالی از تشکیل کمپلکس‌های سرب سولفات دارای حلالیت کم در آب است. در مجاورت یون‌های کلرید، یون کلروپلمبات(۱) تشکیل می شود.

$$NaCl_{(s)} \Downarrow Na^{2} 2\, Cl^{4} \qquad (۲)$$

$$Pb^{2} 2\, 4Cl^{4} \Downarrow (PbCl_{4})^{24} \qquad (۳)$$

در نتیجه غلظت یون Pb^{2+} به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این پدیده تعادل Pb^{2+} در تماس با فاز جامد یعنی $PbSO_4$ را به‌هم می‌زند، بنابراین مقدار بیشتری از جامد وارد محلول می‌شود. واکنش کلی را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱و۲]:

$$PbSO_4\, 2\, 4Cl^{4} \Downarrow (PbCl_{4})^{24}\, 2\, SO_4^{24} \qquad (۴)$$

مطالعه‌های علمی در مورد فرایند لیچ با آب نمک(۲) توسط *راقاوان* و *همکاران* در هند انجام شده است [۳]. در این پژوهش که به پیشنهاد روشی برای افزایش بازیابی سرب در واحدهای لیچینگ روی می‌پردازد، مقدارهای کم بازیابی و پر هزینه بودن روش فلوتاسیون را برای بازیابی فلزهای همراه، عمده دلایل این رویکرد جدید می‌داند [۳].

در این مطالعه‌ها، لیچ با آب نمک قسمتی از فرایند بزرگ استحصال روی و فلزهای همراه آن (سرب و نقره) که شامل لیچینگ با سولفوریک اسید، تشویه، سمنتاسیون(۳) و الکتروویننگ(۴) است.

در پژوهشی دیگر، مطالعات *مازی کریستت* و *همکاران* در مورد فرایند لیچینگ روی در مجاورت یون‌های کلرید منجر به ثبت فرایند موسوم به IZP(۵) شد. این فرایند به منظور تولید فلز روی با خلوص بسیار بالا و نیز تولید فراورده‌ی جانبی کمپلکس‌های سولفیدی انجام شد [۴]. همچنین در تحقیقی دیگر استحصال روی و سرب از کمپلکس های سولفیدی به وسیله‌ی فرایندهای بیولیچینگ و لیچ اسیدی با آب نمک توسط *لیائو* و *دنگ* مورد بررسی قرارگرفت [۵].

هدف از این تحقیق، بررسی عامل‌های موثر بر فرایند شوراب شویی به‌منظور بازیابی سرب از باطله لیچینگ روی و بهینه‌سازی این عامل‌ها است. وجه تمایز این کار با دیگر مطالعه‌ها در نوع روش است زیرا عمده مطالعه‌های قبلی در ایران در مورد بازیابی سرب از باطله های لیچینگ به‌وسیله روش فلوتاسیون انجام شده است [۶–۸].

مواد و روش‌ها

در این تحقیق برای انجام آزمایش‌های لیچینگ، از محلول اشباع آب نمک (آب معمولی به اضافه نمک خوراکی معمولی) به عنوان عامل لیچینگ استفاده شد. برای تنظیم pH محیط از کلریدریک اسید ۳۷ درصد (Merck) با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد.

آزمایش‌ها در یک بشر ۱۰۰۰ میلی لیتری انجام و برای هم‌زدن محلول از یک هم‌زن مکانیکی استفاده شد. پس از تهیه محلول اشباع آب نمک، نمونه مورد نظر با ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ۰٫۰۰۱ توزین و سپس به داخل محلول اشباع نمک ریخته و هم‌زده شد.

پس از انجام آزمایش به‌منظور جدایش محلول باردار سرب از پسماند لیچ، پالپ حاصل از فرایند شوراب شویی تحت عمل صاف‌کردن قرارگرفته و محلول حاصل که حاوی سرب می‌باشد به آزمایشگاه ارسال و تجزیه شد و بازیابی سرب در هر آزمایش تعیین گردید.

حجم محلول آب نمک اشباع در آزمایش ها ۲۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که مصرف اسید برای تنظیم pH حدود ۲ تا ۳ درصد حجم محلول اولیه (۲۰۰ میلی‌لیتر) یعنی در حدود ۴ تا ۶ میلی لیتر بود و با تزریق کلریدریک اسید در طی فرایند pH مربوط برای هر آزمایش کنترل گردید. همچنین pH درطول آزمایش‌ها تغییرهای کمی در حدود ۰٫۱ تا ۰٫۲ داشته و پس از اتمام آزمایش نیز درهمان حد ثابت بوده است.

برای طراحی آزمایش ها از روش تک عاملی استفاده شد، بدین‌صورت که در هر مرحله مقدار بهینه عامل مورد نظر تعیین و آزمایش های بعدی با مقدار بهینه عامل به‌دست آمده در مرحله‌ی قبل و مقدارهای متغیر دیگر عامل‌ها انجام شد و به همین ترتیب شرایط بهینه برای سایر عامل‌ها تعیین شد [۹و۱۰].

(۱) Choloropolombate
(۲) Brine leach
(۳) Cementation
(٤) Electrowinning
(۵) Intec Zinc Process

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ـ تجزیه کمی جامد باقی‌مانده از لیچ به روش جذب اتمی.

فلز	Zn	Pb	Co	Ni	Cd	Fe	Cu	Mn
درصد	۷/۵۰۰	۹/۵۰۰	۰/۰۰۸	۰/۰۲۸	۰/۰۴۲	۳/۳۱۵	۰/۰۱۷	۰/۰۴۶

جدول ۲ـ تجزیه XRF برای نمونه باطله لیچینگ کارخانه ذوب روی دندی.

Pb	Fe_2O_3	Zn	As	Zr	Cd	TiO_2	CaO	ترکیب
۹/۵۹	۷/۷۰	۱۰/۶۰	۳/۰۶	۰/۰۳	۰/۴۹	۰/۲۲	۱۴/۳۸	درصد
LOI*	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	ترکیب
۱۹/۸۳	۱/۹۱	۵/۲۵	۱۸/۶۴	۰/۰۷	۶/۹۲	۰/۱۲	۱/۱۹	درصد

* افت حرارتی

مطالعه‌های شناسایی نمونه

نمونه معرف تهیه شده به وزن ۲۵۰ کیلوگرم از باطله‌های واحد لیچینگ کارخانه ذوب روی دندی زنجان می‌باشد که به‌وسیله‌ی شرکت کالسیمین برداشت و همگن‌سازی شده است. نمونه برداری با نمونه گیر لوله‌ای در فاصله‌های یک متری از محل انباشت باطله ها انجام شد. در این کارخانه، باطله حاصل از فلوتاسیون کانه سرب خاک معدن انگوران به عنوان کنسانتره روی تحت عملیات لیچینگ با سولفوریک اسید قرار گرفته وکیک فیلتر حاصل از عملیات خنثی‌سازی به عنوان باطله لیچینگ در حاشیه کارخانه انباشت می‌شود [۱۱].

وزن نمونه مورد نظر با استفاده از تقسیم کننده شانه‌ای و نیز روش مخروط‌سازی و ربع کردن کاهش داده شد و سپس برای انجام آزمایش های متفاوت به آزمایشگاه ارسال شد. به منظور تجزیه کمی نمونه از روش جذب اتمی[۱] (AAS) و فلورسانس پرتو ایکس[۲] (XRF) و برای شناسایی کیفی نمونه از تجزیه پراش پرتو X[۳] (XRD) استفاده شد.

تجزیه‌ها به‌وسیله‌ی بخش زمین شناسی اقتصادی دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس انجام شد و دستگاه ازنوع X- Ray Difractometer Philips است. جدول ۱ تجزیه کمی باطله لیچینگ در کارخانه دندی را به روش جذب اتمی نشان می‌دهد. به‌منظور شناخت دقیق عنصرها و میزان هر یک از آنها در نمونه از روش XRF استفاده شد که نتیجه‌های آن در جدول ۲ آورده شده است.

نتیجه‌های تجزیه پراش پرتو X نمونه نیز در شکل ۱ آورده شده است که حاکی از وجود ترکیب سولفاته برای سرب و ترکیب‌هایی مانند سدیم آلومینوسیلیکات[۴]، ژیپس[۵]، وزوویانیت[۶] و جاروسیت[۷] در نمونه است.

برای بررسی تجزیه دانه بندی مواد از روش تجزیه سرندی تر استفاده شد که نتیجه‌های دانه بندی نمونه در جدول ۳ و منحنی آن در شکل ۲ آورده شده است که طبق آن D_{80} نمونه ۱۲۰ میکرون است.

در شکل ۳ نمودار ستونی توزیع سرب در محدوده‌های متفاوت دانه‌بندی از ۳۷ تا ۲۱۰ میکرون نشان داده شده و همان‌طور که ملاحظه می شود تمرکز سرب در ابعاد ۵۳ و ۸۸ میکرون بیش تر از سایر ابعاد است.

مطالعه‌های لیچینگ

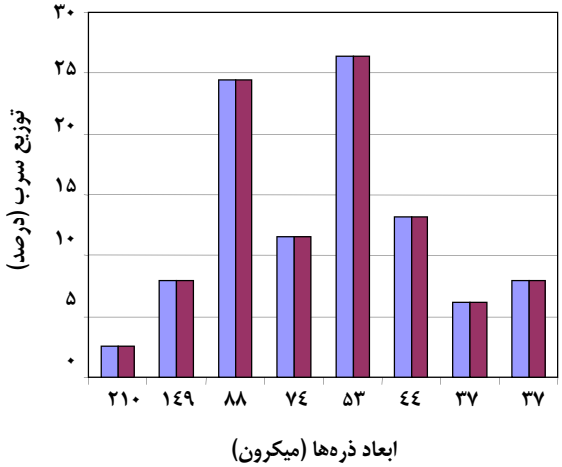
به منظور بررسی عامل‌های موثر بر فرایند شوراب شویی و تعیین شرایط بهینه، آزمایش‌های متعددی انجام شد. باتوجه به مبانی نظری فرایند و نتیجه‌های حاصل از آزمایش‌های اولیه لیچ با آب نمک (محلول اشباع سدیم کلرید)، عامل‌های موثر بر بازیابی سرب در فرایند شوراب شویی و مقدارهای اولیه هرکدام از این عامل‌ها به شرح زیر تعیین شد:

- چگالی پالپ :۱۵۰ گرم بر لیتر
- pH لیچینگ: ۱/۵
- زمان لیچینگ: ۳۰ دقیقه

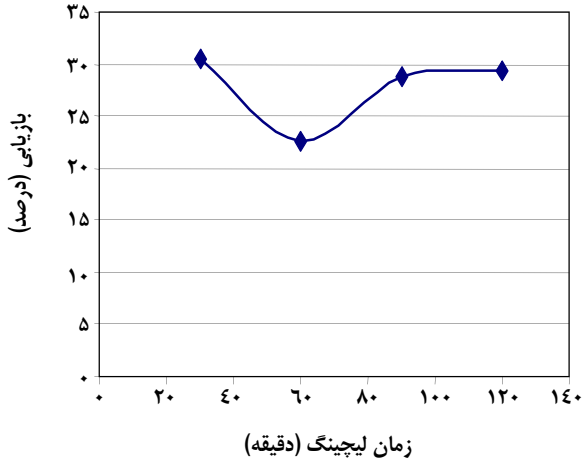
(۱) Atomic Absorption spectroscopy
(۲) X-ray fluorescence
(۳) X-ray diffraction
(٤) Sodium aluminum silicate
(۵) Gypsum
(٦) Vesuvianite
(۷) Jarosite

www.SID.ir

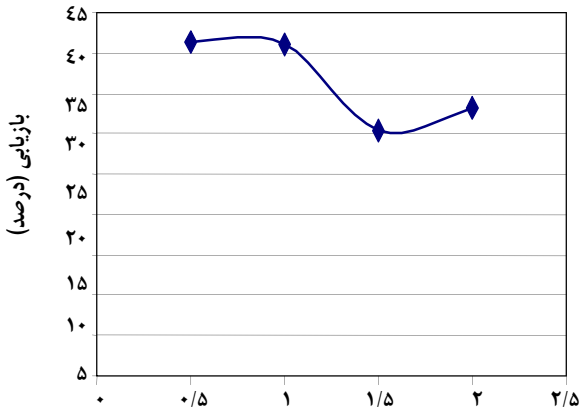
Archive of SID



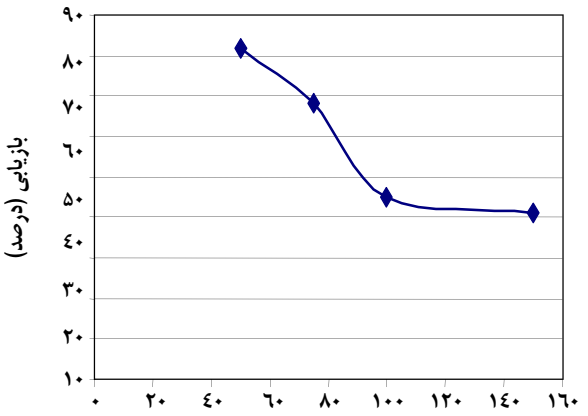
شکل ۳ـ نمودار ستونی توزیع سرب در محدوده‌های متفاوت دانه‌بندی.



شکل ۴ـ تغییرهای بازیابی برحسب مقدارهای متفاوت زمان لیچ.



شکل ۵ ـ تغییرهای بازیابی برحسب مقدارهای متفاوت *pH*.



شکل ۶ ـ تغییرهای بازیابی لیچینگ نسبت به مقدارهای متفاوت چگالی پالپ.

نکته مورد توجه در تنظیم pH محلول، تغییرهای لحظه ای آن در حین فرایند بود، بدین صورت که با تنظیم pH محیط در نقطه مورد نظر ، مقدار آن تغییر یافته و روند افزایشی داشت که برای ثابت نگه‌داشتن آن می‌بایست با تزریق آرام اسید به محیط مانع تغییرهای لحظه‌ای آن شد.

تعیین چگالی بهینه پالپ

بدین منظور درصد جامد پالپ را در ۴ سطح ۵۰ ، ۷۰ ، ۱۰۰و ۱۵۰ گرم بر لیتر تغییر داده، با حفظ سایر شرایط اولیه و مقدارهای بهینه حاصل، بازیابی در هرآزمایش محاسبه شد. مطابق شکل۶ بیشترین بازیابی در چگالی پالپ g/l ۵۰ است.

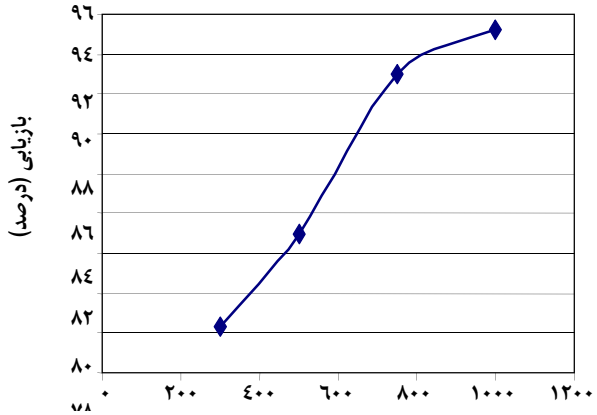
تعیین سرعت بهینه هم‌زدن

بدین منظور با اعمال مقدارهای بهینه پارامترهای موثر در فرایند به‌دست آمده در قسمت‌های قبل، آزمایش‌های بررسی تاثیر سرعت هم‌زدن بر بازیابی فرایند با تغییر سرعت هم‌زدن در ۴ سطح ۳۰۰، ۵۰۰ ،۷۵۰ و ۱۰۰۰ دور بر دقیقه (RPM) طرح ریزی و انجام شد که نتیجه‌های این آزمایش‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است، بنابراین سرعت بهینه هم‌زدن نیز RPM ۱۰۰۰ تعیین شد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود با افزایش سرعت هم‌زدن، سرعت واکنش و در نتیجه میزان بازیابی فرایند افزایش می‌یابد که می‌توان گفت انحلال سرب سولفات در محلول آب نمک از نوع فرایند با کنترل نفوذی[1] است که سرعت اختلاط

(۱) Diffusion controlled processes

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۷ـ تاثیر سرعت همزدن بر بازیابی سرب در شرایط بهینه.

سبب افزایش نفوذ و در نتیجه سرعت واکنش می شود.

در این فرایندها سرعت واکنش شیمیایی در فصل مشترک سیال ـ جامد خیلی بیشتر از سرعت نفوذ مواد واکنش دهنده است. ویژگی‌های این گونه فرایندها عبارت‌اند از:

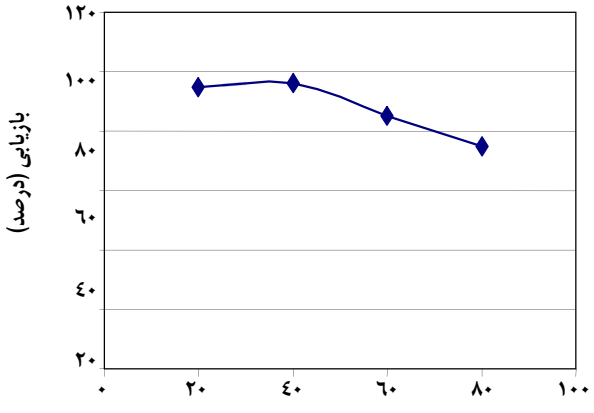
– وابستگی زیاد بین سرعت همزدن محلول و سرعت پیشرفت واکنش و کاهش ضخامت لایه مرزی.

– وابستگی اندک سرعت واکنش به دما، زیرا سرعت نفوذ به میزان کمی از تغییرهای دما تاثیر می‌پذیرد (این مساله در مورد فرایند مورد بحث در آزمایش‌های قسمت بعد قابل ملاحظه است).

تعیین دمای بهینه فرایند

تمام آزمایش‌های مراحل قبل در دمای محیط انجام شد. در عین حال برای بررسی تاثیر افزایش دما بر بازیابی فرایند، چهار آزمایش دیگر با شرایط بهینه به‌دست آمده در دماهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد انجام شد که نتیجه این آزمایش‌ها در شکل ۸ آمده است.

همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است با افزایش دما تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد بازیابی سرب در فرایند کمی افزایش می یابد و پس از آن با افزایش دما کاهش بازیابی مشاهده می شود که علت آن کاهش درجه اشباع نمک در آب با افزایش دماست. بدین‌صورت که در دماهای بالا (۸۰ درجه سانتی‌گراد) درجه اشباع نمک در حد کم‌تر از ۳۰۰ گرم بر لیتر شده و باعث خروج مقدار مازاد نمک به صورت تبلور بلورهای آن و در نتیجه کاهش غلظت نمک در محلول لیچ و به دنبال آن کاهش بازیابی می‌شود. این پدیده در حین انجام آزمایش و در ته ظرف محتوی محلـول صاف شـده



شکل ۸ ـ تغییرهای بازیابی برحسب مقدارهای متفاوت دما.

حاصل از فرایند شوراب شویی ملاحظه شد. تاثیر کاهش غلظت نمک بر بازیابی نیز در آزمایش بعدی بررسی شده است.

بنابراین، با توجه به مطالب ذکر شده و در عین حال تفاوت کم بازیابی در دماهای ۲۰ و۴۰ درجه سانتی‌گراد و لحاظ کردن مسایل اقتصادی، دمای بهینه همان دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد تعیین می‌شود.

آزمایش تکمیلی کاهش درجه اشباع نمک بر بازیابی فرایند

به منظور بررسی امکان استفاده از محلول های آب نمک با میزان نمک کم‌تر، یک آزمایش با میزان نمک ۱۵۰ g/l و حفظ سایر شرایط بهینه انجام شد که همان طور که انتظار می‌رفت با کاهش شدید بازیابی سرب به میزان ۱۶/۸ درصد همراه بود.

نتیجه‌گیری نهایی

با توجه به آزمایش‌های انجام شده، عوامل اصلی موثر در بازیابی فرایند شوراب شویی، چگالی پالپ، زمان لیچینگ، pH پالپ، سرعت همزدن و دمای فرایند تشخیص داده شد که در مجموع شرایط بهینه برای بازیابی سرب از باطله حاصل از فرایند لیچینگ کانه اکسیده روی به روش شوراب شویی به شرح زیر به‌دست آمد:

– چگالی پالپ: ۵۰ گرم بر لیتر
– زمان لیچ: ۳۰ دقیقه
– دمای فرایند: دمای محیط
– سرعت همزدن: ۱۰۰۰RPM
– pH فرایند:۱ (با توجه به تفاوت اندک بـا بازیـابی در شـرایط pH =۰/۵ و در عین حال اسیدیته کم‌تر)

www.SID.ir

Archive of SID

با اعمال شرایط بهینه ذکر شده، حداکثر بازیابی برای فرایند شوراب‌شویی ۹۵/۲۲ درصد به‌دست آمد. همان‌طور که از مجموع مطالب عنوان شده بر می‌آید، چگالی پالپ و سرعت هم‌زدن تاثیرهای بیشتری بر بازیابی فرایند دادند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه تربیت مدرس و همچنین کارخانه ذوب روی دندی (شرکت کالسیمین) به‌دلیل فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۸۴/ ۲/ ٤ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۵/ ۱/ ۲۸

مراجع

[۱] شفایی، سیدضیاءالدین؛ عبداللهی، محمود؛ "هیدرومتالورژی"، جلد اول، دانشگاه شاهرود، (۱۳۷۸).

[۲] اولیاء زاده، منوچهر؛ "هیدرومتالورژی پیشرفته"، دانشگاه تهران ، گروه معدن (۱۳۷۷).

[3] Raghavan, R., Mohanan, P.K., Patnai, S.C., Innovative Processing Technique to Produce Zinc Concentrate from Zinc Leach Residue with Simultaneous Recovery of Lead and Silver, *Hydrometallurgy*, **48**, p. 225 (1998).

[4] WWW.Intec.com.au (2005).

[5] Liao, M.X., Deng, T.L., Zinc and Lead Extraction from Complex Raw Sulfides by Sequential Bioleaching and Acidic Brine Leach, *Minerals Engineering*, **17**, p. 17 (2003).

[6] Dashti, A., Rashchi, F., Abdizadeh, H., Recovery of Lead from Zinc Leach Residue of an Oxidic Ore of Angouran Mine, Mineral Engineering Conference, UK (2002).

[7] Arabpour-Yazdi, M., Rashchi, F., Abdizadeh, H., Anglesite Sulphidization and Flotation: A Study for Lead Recovery from Residues, Mineral Engineering Conference, UK (2002).

[8] Rashchi, F., Sui, C. and Finch, J.A, Sphalerite Activation and Surface Pb Ion Concentration, *International Journal of Mineral Processing*, **67**, p. 43 (2002).

[9] American Cyanamid Company, "Mining Chemicals Hand Book", Revised Edition Mineral Processing Notes No.26, Copyright (1986).

[۱۰] یوسفی، ایرج؛ وفایی فرد، مجید؛ "بررسی عامل‌های موثر بر بازیابی سرب وروی در کارخانه کانه آرایی لکان"، نخستین همایش تخصصی روی ، زنجان، خرداد (۱۳۸۳).

[11] RTZ Consultant, " Characterization of Sample of>2.0 mm HMS Tailing from the Angouran Mine",(1992).

www.SID.ir