

استحصال آلومینا از خاکستر باطله‌های کارخانه ذغال‌شویی زرنند

عبدالرضا ایرج منصوری*⁺، مجید طهمورسی، محمد مقتدر

کرمان، ماهان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

چکیده: باطله‌های کارخانه ذغال‌شویی زرنند که خاکستر آنها حاوی حدود ۲۷ درصد آلومینای قابل استحصال است در محلی نزدیک کارخانه انباشته شده اند. میزان این باطله‌ها در حال حاضر حدود ده میلیون تن بوده و روزانه به تقریب هزار تن به آنها افزوده می‌شود. در این پژوهش برای استحصال آلومینای موجود در خاکستر باطله‌ها به ترتیب از فرایندهای سینتر کردن خاکستر باطله با سنگ آهک، لیچینگ سینتر حاصل، حذف سیلیس محلول لیچینگ، رسوب دادن آلومینای محلول لیچینگ به وسیله گاز CO_2 به شکل آلومینیم هیدروکسید و در نهایت تکلیس رسوب مذکور و تهیه آلومینا استفاده شده و شرایط بهینه برای هر کدام از فرایندهای بالا به شرح زیر به دست آمد. شرایط بهینه فرایند سینتر - نسبت مولی CaO/SiO_2 در مواد اولیه: ۱/۸، نسبت مولی Na_2O/Al_2O_3 در مواد اولیه: ۱/۳، دانه بندی مواد اولیه: ۱۲/۵ درصد باقی مانده روی الک ۱۷۰ مش، زمان پخت: ۳۵ دقیقه، دمای پخت: حدود ۱۲۷۵ درجه سانتی‌گراد، نرمی سینتر: $250 m^3/kg$. شرایط بهینه فرایند لیچینگ - حلال مورد استفاده: سود g/l ۵/۶، نسبت جامد به مایع: ۰/۲، زمان: ۳۰ دقیقه، دما: ۶۰ درجه سانتی‌گراد. شرایط بهینه فرایند حذف سیلیس از محلول لیچینگ و رسوب دادن آلومینا - معرف مورد استفاده: سوسپانسیون g/l ۱۰ کلسیم هیدروکسید، نسبت مایع به مایع: ۰/۲، زمان: ۱۵ دقیقه، دما: دمای محیط، میزان گاز CO_2 لازم برای رسوب دادن آلومینای ml ۲۵۰ محلول g/l ۱۶/۵ آلومینا: ۱ لیتر در دقیقه برای ۲۰ دقیقه. شرایط بهینه تکلیس رسوب آلومینیم هیدروکسید، دما: ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، زمان: ۳۰ دقیقه. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که با اعمال شرایط بهینه می‌توان حدود ۷۴ درصد آلومینای موجود در خاکستر باطله‌ها را به صورت آلومینای با خلوص حدود ۹۹ درصد استحصال نمود.

واژه‌های کلیدی: آلومینا، خاکستر باطله‌های ذغال سنگ، سینتر، لیچینگ، حذف سیلیس.

KEY WORDS: Alumina, Coal waste ash, Sinter, Leaching, Desilication.

مقدمه

باطله‌های کارخانه‌های ذغال‌شویی در نتیجه فرایندهای شستشو، تغلیظ و به‌طور کلی فرآوری ذغال‌سنگ معادن به وجود می‌آیند [۱]. از آنجایی که ذغال‌سنگ مورد استفاده در تولید انرژی و همچنین تولید کک متالورژی می‌بایست مواد معدنی و ناخالصی‌های کمی داشته باشد، پس از استخراج تحت عملیات و فرایندهای متفاوتی قرار می‌گیرد. از مهم‌ترین ناخالصی‌های

ذغال سنگ اکسیدهای معدنی (به‌طور عمده اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیم، آهن، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم) هستند که پس از احتراق کامل ذغال سنگ باقی می‌مانند و در اصطلاح خاکستر نامیده می‌شوند [۲]. تاسیسات کارخانه ذغال‌شویی زرنند

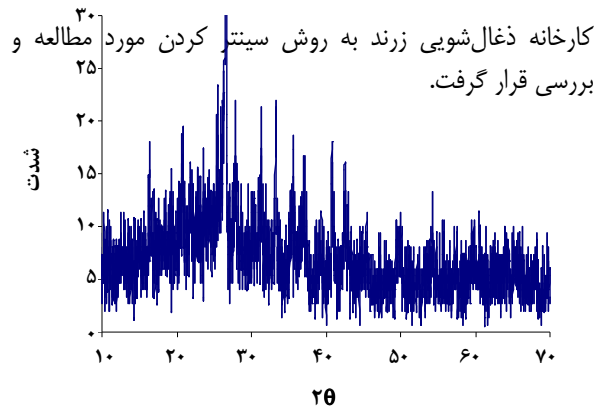
+E-mail: mansori@icst.ac.ir

*به منظور آگاهیه سازی، کاهش خاکستر ذغال و شستشوی ذغال‌های

خام استخراجی معادن اطراف زرنند ایجاد شده و از سال ۱۳۵۷

جدول ۱- ویژگی‌های شیمیایی نمونه های خاکستر باطله و سنگ آهک استفاده شده در مواد اولیه سینتر.

	(%) SiO ₂	(%) Al ₂ O ₃	(%) Fe ₂ O ₃	(%) CaO	(%) MgO	(%) SO ₃	(%) Na ₂ O	(%) K ₂ O	Loss
خاکستر باطله	۵۴٫۴	۲۶٫۲	۵٫۸	۲٫۷	۱٫۸	۱٫۱	۲٫۵	۳٫۶	۰٫۸
سنگ آهک	۴٫۴	۱٫۵	۰٫۹	۵۱٫۵	۰٫۴	۰٫۲	۰٫۴	۰٫۱	۳۹٫۹



شکل ۱- نمودار طیف XRD خاکستر باطله.

روش کار

آماده سازی نمونه

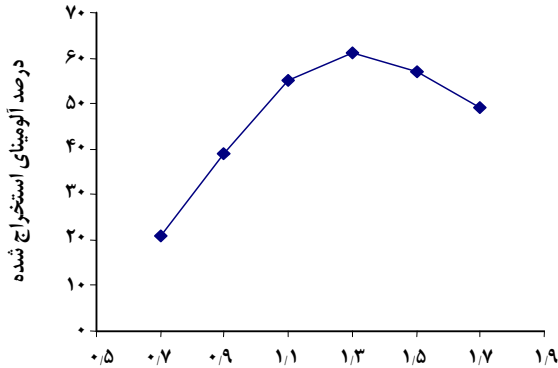
تعداد ۱۰ نمونه در حدود ۲ کیلوگرمی از محل‌های متفاوت باطله‌های انباشته شده برداشته شد و پس از آسیا شدن تا نرمی زیر ۱۵۰ مش در بوته پلاتینی ریخته شده و تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. سپس خاکسترهای به‌دست آمده با هم مخلوط شده و به وسیله‌ی آسیای دیسکی تا نرمی ۸ درصد باقی‌مانده روی الک ۱۷۰ مش پودر شدند. یک نمونه سنگ آهک نیز تا همین نرمی پودر شد. در همه آزمایش‌ها از نمونه‌های خاکستر باطله و سنگ آهک ذکر شده استفاده شد. ویژگی‌های شیمیایی آنها در جدول ۱ منعکس است. همچنین از نمونه خاکستر باطله الگوی پراش پرتو X (XRD) تهیه شد (شکل ۱). لازم به ذکر است از آنجایی که فرایند سینتر بسیار شبیه به فرایند تولید کینکر در کارخانه‌های سیمان است، در مورد دانه‌بندی مواد اولیه همان‌طور که در

شروع به کار کرده است. به طور کلی فرآورده‌های کارخانه ذغال‌شویی زرنند شامل: کنسانتره یا ذغال با خاکستر کم (۱۲ تا ۱۳ درصد خاکستر)، ذغال میانی (۲۵ تا ۳۰ درصد خاکستر) و باطله (۷۰ تا ۷۵ درصد خاکستر) است. کنسانتره به کارخانه ذوب آهن اصفهان حمل می‌شود، ذغال میانی به مصارف سوخت و تولید انرژی می‌رسد و باطله‌ها در محلی نزدیک کارخانه انباشته شده‌اند. از آنجایی که آلومینا ماده‌ای با ارزش بوده و میزان آن در خاکستر باطله قابل توجه است (میزان این ترکیب در خاکستر باطله‌های کارخانه ذغال‌شویی زرنند حدود ۲۷ درصد است) و همچنین با توجه به اینکه در صد زیادی از باطله را خاکستر تشکیل داده است، استحصال آن می‌تواند یکی از راه‌های تبدیل باطله به فرآورده‌های مفید باشد. استحصال آلومینا از خاکستر باطله‌های کارخانه‌های ذغال‌شویی از چند دهه پیش مورد توجه پژوهشگران بوده است [۹-۱۳]. بیشتر پژوهشگران روش سینتر کردن خاکستر باطله با سنگ آهک را مورد بررسی قرار داده‌اند. این روش شامل مراحل: تبدیل باطله به خاکستر به وسیله‌ی سوزاندن مقادیر کمی ذغال موجود در آن، سینتر کردن خاکستر باطله با سنگ آهک، لیچینگ سینتر تولید شده، حذف سیلیس محلول حاصل از لیچینگ و تبدیل یون آلومینیم به رسوب $Al(OH)_3$ و درنهایت تکلیس رسوب مذکور و تبدیل آن به آلومیناست [۱، ۱۰، ۱۱] گرچه برخی از پژوهشگران استخراج آلومینا از باطله‌های ذغال‌سنگ را از راه کاهش کربوترمال در مجاورت نیتروژن نیز مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۲].

با توجه به مقدار زیاد باطله‌های کارخانه ذغال‌شویی زرنند که در حال حاضر حدود ده میلیون تن است و روزانه حدود هزار تن به آنها اضافه می‌شود و با عنایت به مشکلات زیست محیطی ناشی از انباشته شدن این باطله‌ها در محلی نزدیک کارخانه، یافتن راهی برای تبدیل این حجم عظیم باطله به فرآورده‌ها مفید ضروری به نظر می‌رسد. بدین منظور استحصال آلومینا از خاکستر باطله‌های

(یعنی سنجش سطح ویژه برحسب m^2/kg با دستگاه بلین [۱۳]) مورد بررسی قرار گرفت.

۱/۴، ۱/۶، ۱/۸، ۲ و ۲/۲ متغیر بود انجام شد [۱] و براساس این طراحی درصد‌های لازم از خاکستر باطله، سنگ آهک و سود برای



نسبت مولی N/A در مواد اولیه سینتر

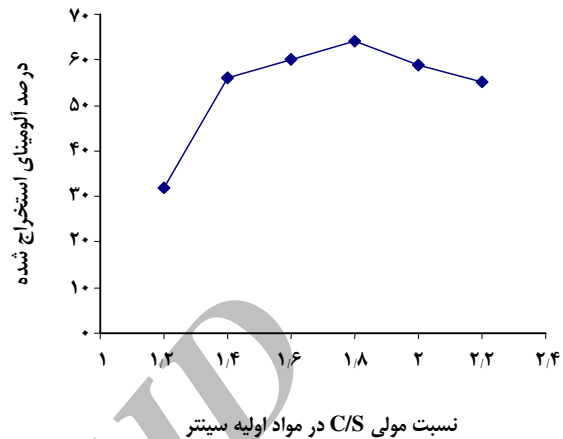
شکل ۳- اثر تغییرات نسبت مولی N/A در مواد اولیه سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج.

تهیه ۱۵۰ گرم مواد خام باهم مخلوط شده و در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. سپس هریک از سینترهای تولید شده تا نرمی حدود $250 m^2/kg$ آسیا شده و آلومینای آنها اندازه‌گیری شد. مقدار معینی از سینترهای مذکور به وسیله‌ی سود $5/6 g/l$ با نسبت جامد به مایع برابر با ۰/۲ و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه [۱۱] طی ۶ آزمایش جداگانه لیچ شده و سپس هر کدام از محلول‌ها از باقی‌مانده حل نشده (لجن سینتر) جدا شدند. لجن به دست آمده از هر آزمایش وزن شده و آلومینای آن اندازه‌گیری شد و در نهایت درصد آلومینای استخراج شده محاسبه شد (شکل ۲).

مواد اولیه ۵ سینتر دیگر در حالی که نسبت مولی C/S برابر با ۱/۸ ثابت نگه داشته بود و نسبت مولی N/A برابر با مقادیر ۰/۷، ۰/۹، ۱/۱، ۱/۳، ۱/۵ و ۱/۷ متغیر بود [۱] طراحی شده و طبق شرایط بالا عمل شد و درصد استخراج آلومینا از هر کدام محاسبه شد (شکل ۳).

آزمایش‌های مربوط به دست آوردن مناسب‌ترین زمان پخت

کارخانه‌های سیمان متداول است (توجه به درصد مانده روی الک ۱۷۰مش) عمل شد. همچنین نرمی سینتر نیز شبیه نرمی کلینکر



شکل ۲- اثر تغییرات نسبت مولی C/S در مواد اولیه سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج.

فرایند سینتر

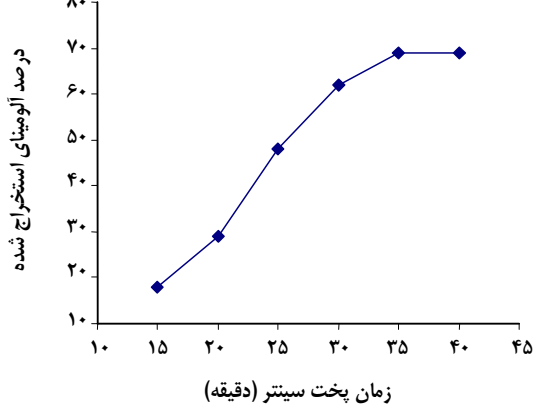
در مرحله تولید سینتر درصد‌های مورد نظر از خاکستر باطله، سنگ آهک و سود به طور کامل مخلوط شده و با افزودن آب به صورت خمیری سفت درآمدند. سپس آنها به صورت گلوله‌های کروی شکل کوچک (نودول) در بوته چینی گذاشته شده و به مدت ۱ ساعت در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا آب آنها تبخیر شود و بالاخره نودول‌های خشک شده در بوته پلاتینی چیده شده و در کوره الکتریکی در دمای حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دیدند تا عمل پخت مواد اولیه (سینتر شدن) انجام گیرد. لازم به ذکر است کلیه‌ی محاسبه‌ها مربوط به طراحی مواد خام سینتر با استفاده از نرم افزار مربوط به طراحی مواد خام سیمان انجام گرفت. ضمن انجام محاسبات مشخص شد که سنگ آهک به تنهایی نمی‌تواند نسبت‌های مورد نظر را تامین کند. به همین علت افزون بر سنگ آهک از سدیم هیدروکسید (سود) نیز استفاده شد.

آزمایش‌های مربوط به طراحی مواد خام سینتر

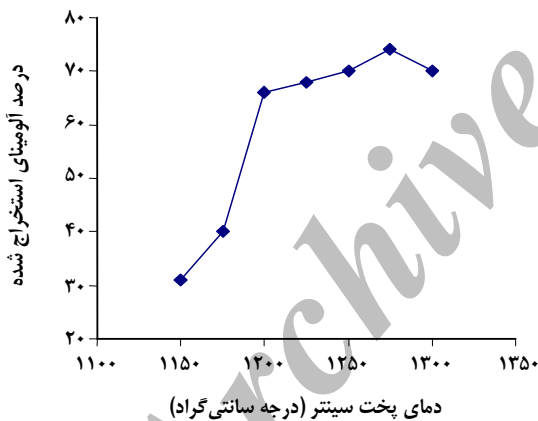
برای به دست آوردن نسبت بهینه مواد اولیه سینتر یک سری ۶ تایی محاسبه‌های مربوط به طراحی مواد خام در شرایطی که نسبت مولی Na_2O/Al_2O_3 (N/A) برابر با ۱/۳ ثابت نگه داشته شده بود و نسبت مولی CaO/SiO_2 (C/S) برابر با مقادیر ۱/۲،

است) رعایت شده بود تهیه شده و تعداد ۶ سینتر با استفاده از همین مواد اولیه و زمان پخت ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ دقیقه

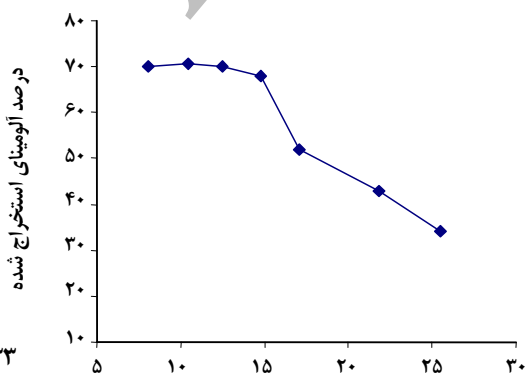
سینتری در شرایط بهینه (شرایط به دست آمده در فرایند سینتر) تولید شده و مقدارهای آلومینا و سیلیس آن اندازه‌گیری شد. سپس به وسیله‌ی آب، محلول سود ۵/۶ g/l و محلول سدیم کربنات



شکل ۴- اثر تغییرات زمان پخت سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج.



شکل ۵- اثر تغییرات دمای پخت سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج.



شکل ۶- اثر تغییرات دمای پخت سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج (درصد باقی‌مانده روی الک ۱۷۰ مش)

مواد اولیه ای که در آن نسبت مولی N/A برابر با ۱/۳ و نسبت مولی C/S برابر با ۱/۸ (این مقادیرها نسبت‌های بهینه به دست آمده از نتیجه‌های آزمایش‌های مربوط به طراحی مواد خام سینتر طبق شرایط ذکر شده در قبل تولید گردید و بعد از لیچینگ درصد آلومینای استخراج شده از هر کدام محاسبه شد (شکل ۴).

آزمایش‌های مربوط به به دست آوردن مناسب‌ترین دمای پخت

مواد اولیه ای با ویژگی‌های مندرج در قسمت قبل تهیه شده و تعداد ۷ سینتر با همین مواد اولیه و پخت در دماهای ۱۱۷۵، ۱۱۵۰، ۱۲۰۰، ۱۲۲۵، ۱۲۵۰، ۱۲۷۵ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۳۵ دقیقه تهیه شد و بعد از لیچینگ درصد آلومینای استخراج شده از هر کدام محاسبه شد (شکل ۵).

آزمایش‌های مربوط به دانه بندی مواد اولیه

مواد اولیه ای با ویژگی‌های مندرج در قسمت قبل تهیه شده و تعداد ۷ سینتر با همین مواد اولیه و با دانه بندی‌های ۲۵/۵، ۲۱/۸، ۱۷/۱، ۱۴/۸، ۱۲/۵، ۱۰/۴ و ۸/۱۱ درصد مانده روی الک ۱۷۰ مش تحت شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش‌های قبل تولید و بعد از لیچینگ درصد آلومینای استخراج شده از هر کدام محاسبه شد (شکل ۶).

آزمایش‌های مربوط به نرمی مناسب سینتر

سینتری با استفاده از مواد اولیه‌ای با ویژگی‌های مندرج در قسمت قبل و پختن در دمای ۱۲۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۵ دقیقه تهیه و میزان آلومینای آن اندازه‌گیری شد که برابر با ۱۳/۶ درصد بود. سپس ۶ نمونه از سینتر مذکور با نرمی‌های ۱۷۳، ۱۹۰، ۲۱۶، ۲۴۸، ۲۶۱ و ۲۸۰ m^۲/kg تهیه شد و بعد از لیچینگ درصد آلومینای استخراج شده از هر کدام محاسبه شد (شکل ۷). پراش پرتو X (XRD) یک نمونه از سینتر تولید شده در شرایط بهینه جهت بررسی فازهای به وجود آمده تهیه شد (شکل ۸).

فرایند لیچینگ

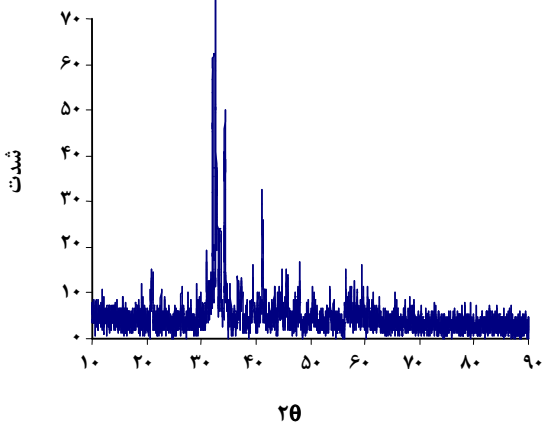
در مرحله لیچینگ، سینتر تولید شده که تا نرمی مناسب آسیا شده است با آب یا یک محلول قلیایی ضعیف با نسبت جامد به مایع معلوم و در مدت زمان مشخصی به هم خورده و سپس محلول حاصل از باقیمانده نامحلول (لجن سینتر) به وسیله‌ی صاف کردن با کاغذ صافی (واتمن شماره ۲) جدا می‌شود.

کوتاه پژوهشی

شکل ۶ - اثر تغییرات نرمی مواد اولیه سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج.

فرایند رسوب دادن آلومینای محلول لیچینگ به وسیله گاز CO_2 و تکلیس آن

۲۵۰ میلی لیتر از یک محلول لیچینگ که سیلیس آن حذف شده و غلظت آلومینا در آن ۱۶/۵ g/l بود به یک ارلن ۵۰۰ ml



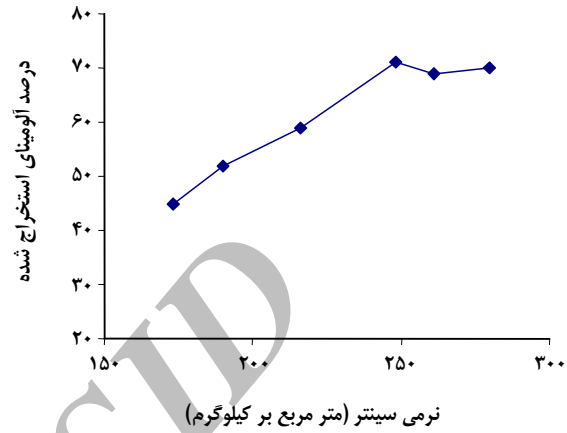
شکل ۸ - نمودار طیف XRD سینتر تهیه شده در شرایط بهینه.

منتقل شده و از داخل آن گاز CO_2 به مدت ۲۰ دقیقه با جریان ثابت (حدود ۱ لیتر در دقیقه) عبور داده شد [۱۰] و سپس رسوب $Al(OH)_3$ به وجود آمده به وسیله صاف کردن از محلول جدا شد. آلومینای محلول اندازه گیری شد و رسوب به دست آمده نیز پس از شستن با آب داغ در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه تکلیس شد [۱۰] و آلومینا به دست آمد. درصد خلوص رسوب به دست آمده به وسیله تجزیه شیمیایی اندازه گیری شده و نمودار پراش پرتو X (XRD) آن نیز تهیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

مواد اولیه

جدول ۱ نشان دهنده تجزیه شیمیایی نمونه های خاکستر باطله و سنگ آهک مورد استفاده است. همان گونه که مشاهده می شود سیلیس و آلومینا به ترتیب بیشترین مقدار را در خاکستر باطله به خود اختصاص داده اند و با بررسی شکل ۱ (XRD) خاکستر باطله مشخص شد که ترکیب های مذکور به صورت



شکل ۷ - اثر تغییرات نرمی سینتر بر درصد آلومینای قابل استخراج.

۳ درصد [۱۱] در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه لیچ شده و محلول به دست آمده از هر آزمایش از جامد باقی مانده (لجن سینتر) جدا شد. لازم به ذکر است که نسبت جامد به مایع برابر با ۰/۲ تنظیم شده بود [۱۱]. میزان آلومینا و سیلیس لجن ها اندازه گیری و درصد استخراج آلومینا و سیلیس برای هر کدام محاسبه شد و مشاهده شد که بیشترین استخراج آلومینا مربوط به محلول سود ۵/۶ g/l است و به همین دلیل آزمایش های مربوط به بهینه سازی شرایط لیچینگ (نسبت جامد به مایع، درجه حرارت و زمان) با همین محلول انجام شد.

فرایند حذف سیلیس

بیشتر پژوهشگران برای حذف سیلیس موجود در محلول لیچینگ، سوسپانسیون ۱۰ g/l کلسیم هیدروکسید را پیشنهاد کرده اند [۱۰ و ۱۱]. در این پژوهش نیز آزمایش هایی با هدف به دست آوردن شرایط بهینه حذف سیلیس (نسبت مایع به مایع، دما و زمان) با استفاده از معرف مذکور انجام شد. لازم به ذکر است تمام آزمایش ها روی یک محلول لیچینگ به دست آمده از مرحله های پیش که غلظت آلومینا و سیلیس در آن به ترتیب ۱۸ و ۲/۴ گرم بر لیتر بود انجام شد.

کانی‌های رسی (آلومینو سیلیکات‌ها) و هم‌چنین کوآرتز هستند و وجود کانی‌های دیگری از جمله هماتیت نیز تشخیص داده شد.

فرایند سینتر

افزایش تولید فازهای کم محلولی مانند $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ می‌شود همان‌طور که مقادیرهای زیاد این نسبت نیز باعث افزایش تولید فازهای کم محلول دیگری مانند $3CaO \cdot Al_2O_3$ می‌شود [۹] که در هر دو صورت میزان استخراج آلومینا کاهش می‌یابد.

شکل ۳ که اثر تغییرهای نسبت مولی N/A در مواد اولیه سینتر بر میزان آلومینای استخراج شده را نشان می‌دهد، نیز مثل شکل ۲ از یک ماکسیمم (در N/A برابر با ۱٫۳) عبور می‌کند. مقادیرهای کم N/A در مواد اولیه سینتر باعث کاهش به وجود آمدن فاز به‌طور کامل محلول $NaAlO_2$ می‌شود و مقادیرهای زیاد این نسبت نیز باعث افزایش تولید فاز کم محلول $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ می‌شود [۱۱، ۱۰، ۱]. که در هر دو حالت میزان استخراج آلومینا کاهش پیدا می‌کند.

تأثیر زمان پخت سینتر بر میزان آلومینای استخراج شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تا حدود ۳۵ دقیقه میزان آلومینای قابل استخراج زیاد شده و بعد از آن ثابت باقی می‌ماند. به نظر می‌آید تا زمان ۳۵ دقیقه تشکیل فازهای محلولی مانند $NaAlO_2$ کامل شده و فازهای کم محلولی مثل $3CaO \cdot Al_2O_3$ تبدیل به فازهای محلول می‌شوند [۹]. بعد از ۳۵ دقیقه به دلیل کامل شدن واکنش‌های مربوط به تشکیل فازهای محلول میزان آلومینای قابل استخراج به تقریب ثابت می‌ماند.

شکل ۵ نشان دهنده اثر دمای پخت سینتر بر میزان آلومینای استخراج شده است وجود ماکسیمم در دمای ۱۲۷۵ درجه سانتی‌گراد گویای این مطلب است که در این دما تشکیل فازهای محلول به حداکثر می‌رسد. در دماهای بیشتر به علت فراربت Na_2O مقدار فاز به‌طور کامل محلول $NaAlO_2$ و متناسب با آن میزان استخراج آلومینا کاهش پیدا می‌کند [۱]. در دماهای کم‌تر تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش زیادی در میزان استخراج آلومینا مشاهده نمی‌شود در حالی که در دماهای کمتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد این کاهش بسیار زیاد بوده که می‌تواند به علت کامل نشدن واکنش‌های مربوط به تشکیل فازها باشد. در مجموع به نظر می‌رسد که گستره‌ی دمایی مناسب برای فرایند سینتر ۱۲۰۰ تا ۱۲۷۵ درجه سانتی‌گراد باشد.

در شکل ۲ اثر تغییرات نسبت مولی C/S در مواد اولیه سینتر بر میزان آلومینای استخراج شده نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودار مربوط از یک ماکسیمم در C/S برابر با ۱٫۸ عبور می‌کند. مقادیرهای کم C/S (سنگ آهک کم) باعث شکل ۶ اثر دانه بندی مواد اولیه سینتر بر میزان استخراج آلومینا را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با کاهش درصد باقیمانده مواد اولیه روی الک ۱۷۰ مش تا ۱۲٫۵ درصد، مقدار آلومینای استخراج شده افزایش پیدا می‌کند و سپس به تقریب ثابت باقی می‌ماند. بدیهی است که کاهش اندازه ذرات باعث افزایش پیشرفت واکنش‌های تشکیل فازهای متفاوت در سینتر می‌شود. در ذره‌های درشت تر درصدی از مواد اولیه به علت درشت بودن ذره‌ها در واکنش‌ها شرکت نمی‌کنند ولی با کاهش اندازه‌ی ذره‌ها میزان مواد اولیه واکنش نکرده کاهش یافته و در ذره‌های ریزتر به تقریب تمامی مواد اولیه وارد واکنش‌ها می‌شوند و به همین دلیل میزان آلومینای استخراج شده تغییر چندانی نمی‌کند.

شکل ۷ نشان دهنده اثر تغییرهای نرمی سینتر بر میزان آلومینای استخراج شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نرمی سینتر تا حدود $250 \text{ m}^2/\text{kg}$ میزان آلومینای استخراج شده نیز افزایش پیدا می‌کند و بعد از آن به تقریب ثابت می‌ماند. با افزایش نرمی، سطحی از سینتر که در تماس با محلول لیچینگ قرار می‌گیرد زیاد شده و میزان حل شدن آلومینا افزایش پیدا می‌کند. فازهای قابل حل در ذره‌های با نرمی بیش از $250 \text{ m}^2/\text{kg}$ زودتر از مدت مشخص لیچینگ حل شده و به همین علت نرمی بیشتر تأثیر چندانی بر میزان آلومینای استخراج شده ندارد.

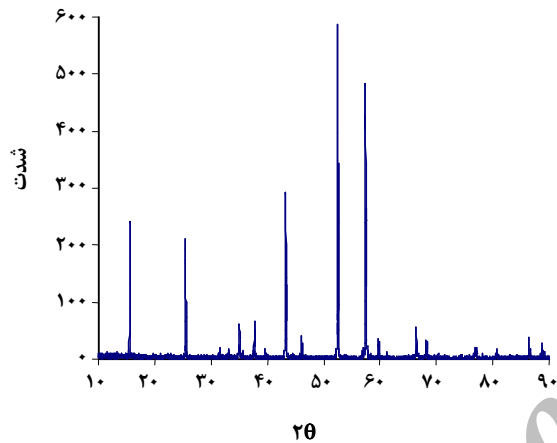
شکل ۸ نشان دهنده پراش پرتو X (XRD) سینتر تولید شده در شرایط بهینه است. با بررسی این شکل فازهای محلولی مانند $NaAlO_2$ ، $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ و فازهای کم محلولی نظیر $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ و $3CaO \cdot Al_2O_3$ تشخیص داده شد. وجود فازهای کم محلول و نامحلول باعث کاهش درصد استخراج آلومینا می‌شود و این موضوع با نتیجه‌های ارایه شده به‌وسیله‌ی پژوهشگران دیگر هم‌خوانی دارد [۹، ۱].

فرایند لیچینگ

پس از انجام آزمایش‌های لیچینگ با آب، محلول سود $5/6 \text{ g/l}$ و سدیم کربنات ۳ درصد مشاهده شد که محلول سود

لیچینگ انتخاب شده و آزمایش‌های بعدی لیچینگ به وسیله‌ی این محلول انجام شد. پس از انجام آزمایش‌ها مشخص شد که مناسب‌ترین نسبت جامد به مایع، دما و زمان به ترتیب برابر با: ۰/۲، ۶۰ درجه سانتی‌گراد و ۳۰ دقیقه می‌باشد.

در این پژوهش، آلومینای باطله‌های کارخانه ذغال‌شویی زرنده طی فرایندهای: سینتر کردن خاکستر باطله با سنگ آهک و سود، لیچینگ سینتر تولید شده، حذف سیلیس محلول لیچینگ، رسوب دادن آلومینای محلول لیچینگ به وسیله‌ی گاز CO_2 و بالاخره تکلیس رسوب مذکور و به دست آوردن آلومینا استحصال شده و شرایط بهینه برای هر کدام از مراحل فوق به شرح زیر به دست آمد.



شکل ۹- نمودار طیف XRD آلومینای استحصال شده.

فرایند سینتر

نسبت مولی C/S در مواد اولیه: ۱/۸، نسبت مولی N/A در مواد اولیه: ۱/۳، دانه بندی مواد اولیه: ۱۲/۵ درصد باقی‌مانده روی الک ۱۷۰ مش، زمان پخت: ۳۵ دقیقه، دمای پخت: حدود ۱۲۷۵ درجه سانتی‌گراد، نرمی سینتر: $250 \text{ m}^2/\text{kg}$.

فرایند لیچینگ

حلال مورد استفاده: سود g/l ۵/۶، نسبت جامد به مایع: ۰/۲، زمان: ۳۰ دقیقه، دما: ۶۰ درجه سانتی‌گراد.

فرایند حذف سیلیس

معرف مورد استفاده: سوسپانسیون g/l ۱۰ کلسیم هیدروکسید، نسبت مایع به مایع: ۰/۲، زمان: ۱۵ دقیقه، دما: دمای محیط.

g/l ۵/۶ بیشترین استخراج آلومینا و سیلیس را دارد. با وجود اینکه سیلیس استخراج شده به وسیله‌ی این محلول نسبت به دو محلول دیگر بیشتر است، نظر به اینکه در مرحله بعدی سیلیس محلول حذف خواهد شد، محلول ذکر شده به عنوان بهترین حلال

فرایند حذف سیلیس محلول لیچینگ

از آنجایی که سیلیس موجود در محلول لیچینگ در مرحله رسوب دادن آلومینا به صورت هم‌رسوبی ایجاد مزاحمت می‌کند، لذا بایستی ابتدا سیلیس محلول حذف شود که برای این کار از سوسپانسیون g/l ۱۰ کلسیم هیدروکسید استفاده شد [۱۰ و ۱۱].

پس از انجام آزمایش‌ها با این سوسپانسیون مشخص شد که مناسب‌ترین نسبت مایع به مایع، دما و زمان به ترتیب برابر با ۰/۲، دمای محیط و ۱۵ دقیقه است.

فرایند رسوب دادن آلومینای محلول لیچینگ و تکلیس آن

آلومینای محلول لیچینگ که در پیش سیلیس آن حذف شده بود به وسیله‌ی دمیدن گاز CO_2 به داخل آن به صورت $Al(OH)_3$ رسوب داده شد. با انجام چندین آزمایش مشخص شد که در دمای اتاق و فشار جو دمیدن گاز CO_2 با میزان ۱ لیتر در دقیقه بعد از حدود ۲۰ دقیقه، به تقریب تمام آلومینای موجود در ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول g/l ۱۶/۵ را به طور کامل رسوب می‌دهد. رسوب حاصل در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت حرارت داده شد و آلومینا به دست آمد [۱۰].

آزمایش نهایی با شرایط بهینه

بر اساس نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده و شرایط بهینه حاصل در مرحله‌ها: تهیه مواد اولیه، تولید سینتر، لیچینگ، حذف سیلیس و رسوب دادن $Al(OH)_3$ و تکلیس آن یک آزمایش استخراج آلومینا از خاکستر باطله انجام شد و میزان استخراج آلومینا اندازه‌گیری شد که برابر با ۷۴ درصد بود. با تجزیه شیمیایی آلومینای به دست آمده مشخص شد که خلوص آن حدود ۹۹ درصد است. پراش پرتو X (XRD) رسوب مذکور (شکل ۹) نیز نشان دهنده درجه خلوص بالای آن است.

نتیجه‌گیری نهایی

رسوب دادن آلومینای محلول لیچینگ

میزان گاز CO_2 لازم برای رسوب دادن آلومینای ۲۵۰ ml محلول ۱۶/۵ g/l آلومینا: ۱ لیتر در دقیقه برای ۲۰ دقیقه.

تکلیس رسوب هیدروکسید آلومینیم

زمان: ۳۰ دقیقه، دما: ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد.
از این حجم عظیم باطله نزدیک به ۱۳۰۰۰۰۰ تن آلومینا قابل استحصال است افزون بر آن می‌توان حدود ۱۳۰ تن آلومینا از ۱۰۰۰ تن باطله‌ای که روزانه تولید می‌شود استحصال کرد. البته لجن سینتر حاصل خود باطله جدیدی است که مشکلات زیست محیطی داشته و استفاده از آن در تولید سیمان مناسب است. نظر

با اعمال این شرایط، حدود ۷۴ درصد آلومینای موجود در خاکستر باطله‌ها با خلوص حدود ۹۹ درصد استحصال شد. با توجه به حجم ۱۰۰۰۰۰۰۰ تنی باطله‌ها و با عنایت به اینکه حدود ۶۵ درصد آنها خاکستر باطله است و حدود ۲۷ درصد خاکستر باطله را آلومینا تشکیل داده است، با یک محاسبه ساده می‌توان دریافت

به محدودیت معادن بوکسیت در ایران انجام فاز نیمه‌صنعتی و صنعتی این پژوهش با به کارگیری شرایط بهینه آزمایشگاهی به دست آمده مفید به نظر می‌رسد.

تاریخ دریافت: ۱۶، ۹، ۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۷، ۴، ۳۱

مراجع

- [1] Padila, R. and Sohn, H.Y., Sintering Kinetics and Alumina Yield Lime-Soda Sinter Process for Alumina from Coal Wastes, *Metallurgical Transactions*, **16B**, p. 385 (1985).
- [۲] نعمت الهی، حسین؛ "کانه آرایی"، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، (۱۳۷۱).
- [3] Farkasova, A., Florekova, L. and Michalikova, F., Project of a Technological Unit for Recovery of Useful Components from Black Coal Fly Ashes from Power Plants, Internal Carpathian Control Conference ICCS 2002, Malenovice, Czech Republic, May 27-30 (2002).
- [4] Matjie, R.H., Bunt, R. and van Heerden, J.H.P., Extraction of Alumina from Coal Fly Ash Generated from Selected Low Rank Bituminous South African Coal, *Mineral Engineering*, **18(3)**, p. 299 (2005).
- [5] Murtha, M.J. and Burnet, G., Some Recent Development in Lime - Fly Ash Process for Alumina and Cement, *Resources and Conservation*, **9**, p. 301 (1982).
- [6] Fronzak, N.R. and Burnet, G., Recovery of Alumina from Fly Ash: Use of Coal Cleaning Refuse as a Mineralizer in the Lime Sinter Process, 2nd Conference on Municipal, Hazardous and Coal Wastes Management., 5 Des., Miami Beach, FL, USA (1983).
- [7] Chou, K.S. and Burent, G., Formation of Calcium Aluminates in the Lime-Sinter Process Part Kinetic Study, *Cement and Concretes Research*, **11(2)**, p.167 (1981).
- [8] Chesley, J.A. and Burnet, G., Sulfate-Resistant Portland Cement from Lime-Soda Sinter Process Residue, Material Research Society Symp., **1**, p.163 (1988).
- [9] Goodboy, K.P., "Investigation of Sinter Process for Extraction of Al_2O_3 from Coal Waste", *Metallurgical Transactions*, **7B**, p. 716 (1976).
- [10] Padila, R. and Sohn, H.Y., "Alumina from Coal Wastes by the Lime - Soda Sinter Process Leaching and Desilication of the Sodium - Aluminate Solutions, p. 21-39 in Light Metal 1983 E.M. Adkins, Ed., TMS-AIME Atlanta Georgia March 6-10 (1983).

- [11] Padila, R. and Sohn, H.Y., Sodium Aluminate Leaching and Desilication in Lime Soda Sinter Process for Alumina from Coal Wastes, *Metallurgical Transactions*, **16B**, p. 707 (1985).
- [12] Dickson, D.M. and Sohn, H.Y., Alumina form Coal Wastes by Reduction in Presence of Nitrogen, p. 3-14 in *Light Metal 1983*, E.M. Adkins, Ed., TMS - AIME Atlanta, Georgia March 6-10 (1983)
- [13] ASTM, C204-90a.

Archive of SID