Archive of SID

شناسایی نمونه گل قرمز کارخانه تولید آلومینای جاجرم و مطالعه روش‌های بازیابی تیتانیم دی اکسید از آن

رحیم اسم‌خانی*+، بهمن قبادی، اکبر امیرخانی، علی امین‌خانی
خوی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خوی، گروه علوم تجربی، صندوق پستی ۱۷۵-۵۸۱۳۵

چکیده: امروزه با توجه به روند افزایش مصرف تیتانیم دی اکسید و نیزکاهش منابع اولیه آن برای این ماده معدنی،کشورهای متفاوت فعالیت‌هایی را برای بازیابی TiO_2 از رسوبات صنعتی انجام داده‌اند.گل قرمز (Red mud) تولید شده در فرایند آلومینا (روش بایر) نمونه‌ای از این رسوب‌های صنعتی است، که حاوی مقدارهای قابل توجهی TiO_2 است. نظر به این‌که در رسوب‌های صنعتی و لجن‌ها بیشتر عنصرها به صورت ترکیب‌های کمپلکس وجود دارند، لذا روش‌های هیدرومتالورژی برای بازیابی عنصرهای با ارزش از لجن‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. گل قرمز، باطل شستشوی قلیایی بوکسیت در فرایند بایر است که حاوی عنصرهای با ارزش همچون تیتانیم می‌باشد. در شرایط معمولی به ازای هر تن آلومینای تولید شده از فرایند بایر، یک تن باطله (گل قرمز) تولید می‌شود. بنابراین، با توجه به حجم زیاد گل قرمز در این فرایند، درصورت بازیابی اقتصادی TiO_2 افزون بر کاهش آلودگی محیط زیست (گل قرمز خاصیت قلیایی دارد) می‌تواند نیاز به واردات این ماده را نیز کاهش دهد و سود فراوانی را هم به عنوان فراورده‌ی جانبی برای طرح به همراه داشته باشد. برای بازیابی تیتانیم دی اکسید از گل قرمز روش‌های متفاوتی وجود دارد که روش هیدرومتالورژی یکی از این روش‌ها بوده که از سادگی و هزینه کم‌تری برخوردار است. برای بازیابی تیتانیم دی اکسید از گل قرمز کارهای متفاوتی در مقیاس‌های آزمایشگاهی و یا نیمه صنعتی صورت گرفته است که به طور عمومی با روش‌های هیدرومتالورژی و ترکیبی از روش‌های هیدرو و پیرومتارلورژی بوده است. در این پژوهش، ضمن شناسایی گل قرمز تولید شده در فرایند تولید آلومینا در کارخانه تولید آلومینای جاجرم و بررسی ویژگی‌ها و کاربردهای آن، برخی از روش‌های بازیابی TiO_2 از گل قرمز نیزمورد مطالعه قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: آلومینا، گل قرمز، تیتانیم دی اکسید، روش‌های بازیابی TiO_2، فرایند بایر.

KEY WORDS: *TiO_2, Red mud, Alumina, TiO_2 recovery methods, Bayer process.*

مقدمه

معدن بوکسیت جاجرم بزرگ‌ترین معدن از افق شمشک است که تا کنون در البرز شناسایی شده است و موافقت اصولی احداث کارخانه ۲۸۰۰۰۰ تنی تولید آلومینا از بوکسیت جاجرم بر مبنای اکتشافات آن صادر شده است.

کارخانه آلومینای جاجرم به روش بایر- انحلال لوله‌ای، آلومینا با خلوص بالای ۹۹ درصد تولید می‌کند و باطل این فرایند که گل قرمز[۱] نامیده می‌شود حاوی ترکیب‌های با ارزش همچون تیتانیم، آهن، آلومینیم و سیلیس است.

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: resmkhani_84@yahoo.com

(۱) Red mud

www.SID.ir

Archive of SID

امروزه با توجه به روند افزایش مصرف تیتانیم دی اکسید و نیز کاهش منابع اولیه آن برای تولید این ماده معدنی، کشورهای متفاوت فعالیت‌هایی را در مقیاس‌های گوناگون برای بازیابی TiO_2 از رسوب‌ها و باطله‌های صنعتی انجام داده‌اند. گل قرمز تولید شده در فرایند تولید آلومینا (روش بایر) نمونه‌ای از این رسوبات صنعتی است که حاوی مقدارهای قابل توجهی از تیتانیم دی اکسید است.

کارخانه تولید آلومینا از بوکسیت جاجرم به منظور تهیه آلومینا که ماده اولیه اصلی در تولید آلومینیم است، احداث شده است. در این کارخانه از روش انحلال لوله‌ای استفاده می‌شود که به کمک سیستم PLC[1]، واحد نمونه گیری پنوماتیک[2] و آزمایشگاه مرکزی تحت کنترل اتوماتیک قرار می‌گیرد. در این روش سنگ بوکسیت حمل شده از معدن در دو مرحله تا اندازه ۲۰ میلی‌متر خرد می‌شود و سپس بوکسیت، آهک و سود به روش تر آسیا می‌شوند تا دوغاب بوکسیت با ذره‌های معلق در اندازه ۰/۰۰۹ میلی‌متر تولید شود. دوغاب بوکسیت، سیلیس‌زدایی شده و در واحد سیلیس‌زدایی مقدماتی توقف می‌کند. سپس در واحد انحلال لوله‌ای به کمک بخار، ابتدا دمای دوغاب را تا ۲۵۰ درجه سلسیوس بالا می‌برند و با عبور از کوره و راکتور، دما را به ۳۱۴ درجه سلسیوس می‌رسانند. در نتیجه فشار و حرارت زیاد، آلومینای موجود در بوکسیت در سود حل می‌شود و بقیه به‌صورت مواد زاید در دوغاب باقی می‌ماند. دوغاب خنک شده، پس از رقیق شدن به دو جریان لیکور آلومینات و گل قرمز تقسیم می‌شود .

گل قرمز پس از بازیابی سود موجود در آن، به سد باطل منتقل می‌شود. لیکور آلومینات به دست آمده به کمک روش‌های ترسیب و رشد بلور به آلومینیم هیدرات تبدیل و پس از شستشو و صاف کردن به انبار ارسال می‌شود. سپس یا به بازار حمل و یا برای از دست دادن آب موجود به کوره انتقال می‌یابد تا در دمای ۱۲۵۰ ـ ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، آلومینای ماسه‌ای ۹۰ ـ ۸۰ درصد گاما آلومینا و ۲۰ ـ ۱۰ درصد آلفا آلومینیا تولید شود.

بخش تجربی

نمونه برداری

سد باطل کارخانه تولید آلومینای جاجرم از سه بخش تشکیل شده است که در سرتاسر طول و عرض آن بر روی دیواره سد به‌منظور تخلیه گل قرمز لوله‌کشی انجام شده است و در فاصله‌های مشخصی از هم، از لوله‌ها انشعاب گرفته شده است تا گل قرمز به صورت یکنواخت در هر ناحیه تخلیه شود (به‌صورت دوره‌ای در هر مرحله تعدادی از شیرهای تخلیه باز می‌شوند). باطله نهایی فرایند تولید آلومینای جاجرم که غلظتی در حدود ۴۵ درصد وزنی جامد دارد از این نقاط تخلیه می‌شود.

به‌منظور نمونه‌برداری برای انجام آزمایش‌های متفاوت، نمونه‌ها از محل تخلیه گل و در دوره‌های زمانی یکسان (چند ساعت) برداشت شده است. در نهایت به میزان ۵۰ کیلوگرم گل قرمز نمونه‌برداری شد.

آماده سازی نمونه برای انجام آزمایش‌ها

همان‌طورکه گفته شد، نمونه‌های برداشت شده دارای ۴۵ درصد وزنی جامد بوده‌اند، بنابراین برای انجام آزمایش‌های متفاوت باید آماده‌سازی می‌شدند. بدین منظور ابتدا نمونه‌ها را در آون گذاشته تا در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ساعت باقی بمانند و به‌طور کامل خشک شوند. نمونه پس از خشک شدن به حالت متراکم و سخت شده درآمد. بنابراین برای قابل استفاده بودن برای آزمایش‌های متفاوت از یک مرحله سنگ‌شکنی (سنگ شکن غلطکی) برای نرم کردن نمونه استفاده شد. سپس با روش تقسیم چهار قسمتی، چهار نمونه مصرف یک کیلوگرمی برای انجام آزمایش‌های XRD، XRF، جذب اتمی و مطالعه میکروسکوپی تهیه شد،که نتیجه‌های آنالیزهای انجام گرفته در ادامه آورده شده است.

آنالیز XRD(X Ray Diffraction)

نمونه‌ی آماده‌سازی شده برای آنالیز به آزمایشگاه XRD دانشکده علوم در دانشگاه تربیت مدرس ارسال شد. بخشی از ترکیب‌های شناسایی شده در نمونه عبارت‌اند از:

ـ کانکرینیت $(Na_6CaAl_6Si_6(CO_3)O_{24},2H_2O)$

ـ کاتوییت $(Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8)$

ـ هماتیت (Fe_2O_3)

ـ آمسیت $((Mg,Al)_3SiAlO_5(OH)_4)$

همان‌طور که مشاهده می‌شود تنها ترکیب‌های سیلیکاته مضاعف آلومینیم با کلسیم، سدیم و منیزیم به‌همراه اکسید آهن در نمونه گل قرمز در این روش تشخیص داده شد، که البته این امر دلیل بر عدم وجود ترکیب‌های تیتانیم در این نمونه نیست. چرا که

(۱) Programmable logic controller

(۲) Pneumatic mail

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱ـ نتیجه آنالیز XRF نمونه گل قرمز.

درصد	نام ترکیب	درصد	نام ترکیب
۷/۲۱۱	Na_2O	۰/۵۲	K_2O
۱/۴۶۲	Mg O	۱۸/۴۷۳	CaO
۱۵/۸۵۶	Al_2O_3	۷/۵۹۸	TiO_2
۱۴/۱۸۷	SiO_2	۲۰/۲۶	Fe_2O_3
۰/۲۶۵	P_2O_5	۰/۱۱۸	Sr
۲/۳۸۱	SO_3	۰/۱۲۲	Zr
۰/۱۹۴	Cl	۰/۰۳۴	Nb

جدول۲ـ نتیجه آنالیز جذب اتمی نمونه گل قرمز.

درصد	نام ترکیب
۱۸/۸۷	Al_2O_3
۱۵/۴۹	SiO_2
۱۳/۴۵	CaO
۷/۴۸	TiO_2
۲۳/۰۶	Fe_2O_3
۶/۵۲	Na_2O

در این روش شناسایی برخی به دلیل کم بودن عیار یک ترکیب (در این روش بـه طور معمـول ترکیب‌هایی با عیار بالای ۵ درصد قابل شناسایی هستند) یا این‌که به‌دلیل ایجاد یک پیک زیاد به وسیله‌ی ترکیبی ویژه، و موردهای دیگر پیک مربوط به ترکیب‌های دیگر مشخص نمی‌شوند.

آنالیز XRF(X Ray Fluorescence)

به‌منظور مشخص شدن کلیه عنصرهای موجود در نمونه گل قرمز، از آنالیز XRF استفاده شد. برای انجام آنالیز XRF نمونه گل قرمز آماده سازی شده به آزمایشگاه XRF دانشکده علوم در دانشگاه تربیت مدرس ارسال شد که نتیجه آن در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ترکیب‌های عمده موجود در گل قرمز شامل اکسیدهای آهن، تیتانیم، کلسیم، سدیم، آلومینیم و سیلیس می‌باشد.

آنالیز جذب اتمی (Atomic Absorption)

به‌منظور تعیین مقدار دقیق عنصرهای اصلی موجود در نمونه گل قرمز از روش آنالیز جذب اتمی استفاده شد. آنالیز جذب اتمی نمونه گل قرمز در آزمایشگاه زمین شناسی و کانی‌شناسی شرکت تحقیقاتی کانی شناسی و زمین شناسی کانپژو واقع در تهران انجام شد که نتیجه آن در جدول ۲ آورده شده است.

مطالعه‌های میکروسکوپی

مطالعه‌های میکروسکوپی نمونه گل قرمز در شرکت کانپژو انجام شد. با توجه به این‌که برای انجام مطالعه‌های میکروسکوپی نیاز به تهیه مقطع صیقلی و تیغه نازک بود، بنابراین با توجه بـه این‌که نمونه گل قرمـز از ذره‌های بسیـار ریـز و نـرم تشکیـل می‌شود، تهیه مقطع صیقلی از آن ممکن نشـد و تنها از تیغه نازک برای مطالعه میکروسکوپی استفاده شده است. همان‌طور که پیش از این ذکر شد در فرایند بایر که در کارخانه تولید آلومینای جاجرم اعمال می‌شود شستشو و انحلال سنگ بوکسیت و کانی‌های همراه که شامل روتیل و آناتاز نیز می شود در دما و فشار بالا صورت می‌گیرد، بنابراین ترکیب‌های موجود در گل قرمز که باطله این فرایند می‌باشد، به‌طور عمده ترکیب‌های کمپلکس می‌باشند و دارای ساختار بلوری نیستند.

با توجه به مطالعه‌های انجام شده در سایر نقاط جهان که برخی اظهار داشته‌اند کانی‌های تیتانیم (روتیل و آناتاز) پس از فرایند بایر بدون تغییر به باطله گل قرمز منتقل می‌شوند بنابراین برای تصدیق این مساله در نمونه گل قرمز تولید شده در کارخانه آلومینای جاجرم از مطالعه میکروسکوپی استفاده شد، چرا که در مطالعه‌های میکروسکوپی تنها ترکیب‌هایی قابل شناسایی هستند که به شکل کانی[۱] و دارای ساختار بلوری باشند.

با توجه به مطالعه‌های انجام شده ترکیب‌های تیتانیم به فرم روتیل و آناتاز در نمونه گل قرمز شناسایی نشدند. بنابراین، احتمال می‌رود در شرایط انحلال سنگ بوکسیت در دما و فشار بسیار بالا، ترکیب‌های تیتانیم موجود در خاک در اثر واکنش با محلول سود که عامل اصلی لیچینگ (شستشوی قلیایی یا اسیدی) در این فرایند است، تبدیل به‌ترکیب کمپلکس سدیم تیتانات شده باشد [۱ و ۲].

نتیجه‌ها و بحث

گل قرمز، رسوب غنی از آهن است که در نتیجه انحلال بوکسیت به وسیله‌ی سود سوزآور تحت فرایند بایر به منظور استحصال آلومینا تولید می‌شود. واکنش اصلی که در فرایند بایر رخ می‌دهد عبارت است از [۳]:

(۱) Mineral

www.SID.ir

Archive of SID

$$2NaOH + Al_2O_3.3H_2O \rightarrow Na_2O.Al_2O_3 + 4H_2O + Red\ Mud$$

از آنجا که این گل آلوده کننده طبیعت است و در استخرهای محدود و غیر قابل نفوذ ذخیره می‌شود، کارخانه تولید آلومینا به تدریج به وسیله‌ی این استخرها احاطه می‌شود. انتظار می رود که تنها مصرف گل قرمز در مقیاس بزرگ به‌عنوان یک ماده خام اولیه می‌تواند از افزایش استخرها جلوگیری کند. در گذشته تلاش‌های فراوانی به منظور استفاده از گل قرمز برای تولید سیمان، آجرها و غیره شده است [۱].

به طور عمومی انباشته کردن و نگه‌داری گل در استخرهای غیر قابل نفوذ انجام می‌شود. گلاب گل قرمز خاصیت مواد ژلاتینی را داراست. گلاب تاحدی شامل مواد نرمه است که به کندی در آب ته نشین می‌شوند. اندازه واقعی ذره‌ها بین ۱ تا ۸۰ میکرون تغییر می‌کند که بستگی به پارامترهای موجود در هنگام خرد کردن بوکسیت دارد.

بزرگ‌ترین مشکل فرایند بایر مربوط به مرحله بازیابی آب از گل قرمز می‌باشد، چرا که گل مورد نظر حاوی مواد بسیار ریزی است که خاصیت قلیایی و طبیعت کلوئیدی دارد. بنابراین، برای انبار کردن و ذخیره آن نیاز به تالاب‌های وسیع به وسعت ۹۰۰ تا ۱۳۰۰ هکتار است [۳].

گل قرمز شامل مقدارهای زیادی ترکیب‌های با ارزش مثل TiO_2، Al_2O_3، Fe_2O_3 هستند که میزان این ترکیب‌ها بستگی به ترکیب کانی‌شناسی بوکسیت و روش عمل آوری آن دارد. از آنجا که به ازای هر تن Al_2O_3 تولیدی در فرایند بایر ۰/۵ تا ۲ تن گل قرمز تولید می‌شود واضح است که گل قرمز می‌تواند منبع قابل توجهی برای بازیابی فلزهای با ارزش باشد. Fe، Al، Na و Ti فلزهایی هستند که قابلیت استخراج از گل قرمز را دارا هستند، همچنین فلزهای با ارزشی همچون Nb، Ga، V، Zr، Tr و Sc نیز به مقدار کم در گل وجود دارند که استخراج این فلزها به عیار آنها بستگی دارد [۴]. با توجه به این‌که کانی‌های تیتانیم به فراوانی یافت نمی‌شوند و همچنین به سرعت به چرخه برنمی‌گردد و تشکیل نمی‌شود، بنابراین باید در کانی‌های تیتانیم دی اکسید موجود در گل کوشا باشیم تا به صورت باطله به‌همراه گل نباشد. زیرا از یک کارخانه تولید آلومینا با ظرفیت ۲۰۰/۰۰۰ تن در سال می‌تواند میزان ۵۰/۰۰۰ تن، تیتانیم دی اکسید تولید کند.

به‌دلیل سرعت صنعتی شدن جهان، انتظار می‌رود که تولید آلومینا در شروع قرن بیست و یکم نزدیک به ۲۰ میلیون تن در سال برسد که به تقریب از کانه بوکسیت استخراج می‌شوند. نسبت فلـز به‌کانه ۱ به ۵ است و این نسبت برای آینده که میزان بوکسیت‌های با عیار بالا کاهش می یابد به ۱ به ۶ و یا بیشتر خواهد رسید. تحت این شرایط تولید گل قرمز در این قرن به ۱۰۰ میلیون تن در سال خواهد رسید. بررسی نشان داده است که با کمی تغییر در گل و عمل آوری آن، می‌توان آن را در صنایع متفاوت که در جدول ۳ آورده شده است استفاده کرد [۱ و ۴].

جدول ۳ـ کاربرد گل قرمز در صنایع متفاوت [۴].

نوع صنعت	موارد استفاده
مواد شیمیایی	ترکیب‌های پلاستیکی، پلیمر، رنگ، کاتالیست
سرامیک	مواد نسوز، سیمان، کاشی، آجر ساختمانی
متالورژیکی	استخراج (Na_2O، Al_2O_3، Ga، V، TiO_2، Fe)
متفرقه	پرکردن زمین‌ها

کانی شناسی و ترکیبات موجود در گل قرمز

از نظر کانی‌شناسی، گل قرمز شامل همه کانی‌های موجود در کانی اولیه بوکسیت است، به غیر از کانی‌هایی که حین فرایند بایر واکنش شیمیایی انجام داده‌اند [۱ و ۲].

کانی‌های طبیعی موجود در گل قرمز

در عمل استخراج آلومینا به روش بایر، برخی از سازندگان کانه، در شرایط عمل با سدیم هیدروکسید واکنش نداده، و به همان شکل اولیه وارد گل می شوند. به این دسته از کانی‌ها، کانی‌های طبیعی گل قرمز گفته می‌شودکه عبات‌اند از [۱ و ۲]:

ـ کانی‌های آهن: هماتیت (Fe_2O_3) و گوتیت (FeO.OH).

ـ کانی‌های تیتانیم: آناتاز و روتیل با فرمول شیمیایی TiO_2.

ـ کانی‌های سیلیسیم‌دار: که به هر دو شکل طبیعی و مصنوعی وجود دارند. نوع طبیعی آن کوارتز است که به‌عنوان سیلیس غیرفعال شناخته می‌شود. و به شکل SiO_2 نمایش داده می‌شود. این نوع سیلیس بیش از ۲۰ درصد کل سیلیس موجود در گل را شامل می‌شود.

کانی‌های مصنوعی موجود در گل قرمز

این کانی‌ها از واکنش سدیم هیدروکسید با موادی مثل گیبسیت ($Al_2O_3, 3H_2O$)، بوهمیت (Al_2O_3,H_2O)، کائولینیت ($Al_2Si_2O_5(OH)_2$) و غیره حاصل می‌شوند و عبارت‌اند از:

www.SID.ir

Archive of SID

ـ آلومینات سدیم ($NaAlO_2$).

ـ سودالیت $3(Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2).Na_2O.XH_2O$.

با توجه به این‌که سودالیت شامل مقدار قابل توجهی سود است بنابه دلیل‌های اقتصادی لازم است که سود موجود در آن تا حد امکان به‌وسیله‌ی محلول آهک ($Ca(OH)_2$) بازیابی شود. بنابراین، کانی‌های مصنوعی موجود در گل عبارت‌اند از:

ـ کانی‌ها و ترکیب‌های حاوی Al، Si، Na و Ca و ترکیبی از آنها [۱].

ـ کانی‌های آلومینیم‌دار: مثل گیبسیت که از تبدیل خود بخودی سدیم آلومینات حاصل شده و وارد گل می شود.

ـ کانی‌های سیلیسیم دار: کانی‌های سیلیسی موجود در گل قرمز به جز کوارتز معمولا به شکل آلومینیم سدیم سیلیکات و یا کلسیم یافت می‌شوند و فرمول کلی آنها به شکل زیر است:

$3((Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2)X(Na/Ca)H_2O)$

که X در آن یکی از موارد CO_3 و AlO_2 و OH است.

بخش مروری

مروری بر روش‌های فراوری گل قرمز به منظور بازیابی تیتانیم دی اکسید

در ادامه روش‌های بازیابی تیتانیم دی اکسید که در مقیاس‌های متفاوت در دنیا تجربه شده است آورده شده است.

روش Complete benefication

در این روش آلومینیم و آهن و تیتانیم می‌توانند از گل قرمز بازیابی شوند. در این روش ابتدا گل را به‌صورت تر با ذغال ، آهک و سدیم کربنات مخلوط کرده و سپس در دمای ۱۰۰۰ـ۸۰۰ درجه سلسیوس برای کاهش کلوخه‌سازی می‌کنند. محصول کلوخه شده پس از آسیاب کردن، به وسیله‌ی آب به مدت ۱ ساعت و در دمای ۶۵ درجه سلسیوس شستشو داده می‌شود. محلول شستشو حاوی مقدار زیادی آلومینیم است که قابلیت برگشت‌پذیری به سیستم و فرایند بایر را دارد (بازیابی ۸۹ درصد) بخش غیر محلول عملیات شستشو حاوی تیتانیم و آهن است.

در این مرحله با استفاده از جدایش مغناطیسی، تیتانیم به بخش غیر مغناطیسی منتقل می‌شود و در نهایت به وسیله‌ی شستشو با سولفوریک اسید، تیتانیم به تیتانیل سولفات تبدیل شده و به بخش محلول منتقل می‌شود. فراورده‌ی مورد نظر آب کافت شده و تحت عمل تکلیس، تیتانیم دی اکسید تولید می‌شود.

عیار تیتانیم دی اکسید در پایان ۸۹–۸۷ درصد و بازیابی نسبت به بخش غیر مغناطیسی ۷۹–۷۳ درصد است. بخش مغناطیسی در دمای ۱۴۸۰ درجه ذوب شده و تولید دو فراورده‌ی آهن خام و سرباره می‌کند. که عیار آهن خام ۹۴–۹۳ درصد و میزان کربن ۴/۵ درصد و بازیابی آهن نسبت به بخش مغناطیسی ۹۵ درصد است.

روش عمل آوری اسیدی– شستشو ی مستقیم

با توجه به این‌که ترکیب‌های آهن دار و آلومینیومی موجود در گل قرمز قابلیت انحلال در هیدروکلریک اسید را دارا هستند و تیتانیم دی اکسید در HCl حل نمی‌شود در این روش برای افزایش عیار تیتانیم و کاهش ناخالصی‌های آهن دار و آلومینیمی ابتدا گل قرمز به وسیله‌ی هیدروکلریک اسید مورد عمل قرار می‌گیرد، که بدین ترتیب عیار TiO_2 از ۳۱ درصد در خوراک به ۵۸ درصد در بخش غیر محلول افزایش می یابد. حال بخش غیر محلول در مرحله قبل را در دمای ۲۷۰ درجه سانتی گراد با سولفوریک اسید وارد عمل می کنند. پس از آب کافت بخش محلول در pH=۲ و دمای ۸۰ درجه سلسیوس و تکلیس آن فراورده‌ی تیتانیم دی اکسید با عیار ۹۶ درصد تولید می‌شود.

عمل آوری اسیدی بدون استفاده از سولفوریک اسید

در این روش پس از لیچ با هیدروکلریک اسید، به بخش محلول فلوریدریک اسید و NaCl افزوده می شود تا در pH کم‌تر از یک و دمای ۹۵ درجه سلسیوس سیلیسیک اسید راسب شود که به وسیله‌ی صاف کردن، جدا می شود و به رسوب حاوی تیتانیم در بخش لیچ اضافه می‌شود. تبخیر بخش محلول، ترکیبی مشابه کریولیت را تشکیل می‌دهدکه در pH کم‌تر از یک با افزودن هیدروکلریک اسید رسوب می‌نماید. تبخیر محلول مادر که شامل HCl، H_2SiF_6 (جدایش پس ازصاف کرد ن کریولیت) و سیلیسیک اسید و رسوب غنی از تیتانیم، آهن و آلومینیم است (به مدت ۲ ساعت) سبب انتقال $FeCl_3$ و $AlCl_3$ به بخش محلول و ترکیب کلرینه شده تیتانیم دی اکسید به بخش جامد غنی از این ترکیب می‌شود [۳].

روش کلرینا سیون

در این روش برای بازیابی آهن و تیتانیم از مخلوط SO_2 و Cl_2 استفاده می شود،که فلزات را به‌صورت کلرید در می‌آورد. گل قرمز برای حذف سود موجود در آن شسته شده و برای حذف و تبخیر آب

www.SID.ir

Archive of SID

در دمای ۱۰۰۰ ـ ۷۰۰ درجه سلسیوس تکلیس می‌شود. فراورده‌ی تکلیس به وسیله‌ی مخلوطی از Cl_2 و SO_2 کلرینه شده و در مرحله دوم کلردار کردن از مخلوط Cl_2 و S در دمای ۴۵۰ ـ ۳۵۰ درجه سلسیوس استفاده می‌شود. مواد غیرکلرینه شامل سیلیکون و سولفات‌های آلومینیم، سدیم و کلسیم است که برای تولید اکسیدهای مربوط تشویه شده و آن گاز SO_2 بازیابی می‌شود.

گل قرمز قبل از کلردار کردن در دمای ۱۰۰۰ ـ ۸۰۰ درجه سلسیوس تشویه می‌شود تا آهن و به ویژه آلومینیم و سیلیکون موجود درآن کاهش یافته و بدین ترتیب عمل کلردار کردن تیتانیم به صورت انتخابی صورت می‌گیرد. به هرحال فراورده‌ی کلردار شده درمرحله کلریناسیون در دمای ۲۰۰ درجه منقبض و متراکم شده و پس از اکسایش تولید اکسیدآهن نموده و انقباض در دمای ۵۰ درجه سلسیوس تولید تیتانیم دی اکسید می‌کند. بازیابی تیتانیم دی اکسید در این روش ۸۵ درصد بوده و مهم‌ترین ناخالصی آن $SiCl_4$ است [۳].

بازیابی تیتانیم دی اکسید از گل قرمز با استفاده از روش لیچ انتخابی [۶]

پنکاج کاسلیوال[۱] به‌منظور مطالعه سینیتیکی روی واکنش‌های انجام شده در فرایند بازیابی تیتانیم دی اکسید از گل قرمز، آزمایش‌هایی را به روش لیچ انتخابی انجام داده است که در ادامه شرح داده خواهد شد.

آزمایش‌ها در دو بخش انجام می شوند که بخش اول شامل لیچینگ گل قرمز با هیدروکلریک اسید در یک راکتور با همزن و بخش دوم شامل تشویه رسوب حاصل از لیچینگ با سدیم کربنات است. قبل از انجام آزمایش، گل قرمز خرد شده و تا ۸۰- میکرون سرند می‌شود. پس از آن با آب شسته و سپس خشک می‌شود. زمانی‌که گل قرمز به وسیله هیدروکلریک اسید لیچ می شود، اکسیدهای آهن، کلسیم، سدیم و آلومینیم به کلریدهای عناصر مربوطه تبدیل می‌شوند.

حداکثر تغلیظ TiO_2 موجود در گل که می تواند پس از لیچینگ با هیدروکلریک اسید حاصل شود ۴۰ درصد می‌باشد. همچنین برای حصول TiO_2 با خلوص بهتر باید آلومینا و سیلیکا را بازیابی کنیم. این دو ترکیب به وسیله‌ی تشویه رسوب حاصل از لیچینگ با سدیم کربنات بازیابی می‌شوند. زمانی که گل قرمز به‌وسیله‌ی سودا تشویه می‌شود، آلومینا به سدیم آلومینات و سیلیکا به سدیم سیلیکات محلول در آب تبدیل می‌شود. همچنین سدیم کربنات با Fe_2O_3 و TiO_2 نیز واکنش می‌دهد. در طول شستشو، سدیم فریت و سدیم تیتانات به Fe_2O_3 و TiO_2 تبدیل می‌شوند و سدیم سیلیکات در آب حل می‌شود:

$$Na_2CO_3+Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2+CO_2$$

$$Na_2CO_3+Fe_2O_3 \rightarrow Na_2O.Fe_2O_3+CO_2$$

$$Na_2CO_3+TiO_2 \rightarrow Na_2O.TiO_2+CO_2$$

$$Na_2CO_3+SiO_2 \rightarrow Na_2O.SiO_2+CO_2$$

$$Na_2O.Fe_2O_3+H_2O \rightarrow Fe_2O_3+2NaOH$$

$$Na_2O.TiO_2+H_2O \rightarrow TiO_2+2NaOH$$

شرایط بهینه برای تشویه در دمای ۱۴۲۳ درجه کلوین و در مدت زمان ۱۱۵ دقیقه انجام می‌شود. ماکسیمم بازیابی تیتانیم دی اکسید با استفاده از فرایند تشویه ۷۶ درصد و بدون عمل تشویه ۳۶ درصد است.

بازیابی فلزهای با ارزش از نمونه های متفاوت گل قرمز تولید شده در هند با استفاده از روش هیدرومتالورژی [۵ و ۶]

Pradhan و *همکارانش* برای بازیابی فلزهای با ارزش (تیتانیم، آهن و آلومینیم) از گل‌های قرمز تولید شده در هند آزمایش‌هایی را با استفاده از اسیدهای متفاوت (هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید) در غلظت‌های متفاوت انجام داده‌اند.

برای انجام آزمایش‌ها از اسیدهای با غلظت‌های ۳ و۶ نرمال استفاده شد. به‌منظور انجام آزمایش‌ها، ۱۰ گرم از نمونه گل قرمز با ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید به‌مدت ۲۴ ساعت به وسیله‌ی همزن تفلونی مخلوط شده‌اند. میزان انحلال ترکیب‌های متفاوت موجود در گل در اسیدهای متفاوت در جدول ۴ آورده شده است.

بازیابی آهن با هیدروکلریک اسید ۳ نرمال در نمونه‌های متفاوت گل قرمز ۴۱-۷ درصد بوده است درحالی که بازیابی آهن با سولفوریک اسید و نیتریک اسید ۳ نرمال به ترتیب ۱۱-۳ درصد و ۳-۲ درصد بوده است. با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید تا ۶ نرمال میزان بازیابی آهن به ۷۶-۴۳ درصد رسید درحالی که با افزایش غلظت سولفوریک اسید و نیتریک اسید تا ۶ نرمال میزان بازیابی آهن به ترتیب تا ۳۵-۶ و ۷-۱ درصد افزایش یافته است.

(۱) Pankaj Kasliwal. P.S.T. Sai

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۴ـ میزان انحلال گل قرمز در اسیدهای متفاوت.

شرایط آزمایش	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2
3N HCl ,temp=۱۵۰	۵۴/۰۵	۷۶/۲	۲/۷۷
6N HCl ,temp=۱۵۰	۹۲	۸۵	۵/۴۹
3N H_2SO_4 ,temp=۱۵۰	۲۰/۷۴	۷۹/۴	۲/۱۸
6N H_2SO_4 ,temp=۱۵۰	۷۶/۳۹	۹۱/۱	۷/۶۷
6N H_2SO_4 ,temp=۱۹۰	۷۹/۲۶	۹۲	۴/۹۹

جدول ۵ـ میزان ترکیب‌های با ارزش.

Fe_2O_3 موجود در گل (تن در سال)	Al_2O_3 موجود در گل (تن در سال)	TiO_2 موجود در گل (تن در سال)	گل قرمز تولید شده در سال (تن)
۱۱۸/۰۰۰	۹۴/۳۵۰	۳۷/۴۰۰	۵۰۰/۰۰۰

بازیابی آلومینا در هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید به ترتیب ۸۰–۲۸ و ۸۹–۳۵ و ۷۸–۲۰ درصد بوده است. بازیابی تیتانیم در هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید در حدود ۴۱–۴ درصد و در نیتریک اسید در حدود ۱۷–۳ درصد بوده است. به طور کلی جدول ۴ نشان می‌دهد، میزان انحلال ترکیب‌های بالا در اسیدها به این ترتیب هستند: Al>Fe>Ti

همچنین به‌منظور تعیین فشار روی میزان انحلال ترکیب‌های متفاوت آزمایش‌ها روی نمونه گل قرمز به مدت یک ساعت و در فشارهای متفاوت انجام شد که بازیابی آهن و آلومینیم در سطح بسیار بالایی بوده، درحالی که بازیابی تیتانیم در سطح پایینی بوده است.

نتیجه‌گیری نهایی

با توجه به رشد افزایشی مصرف تیتانیم دی اکسید در جهان و کاهش منابع اولیه آن، استفاده از منابعی مانند گل قرمز برای تولید تیتانیم دی اکسید توصیه می‌شود. چرا که بدین ترتیب افزون بر تامین بخشی از تیتانیم مورد نیاز از منابع فرعی می‌توان از آلودگی محیط زیست به‌علت نفوذ محلول‌های شیمیایی به نواحی اطراف جلوگیری کرد. بدیهی است در صورت به نتیجه رسیدن فرایند پیشنهادی برای استخراج TiO_2 که در ادامه ذکر می‌شود، سود قابل ملاحظه‌ای از محل تولید فراورده‌های جانبی عاید کارخانه‌های تولید آلومینا خواهد شد.

با توجه به آنالیزهای انجام شده روی گل قرمز تولید شده در کارخانه تولید آلومینای جاجرم مشاهده می‌شود که این نمونه نیز از سایر گل‌های قرمز تولید شده در نقاط متفاوت جهان مستثنی نمی‌باشد و ترکیب‌های عمده موجود در آن شامل اکسیدهای آهن، تیتانیم و ترکیب‌های کمپلکس سیلیکات آلومینا و کلسیم و سدیم است.

ظرفیت کارخانه تولید آلومینای جاجرم ۲۸۰/۰۰۰ تن آلومینا در سال می‌باشد. در حال حاضر به ازای هر تن آلومینای تولیدی در این کارخانه در حدود ۱/۵ تا ۲ تن گل قرمز تولید می‌شود که با توجه به ظرفیت طراحی کارخانه، میزان گل تولید شده در سال معادل ۵۰۰/۰۰۰ تن خواهد بود. میزان ترکیب‌های با ارزش موجود در گل قرمز بر اساس تولید سالیانه در جدول ۵ ارایه شده است.

همان‌طور که در جدول ۵ ملاحظه می‌شود، سالیانه مقدار ۳۷/۴۰۰ تن تیتانیم دی اکسید، ۹۴/۳۵۰ تن آلومینا و ۱۱۸/۰۰۰ تن اکسید آهن به همراه گل قرمز وارد سد باطل می‌شود که با توجه به روند نزولی میزان منابع طبیعی این ترکیب‌ها و همچنین قیمت بسیار بالا و کاربرد آنها در صنایع متفاوت، استخراج و بازیابی این ترکیب‌ها از گل قرمز تولید شده در کارخانه جاجرم نه تنها نیاز به سدهای باطله با حجم‌های بسیار زیاد و هزینه‌های گزاف را کاهش می‌دهد، بلکه در صورت موفقیت برای بازیابی این ترکیب‌های با ارزش می‌تواند محلی برای کسب درآمد (به صورت فراورده‌ی جانبی) باشد. با توجه به مطالعه‌های انجام شده، واضح است که بازیابی تیتانیم دی اکسید از گل قرمز با روش‌های متفاوت امکان‌پذیر است ولی انتخاب یکی از این روش‌ها نیاز به بررسی فنی و اقتصادی آنها دارد. با این حال روش هیدرومتالورژی از سادگی و هزینه کم‌تر و بازده بیشتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است به ویژه این‌که ترکیب‌های موجود در رسوب‌های صنعتی و لجن‌ها به‌صورت کمپلکس پیچیده است و بازیابی عنصرهای با ارزش از آنها با این روش آسان‌تر و مناسب‌تر می‌باشد.

در میان روش‌های موجود، استفاده از لیچینگ با هیدروکلریک اسید در مرحله اول و سپس لیچینگ پسمانده حاصل از مرحله نخست به‌وسیله‌ی سولفوریک اسید به‌دلیل حذف انتخابی عنصرها و ترکیب‌های مزاحم (بخش عمده ترکیب‌هایی از قبیل آهن، آلومینیم، سدیم و کلسیم) در مرحله اول پیشنهاد می‌شود.

تاریخ دریافت: ۸۵/۱۱/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۶/۱۱/۱

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

[1] Pradeep K. Maitra, Recovery of Titanium Dioxide from Red Mud, UNEP Industry and Environment, (Dy.General Manager, Research and Control Laboratory, Bharat Aluminium Company Ltd., Korba M.P.495-684, India) , July-september (1993).

[2] Kunhalmi, G., The Economical Treatment of Red Mud, Department of Non Ferrous Metals, Faculty of Metallurgy, Technical University, Kosice, Slovakia, pp. 305-308 (1994).

[3] Luigi Piga, Fausto Pochetti and Luisa Stoppa, Recovering Metals from Red Mud Generated During Alumina Production, *JOM (Journal of Metallurgy)*, **22**, p. 54 (Nov. 1993).

[4] Patel, M., Padhi, B.K., Vidyasagar, P. and Pattnaik, K., Extraction of Titanium Dioxide and Production of Building Vricks from Red Mud, *Research and Industry*, **37**, p. 154 (1992).

[5] Pankaj Kasliwal. P.S.T. Sai, Eichment of Titanium Dioxide in Red Mud: A Kinetic Study, *Hydrometallurgy*, **53**, pp. 73-87 (1999).

[6] Yunus Cengeloglu, Esengul Kir and Mostafa Ersoz, Recovery and Concentration of Al, Fe, Ti, Na from Red Mud, *Interface Science*, **244** (2), p. 342 (2001).

www.SID.ir