

لیچینگ انتخابی روی از پسماند کیک گرم صافی کارخانه‌های تولید روی با سدیم هیدروکسید

والح آقازاده*⁺

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی معدن، گروه فرآوری مواد معدنی

عبداله سمیعی بیرق

تهران، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر

محمدهادی سرداری

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی معدن، گروه فرآوری مواد معدنی

چکیده: یکی از پسماندهای با ارزش کارخانه‌های تولید روی کاتدی در ایران، کیک گرم صافی به دست آمده از مرحله حذف کبالت از واحد لیچینگ سنگ معدن روی می‌باشد. این کیک صافی دارای ۱۵-۲۵ درصد روی، ۰.۵-۱.۵ درصد کبالت، ۳-۸ درصد منگنز و مقادیر کمی از سایر عناصر می‌باشد که می‌توان آن را به عنوان منبع ثانویه برای استخراج این فلزها تلقی کرد. در این پژوهش، برای انحلال روی از کیک گرم صافی از لیچینگ انتخابی با سدیم هیدروکسید استفاده شد. روی در غلظت‌های بالای سدیم هیدروکسید با یون هیدروکسید کمپلکس تشکیل داده و به صورت $Zn(OH)_4^{2-}$ وارد محلول می‌شود. پارامترهای مؤثری هم‌چون غلظت سدیم هیدروکسید، دما، نسبت جامد به محلول، سرعت هم‌زدن و دانه بندی کیک بر انحلال روی از کیک گرم صافی مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد دما و غلظت سدیم هیدروکسید تأثیر چشمگیر و اندازه‌های ذره‌ها در بازه اندازه‌های مورد بررسی تأثیر کمی بر انحلال روی دارد. نتیجه‌ها نشان داد که در دو مرحله لیچینگ در شرایط مناسب در دمای ۹۵ درجه سلسیوس، غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید، نسبت جامد به محلول (گرم بر میلی لیتر) ۱ به ۱۰، سرعت هم‌زدن ۸۵۰ دور بر دقیقه و اندازه ذره‌های ۳۸-۷۵ میکرون، می‌توان به بازیابی ۹۵.۶۶ درصد رسید.

واژه‌های کلیدی: روی، کیک گرم صافی، لیچینگ قلیایی، سدیم هیدروکسید.

KEY WORDS: Zinc, Hot filter cake, Alkaline leaching, Sodium hydroxide.

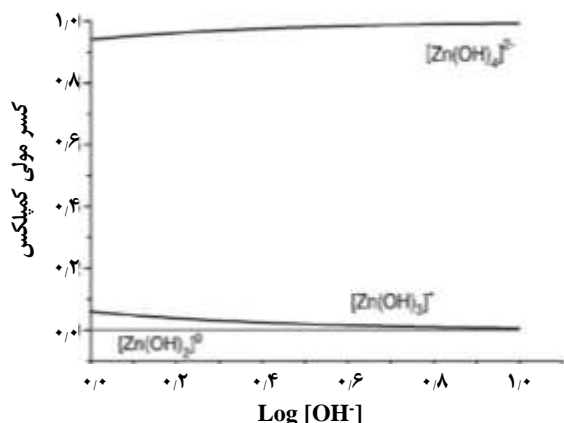
مقدمه

و کیک سرد صافی شناخته می‌شوند. خوراک پرعیار دارای روی، ابتدا طی یک مرحله با سولفوریک اسید لیچ می‌شود. در مرحله بعد، فرایند خنثی‌سازی با آهک بر روی آن انجام و با فیلتراسیون

کارخانه‌های لیچینگ روی که از معدن انگوران زنجان تغذیه می‌شوند، در طول فرایند سبب تولید سه نوع پسماند جامد می‌شوند که به ترتیب به عنوان کیک صافی لیچینگ، کیک گرم صافی

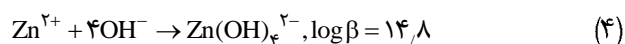
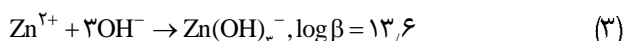
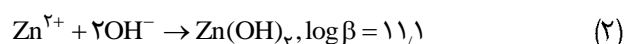
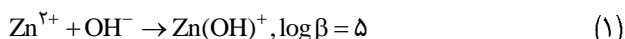
+E-mail: v.aghazadeh@sut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- نمودار تغییرات کسر مولی کمپلکس هیدروکسی روی تشکیل شده در محیط NaOH [۸].

غلظت ۵ مولار سدیم هیدروکسید در ۹۰ دقیقه حل می‌شود [۵]. پژوهش‌های همانندی توسط رسولی و همکاران (۲۰۱۲ میلادی) بر روی کیک سرد صافی صورت گرفته است که در نتیجه دو مرحله استخراج قلیایی در دمای ۷۵ درجه سلسیوس، غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید و نسبت جامد به محلول ۱:۱۰، در زمان ۶۰ دقیقه، ۹۸ درصد روی از محلول به صورت کمپلکس آنیونی $Zn(OH)_4^{2-}$ استخراج شد، در حالی که نیکل و کادمیوم در پسماند باقی ماندند [۶]. لیچینگ ترکیب‌های روی در محلول سدیم هیدروکسید منجر به تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسی گوناگونی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس می‌شود که در زیر به آنها به همراه ثابت پایداری آنها اشاره شده است [۷، ۸].



کمپلکس‌های به دست آمده از استخراج روی در محیط سدیم هیدروکسید در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، برتری ترکیب $Zn(OH)_4^{2-}$ در سامانه استخراج مورد انتظار است و تخمین زده می‌شود که بیش از ۹۵ درصد از گونه‌های روی موجود بدین شکل باشند [۱۰-۸].

منابع دیگری نیز بالا بودن قدرت انتخابی استخراج قلیایی روی را نسبت به سایر عناصر تأیید می‌کنند. به علت بالا بودن

محلول خنثی‌شده، کیک مرحله استخراج به دست می‌آید. در مرحله دوم، پتاسیم پرمنگنات برای رسوب عنصر کبالت از محلول به دست آمده از مرحله اول افزوده می‌شود و عمل صاف کردن بر روی محلول انجام می‌گیرد. صافی کیک به دست آمده در این مرحله، کیک گرم صافی نام دارد. این پسماند، کیک کبالت نیز نامیده می‌شود که دارای ۱۵-۲۵ درصد روی، ۰/۵-۱/۵ درصد کبالت، ۳-۸ درصد منگنز و مقادری از سایر عناصر می‌باشد. به محلول به دست آمده از مرحله دوم، پودر روی و مس سولفات اضافه شده و در ادامه مورد عمل صاف کردن قرار می‌گیرد. پسماند جامد به دست آمده از این مرحله کیک سرد صافی نام دارد که دارای ۴۵-۵۵ درصد روی، ۵-۱۵ درصد کادمیوم، ۳-۵ درصد منگنز و مقادری از سایر عناصر می‌باشد. محلول به دست آمده دارای کمترین ناخالصی است و برای تولید روی کاتدی به سالن الکترولیز فرستاده می‌شود [۱].

برای استخراج روی از کیک گرم صافی، می‌توان از عامل‌های اسیدی و قلیایی استفاده کرد. علت این امر خاصیت آمفوتری فلز روی می‌باشد [۲]. علمداری و همکاران (۲۰۰۶ میلادی) با استخراج کیک گرم صافی با سولفوریک اسید و بررسی تأثیر پارامترهای گوناگون بر بازیابی روی، شرایط مناسب غلظت سولفوریک اسید ۰/۳ مولار، دمای ۲۵ درجه سلسیوس با نسبت استوکیومتری اسید به جامد ۰/۸۵ در ۲ دقیقه را پیشنهاد کردند [۳]. عیوضی و همکاران (۲۰۰۷ میلادی) نیز در زمان بررسی استخراج فلزها از کیک گرم صافی با عامل انحلال سولفوریک اسید دیدند که در شرایط مناسب دمای ۶۰ درجه سلسیوس، pH برابر با ۳، نسبت جامد به محلول ۱:۶، سرعت همزدن ۷۰۰ rpm و زمان ۱۲۰ دقیقه، بیشترین مقدار انحلال روی برابر با ۹۴ درصد به دست می‌آید [۴]. از جمله معایب استفاده از استخراج اسیدی بر روی این کیک، انحلال دوباره سایر عناصر مانند کبالت و منگنز، همراه با روی می‌باشد که برای خالص سازی محلول می‌بایست تدابیری همچون افزودن چندین مرحله سمانتاسیون و غیره اندیشیده شود. برتری استفاده از عامل‌های استخراج قلیایی، انتخابی بودن آنها در انحلال عناصر خاصی مانند روی حین فرایند استخراج می‌باشد. ژائو و استنفورت^(۱) (۲۰۰۰ میلادی) برای تولید پودر روی از کانسنگ‌های اسمیت‌زونیت از عامل استخراج سدیم هیدروکسید استفاده کردند. نتیجه‌ها نشان داد بیش از ۸۰ درصد روی در شرایط دمای ۹۵-۹۰ درجه سلسیوس،

(1) Ghao & Stanforth

جدول ۳: پارامترهای مورد بررسی در لیچینگ روی از کیک گرم صافی.

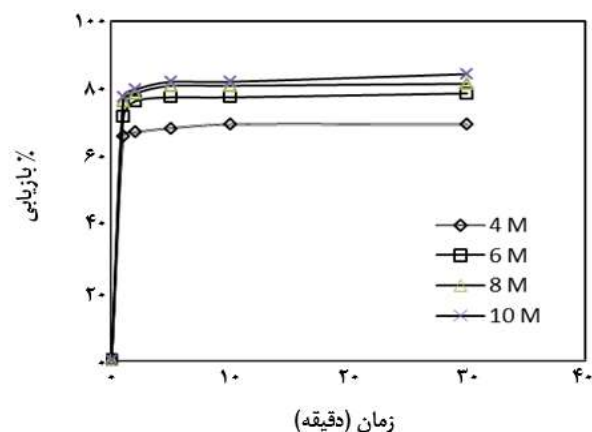
پارامتر	مقدارهای
غلظت سدیم هیدروکسید، مولار (M)	۱۰، ۸، ۶، ۴
دما (درجه سلسیوس)	۹۵، ۸۵، ۶۵، ۴۵
نسبت جامد به محلول، گرم بر میلی لیتر (S.L)	۱/۲۰، ۱/۱۰، ۱/۶، ۱/۵
سرعت همزن، دور بر دقیقه (rpm)	۱۱۰۰، ۸۵۰، ۶۰۰
اندازه ذرات، میکرون (μm)	۱۰۶-۱۵۰، ۷۵-۱۰۶، ۳۸-۷۵

نتیجه‌ها و بحث

تأثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر انحلال روی از کیک گرم صافی

شکل ۳ اثر غلظت سدیم هیدروکسید بر انحلال روی در بازه ۴ تا ۱۰ مولار سدیم هیدروکسید، در دمای ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و دور هم‌زدن ۸۵۰ rpm را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که غلظت سدیم هیدروکسید نقش به‌سزایی در انحلال روی دارد. به نحوی که با افزایش غلظت روی از ۴ مولار به ۱۰ مولار، استخراج روی از ۶۹/۶ درصد به ۸۴/۵ درصد می‌رسد.

با توجه به معادله (۴)، با افزایش غلظت OH^- واکنش به سمت راست پیش رفته و انحلال روی بیشتر می‌شود. همچنین از روی منحنی‌ها مشخص است که با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید از ۸ مولار به ۱۰ مولار، بازیابی چندانی نکرده است. در نتیجه غلظت ۸ مولار به عنوان غلظت مناسب در این قسمت انتخاب شد و در ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین شکل نشان می‌دهد در تمامی غلظت‌های سدیم هیدروکسید سرعت واکنش خیلی بالا است به طوری که در چند دقیق اول بازیابی به یک مقدار بیشینه رسیده و ادامه زمان استخراج تأثیری بر انحلال روی ندارد. این شکل نشان می‌دهد روی از کیک گرم صافی به صورت یک مرحله ای حل می‌شود و بعد از چند دقیقه به احتمال خیلی زیاد باقیمانده ترکیب‌های نامحلولی از روی که در هیدروکسید سدیم قابل حل نیستند باقی می‌مانند.



شکل ۳- اثر غلظت هیدروکسید سدیم بر انحلال روی (دمای ۸۵°C، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت هم‌زدن ۸۵۰ rpm).

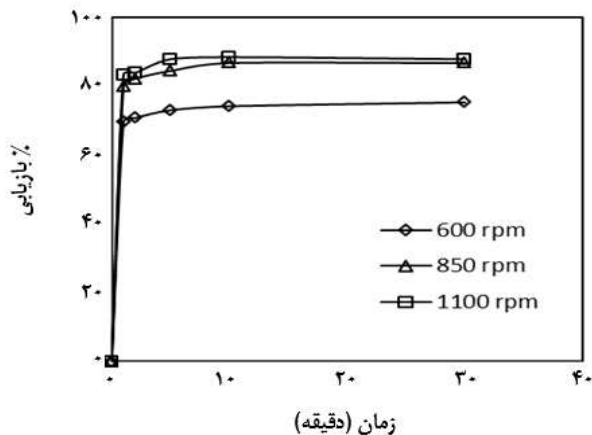
انحلال روی در دماهای گوناگون انجام شد شکل ۴ تأثیر گرما بر انحلال روی از کیک گرم صافی در بازه دمایی ۴۵-۹۵ درجه سلسیوس، در شرایط غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و دور هم‌زدن ۸۵۰ rpm را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که دما تأثیر چشمگیری بر انحلال روی دارد. با افزایش دما از ۴۵ به ۹۵ درجه سلسیوس، استخراج روی از ۶۸/۵ درصد به ۸۶/۸ درصد می‌رسد. در نتیجه دمایی ۹۵ درجه سلسیوس به عنوان دمای مناسب انتخاب و در سایر آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

اثر نسبت جامد به محلول بر انحلال روی از کیک گرم صافی

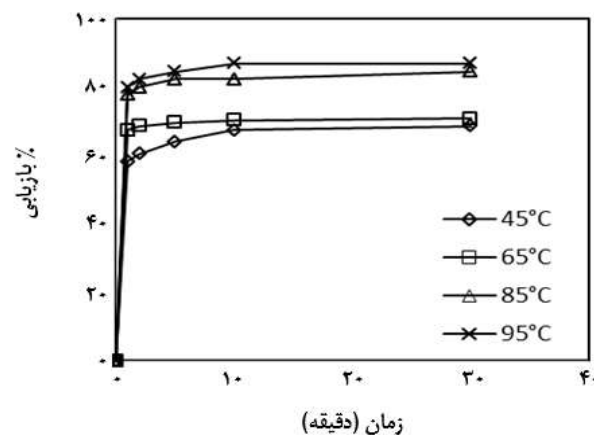
به منظور بررسی اثر نسبت جامد به محلول بر بازیابی روی، آزمایش‌هایی با شرایط غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید، دمایی ۹۵°C و سرعت هم‌زدن ۸۵۰ rpm انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۵ آورده شده است. در بازه در نظر گرفته شده،

اثر دما بر انحلال روی از کیک گرم صافی

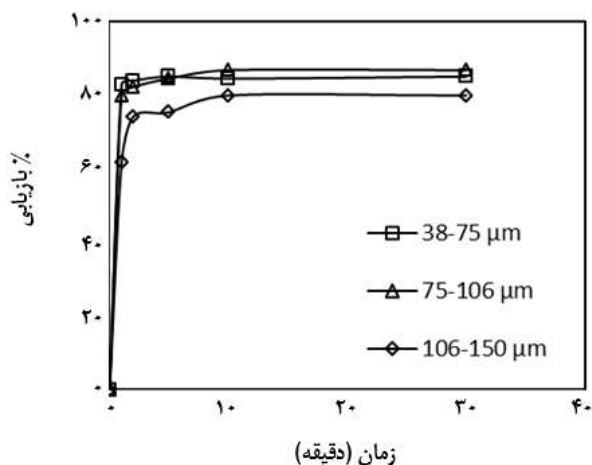
به طور عموم تأثیر دما بر بیشتر واکنش‌ها مثبت می‌باشد، یعنی با افزایش دما افزایش سرعت واکنش و بازیابی رخ می‌دهد. در نتیجه آزمایش‌هایی به منظور بررسی اثر دما بر بازیابی



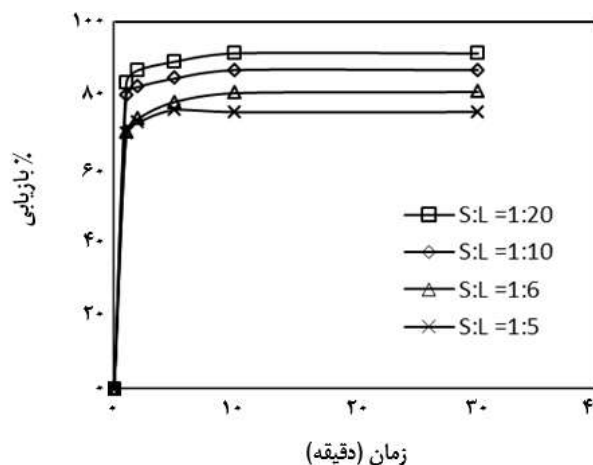
شکل ۶ - اثر سرعت هم زدن پالپ بر انحلال روی (غلظت ۸ مولاری سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵°C و نسبت جامد به محلول ۱:۱۰).



شکل ۴ - اثر دما بر انحلال روی (غلظت ۸ مولاری سدیم هیدروکسید، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت هم زدن ۸۵۰ rpm).



شکل ۷ - اثر دانه‌بندی بر انحلال روی (غلظت ۸ مولاری سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵°C، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت هم زدن ۸۵۰ rpm).



شکل ۵ - اثر نسبت جامد به محلول بر انحلال روی (غلظت ۸ مولاری سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵°C و سرعت هم زدن ۸۵۰ rpm).

در شرایط غلظت ۸ مولاری سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵ درجه سلسیوس و نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

بازیابی روی از ۷۵/۳ درصد در سرعت هم زدن ۶۰۰ rpm به ۸۴/۵ درصد در سرعت همزنی ۸۵۰ rpm می‌رسد و تغییرهای کمتری بین سرعت ۸۵۰ rpm و سرعت ۱۱۰۰ rpm (حدود ۱/۵ درصد) دیده می‌شود. از سوی دیگر در سرعت‌های همزنی بالا، به علت ایجاد تلاطم شدید و سرریز شدن پالپ از راکتور و در سرعت‌های پایین همزنی به علت ناقص بودن سیکل همزنی و ته نشین شدن مواد؛ سرعت هم زدن ۸۵۰ دور بر دقیقه به عنوان سرعت مناسب تلاطم پالپ انتخاب شد.

نسبت جامد به محلول تأثیر چشمگیری بر انحلال روی دارد. دیده می‌شود که میزان بالای سدیم هیدروکسید در محلول، امکان انحلال روی از کیک صافی را تسهیل می‌کند. به طوری که میزان روی حل شده از ۷۵/۴ درصد در نسبت جامد به محلول ۱:۵ به ۸۶/۸ درصد در نسبت انحلال ۱:۱۰ و ۹۱/۴ درصد در نسبت انحلال ۱:۲۰ می‌رسد. از این رو نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ به عنوان نسبت مناسب انتخاب شد.

بررسی اثر سرعت هم زدن بر انحلال روی از فیلتر کیک گرم

در ادامه بررسی پارامترهای موثر بر بازیابی انحلال روی، اثر سرعت هم‌زدن محلول در سه سطح ۶۰۰، ۸۵۰ و ۱۱۰۰ دور بر دقیقه

نتیجه گیری

انحلال روی از کیک گرم صافی توسط استخراج انتخابی در محلول سدیم هیدروکسید مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند غلظت سدیم هیدروکسید، دمای استخراج، نسبت جامد به محلول، سرعت هم‌زدن و دانه‌بندی کیک صافی بر انحلال روی مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه‌های زیر به دست آمد.

- نمودارهای گوناگون انحلال روی از کیک گرم صافی نشان می‌دهد که بیشترین بخش از روی به سرعت حل می‌شود. در ادامه با افزایش هر چه بیشتر زمان افزایش چندانی در میزان انحلال روی دیده نمی‌شود.

- طی استخراج کیک گرم صافی با سدیم هیدروکسید، روی بیشتر به صورت کمپلکس $Zn(OH)_4^{2-}$ وارد محلول می‌شود. در حالی که سایر عناصر مانند کبالت و منگنز در پسماند جامد باقی می‌مانند.

- دما (۹۵-۴۵ درجه سلسیوس) و غلظت سدیم هیدروکسید (۱۰-۴ M) مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در استخراج قلیایی روی به شمار می‌آیند. برای پایدار ماندن روی به صورت محلول به صورت کمپلکس $Zn(OH)_4^{2-}$ به غلظت بالایی از سدیم هیدروکسید نیاز می‌باشد.

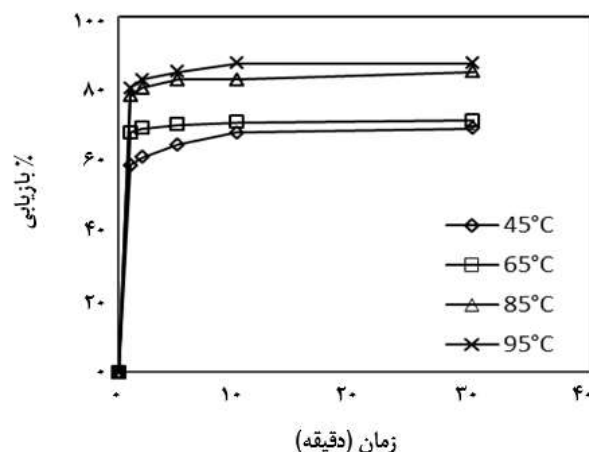
- میزان روی حل شده در بازه‌های ابعادی بررسی شده نشان داد که میزان انحلال به تقریب مستقل از اندازه ذره‌ها می‌باشد.
- شرایط مناسب استخراج قلیایی در مرحله اول، غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت هم‌زدن ۸۵۰ rpm به دست آمد که در این شرایط بازیابی به ۸۶/۸ درصد رسید.

- بازیابی نهایی با احتساب مرحله دوم بر روی پسماند جامد باقی مانده از مرحله اول استخراج در شرایط غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت هم‌زدن ۸۵۰ rpm به ۹۵/۶ درصد رسید.

قدردانی

از مسئولان محترم آزمایشگاه آنالیز دانشکده مهندسی معدن دانشگاه صنعتی سهند تبریز و شرکت مهندسی و تحقیقاتی فلزهای غیرآهنی که شرایط تجزیه دقیق را فراهم کرده و همکاری لازم را مبذول نمودند، قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۲/۸



شکل ۸ - نمودار تغییرات انحلال روی در مرحله دوم استخراج (غلظت ۸ مولار هیدروکسید سدیم، دمای ۹۵°C، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت بهم‌زدن ۸۵۰ rpm).

بررسی اثر دانه‌بندی بر انحلال روی از کیک گرم صافی

شکل ۷ اثر دانه‌بندی را بر بازیابی روی در شرایط غلظت ۸ مولار هیدروکسید سدیم، دمای ۹۵ درجه سلسیوس و سرعت هم‌زدن ۸۵۰ rpm نشان می‌دهد. میزان روی استخراج شده از ابعاد ۷۵-۳۸ میکرون حدود ۳/۵ درصد بیشتر از ابعاد ۱۵۰-۱۰۶ میکرون می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در بازه ابعادی در نظر گرفته شده، میزان انحلال روی تقریباً مستقل از ابعاد می‌باشد.

نتیجه‌های به دست آمده از مرحله دوم استخراج

نتیجه‌های آزمایش‌های قبلی نشان دادند که در یک مرحله آزمایش و در شرایط مناسب به بازیابی بیشتر از ۸۷٪ نمی‌توان دست یافت. در نتیجه به منظور افزایش بیشتر بازیابی آزمایش بر روی جامد باقی‌مانده از مرحله اول استخراج با شرایط غلظت ۸ مولار سدیم هیدروکسید، دمای ۹۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ و سرعت هم‌زدن ۸۵۰ rpm انجام گرفت. درصد بازیابی روی در شکل ۸ نشان داده شده است. طبق نتیجه‌های به دست آمده در مرحله دوم استخراج، مقدارهایی از روی موجود در پسماند، دوباره حل می‌شود. بدین ترتیب بازیابی کل از ۸۶/۶ درصد به ۹۵/۶ درصد می‌رسد. علت افزایش بازیابی در این مرحله به خاطر در تماس بودن دوباره محلول جدید سدیم هیدروکسید با جامد باقی مانده می‌باشد.

مراجع

- [۱] خدادادی، احمد؛ کلینی، سیدجواد؛ مرادخانی، داوود؛ صداقت، بهزاد؛ مرزبان، مهدی؛ بررسی امکان جلوگیری از انتقال فلزات سنگین پسماندهای کارخانه‌های تولید روی به محیط زیست، نشریه علمی پژوهشی مهندسی معدن، (۴): ۲۹-۳۶ (۱۳۸۶).
- [2] Cheng R., Overby J., "General Chemistry: The Essential Concepts", Six Edition, McGraw Hill, (2008).
- [3] Haghshenas D.F., Darvishi M., Shabestari Z.M., **Leaching Recovery of Zinc, Cobalt and Manganese from Zinc Purification Residue**, *International Journal of Engineering Transactions B: Application*, **2**: 133-140 (2007).
- [4] Eivazi A.R.H., Alamdari E.K., Moradkhani D., Salardini A.A., **Kinetic Analysis of Isothermal Leaching of Zinc from Zinc Plant Residue**, *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, **2**: 10-20 (2013).
- [5] Zhao Y., Stanforth R., **Production of Zn Powder by Alkaline Treatment of Smithsonite Zn-Pb Ores**, *Hydrometallurgy*, **56** (2): 237-249(2000)
- [6] Moradkhani D., Rasouli M., Behnian D., Arjmandfar H., Ashtari P., **Selective Zinc Alkaline Leaching Optimization and Cadmium Sponge Recovery by Electrowinning from Cold Filter Cake (CFC) Residue**, *Hydrometallurgy*, **115-116**: 84-92(2012).
- [7] Martell A.E., Smith R.M., "NIST Critically Selected Stability Constants of Metals Complexes", National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2004).
- [8] Fabiano M.F., Santos, Pablo, S., Pina, Rodrigo Porcaro., Victor A., Oliveira, Carlos A., Silva, Versiane A. Leão., **The Kinetics of Zinc Silicate Leaching in Sodium Hydroxide**, *Hydrometallurgy*, **102**: 43-49(2010)
- [9] Kim T.H., Kang J.G., Sohn J.S., Rhee K.I., Lee S.W., Shin S.M., **Preparation of Mn-Zn Ferrite from Spent Zinc-Carbon Batteries by Alkali Leaching, Acid Leaching and co-Precipitation**. *Met. Mater. Int.*, **14**: 655-658(2008).
- [10] **Atlas of Eh-pH diagrams, "Intercomparison of Thermodynamic Databases"**, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, May (2005).
- [11] Merrill, C.C., Lang, R.S., *USBM Report RI*, p. 6576 (1965).
- [12] Cusanelli, D.C., Coffin, L.D., Rajcevic, H.P., *U.S. Patent 3 (743)*, 501 (1973).
- [13] Valdez, E.G., Dean, K.C., *USBM Report*, p. 8000 (1975).
- [۱۴] کلینی، سیدجواد، خدادادی، احمد، حسنی، مسعود، سینتیک و مدل سازی فرایند لیچینگ کنسانتره اسفالریت توسط سدیم هیدروکسید و در حضور سرب نیترات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۲۹-۳۶ (۱۳۸۹).