J. of Nucl Sci. and Tech.
83, 2018, 62-71

مجله‌ی علوم و فنون هسته‌ای
۸۳، ۱۳۹۷، ۶۲-۷۱

# بررسی پارامترهای مؤثر بر بازیابی وانادیم از کان‌سنگ ساغند یزد (آنومالی ۲) با استفاده از فرایند تشویه‌ی قلیایی- فروشویی اسیدی

**داود قدوسی‌نژاد*[۱و۲]، مجید تقی‌زاده[۲]**

**۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران ـ ایران**
**۲. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بابل، صندوق پستی: ۴۸۴، بابل ـ ایران**

**چکیده:** در این پژوهش استخراج وانادیم از کان‌سنگ منیتیتی آنومالی ۲ ساغند یزد، امکان‌سنجی شد. برای انجام این مهم از فرایندهای تشویه‌ی قلیایی و فروشویی اسیدی استفاده شد. ابتدا کانسنگ تا ابعاد زیر ۱۰۰ میکرون خرد و ساییده شد. فرایند تشویه با مخلوط کردن نمونه با مقدار معینی از نمک سدیم کربنات، در داخل کوره در درجه حرارت و زمان معین انجام شد. فروشویی نمونه‌ی تشویه شده، با سولفوریک اسید با غلظت مشخص و در درجه حرارت، نسبت مایع به جامد، و زمان مشخص به انجام رسید. تأثیر پارامترهای مهم تشویه و فروشویی بر بازده‌ی استخراج وانادیم از کان-سنگ مورد بررسی در این پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمایش‌ها، مقادیر بهینه‌ی درجه حرارت، نمک مصرفی و زمان فرایند تشویه به ترتیب: ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، ۴۰ درصد وزنی و ۲ ساعت هستند. هم‌چنین مقادیر غلظت سولفوریک اسید، درجه حرارت، نسبت مایع به جامد و زمان فرایند فروشویی بهینه شدند. بیشینه بازده‌ی استخراج وانادیم در شرایط بهینه‌ی فروشویی: غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت ۸۵ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و زمان ۵ ساعت برابر با ٪۸۷٫۸ به دست آمد.

***کلیدواژه‌ها: بازیابی وانادیم، تشویه‌ی قلیایی، فروشویی اسیدی، کان‌سنگ آنومالی ۲***

# Study of Parameters Affecting the Recovery of Vanadium from Saghand-e-Yazed Ore(Anomally-II) Using Alkaline Roasting – Acid Leaching Process

**D. Ghoddocy Nejad*[1,2], M. Taghizadeh[2]**

**1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran**
**2. Chemical Engineering Department, Babol University of Technology, P.O.Box: 484, Babol – Iran**

**Abstract:** In this study, the feasibility of vanadium recovery from magnetite ore (Anomally II) of Saghand area in the central part of Iran was investigated. Alkaline roasting-acid leaching process was applied to separate and extract vanadium from magnetite ore. Initially, ore samples having dimensions of less than 100 microns were crushed and grounded. The roasting stage was conducted by placing the sample mixed with certain sodium carbonate (salt) in a muffle furnace at a certain temperature and time. The roasted sample was leached in sulfuric acid at a certain temperature, the liquid to solid ratio (l/s), as well as the concentration of acid and time. In this research, the effect of roasting and leaching different parameters on the vanadium recovery from magnetite ore was determined. The results showed that the optimum temperature, time and sodium carbonate content in the roasting process were 1000˚C, 2 h and 40 wt%, respectively. Also, values of concentration of sulfuric acid, temperature, liquid to solid ratio and time were optimized for the leaching process. The maximum vanadium recovery of 87.8% was achieved under the optimum leaching condition of 85˚C, L/S:10/1, sulfuric acid concentration:4M and leaching time 5h.

***Keywords:*** ***Vanadium recovery, Alkali roasting, Acid leaching, Ore (Anomally II) of saghand***

*Email: ghoddocyd@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۶/۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۱/۱۵



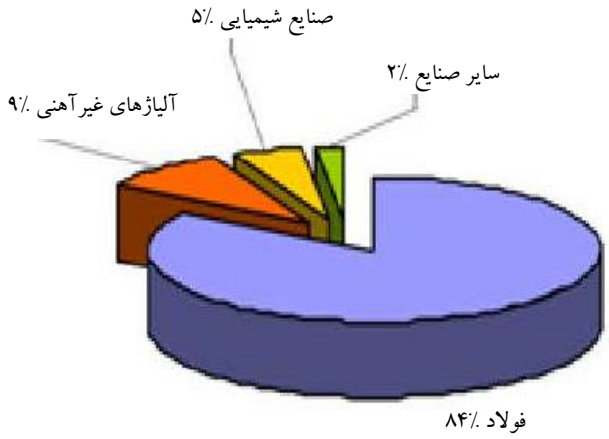
Archive of SID
www.SID.ir

Archive of SID

www.SID.ir

## ۱. مقدمه

وانادیم در پوسته‌ی زمین با عیار متوسط ۱۵۰ گرم در تن (ppm) وجود دارد که مقدار آن بسیار قابل‌ملاحظه است. این مقدار بسیار بیش‌تر از مقادیر عناصری مانند مس و نیکل است [۱]. وانادیم به دلیل کاربردهای ویژه دارای اهمیت صنعتی و راهبردی است. شکل ۱ مصارف وانادیم در صنایع مختلف و سهم هر یک را نشان می‌دهد. کاربرد عمده‌ی وانادیم در صنایع فولادسازی است. عمده تولید وانادیم در دنیا به شکل وانادیم پنتا اکسید است که اغلب به عنوان ماده‌ی اولیه برای تولید فروواناديم یا وانادیم فلزی به کار می‌رود [۲، ۳، ۴]. فرایندهای استخراج وانادیم اساساً به دو دسته‌ی هیدرومتالورژی و پیرو - هیدرومتالورژی تقسیم می‌شود که روش اول خود به دو گروه اسیدی و قلیایی تقسیم می‌شود. در انحلال اسیدی، عامل شیمیایی مورد نظر برای انحلال وانادیم موجود در کانه، یک اسید است. ترکیبات معدنی وانادیم به دلیل انحلال‌پذیری پایینی که در اسیدهای صنعتی دارند، نمی‌توانند از راه انحلال اسیدی استخراج شوند و این فرایند بیش‌تر برای استخراج وانادیم از کانه‌های مضاعف اورانیم- وانادیم که حاوی ترکیبات سولفیدی وانادیم هستند کاربرد دارد. در فرایند انحلال قلیایی، با انحلال ترکیبات وانادیم موجود در ماده‌ی اولیه در یک محلول قلیایی، شرایط لازم برای استخراج وانادیم فراهم می‌شود. مهم‌ترین عامل قلیایی در این زمینه، سدیم هیدروکسید است. با توجه به تمایل وانادیم به ایجاد کمپلکس‌های مختلف با سدیم اکسید و نیز خواص اسیدی اکسیدهای وانادیم، استفاده از عامل قلیایی نظیر سود سوزآور، برای استخراج وانادیم از بسیاری از کانه‌های آن یک انتخاب منطقی به شمار می‌آید [۵]. هم‌چنین وانادیم را می‌توان از راه انحلال کانه در محلول سدیم کربنات داغ در شرایط اکسیدی، از ترکیباتش خارج نمود [۶]. در روش دوم، ابتدا یک مرحله عملیات پیرومتالورژیکی بر روی کانه انجام می‌شود و در مرحله‌ی بعد محصولات به دست آمده، تحت عملیات هیدرومتالورژیکی قرار می‌گیرند. مهم‌ترین عملیات پیرومتالورژیکی که برای استخراج وانادیم از کانه‌ها و منابع وانادیم‌دار به کار می‌رود، تشویه‌ی[1] نمکی است. ترکیبات سدیم به علت ایجاد کمپلکس‌های مختلف با وانادیم و نیز انحلال‌پذیری زیاد این ترکیبات در آب، در متالورژی استخراجی وانادیم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند و در این میان، سدیم کربنات و سدیم کلرید کاربرد بیش‌تری پیدا کرده‌اند.




**شکل ۱.** سهم کاربرد وانادیم در صنایع مختلف.

هر چند نمک‌های اسیدی مانند سدیم سولفات نیز در بعضی موارد به کار رفته‌اند اما به دلایلی چون نقطه‌ی ذوب بالای مخلوط کانه و نمک (۸۵۰ تا ۱۴۰۰ °C) و نیز آزاد شدن ترکیبات گوگردی و واکنش وانادیم با این ترکیبات و در نتیجه کاهش بازده‌ی استخراج، کاربرد محدودی پیدا کرده‌اند. برای تولید یک ترکیب محلول در آب یعنی وانادات پنج ظرفیتی، عامل اکسنده نیز لازم است. واکنش‌های تشویه با سدیم کربنات (در محیط اکسنده) به قرار زیر هستند:

$$V_2O_3 + O_2 = V_2O_5 \quad (1)$$

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 = 2NaVO_3 + CO_2 \quad (2)$$

از میان دو نمک سدیم کلرید و سدیم کربنات، امروزه سدیم کربنات دارای مقبولیت بیش‌تری است. دلیل این امر آن است که اولاً دمای تعادلی برای تشکیل کمپلکس‌های وانادیم- سدیم از سدیم کربنات بیش‌تر است و ثانیاً میزان اختلاف انرژی آزاد تشکیل کمپلکس‌های وانادیم با اکسیدهای دیگر در هنگام واکنش با کربنات، بیش‌تر از مقدارآن در هنگام واکنش با سدیم کلرید است. بنابراین، با استفاده از سدیم کربنات می‌توان به صورت انتخابی، تنها وانادیم اکسید را وارد واکنش کرد بدون این‌که اکسیدهای دیگر به میزان قابل‌ملاحظه‌ای واکنش دهند.



Archive of SID
www.SID.ir

این موارد از طریق بررسی‌های تغییرات انرژی آزاد واکنش‌های محتمل، تأیید شده است. ذکر این نکته هم دارای اهمیت است که اگر از سدیم کلرید به عنوان عامل تشویه استفاده شود، گاز کلر یا هیدروکلریک اسید به عنوان یکی از محصولات تشویه، می‌تواند از طریق واکنش با وانادیم و ایجاد ترکیبات کلریدی، باعث افت بازده‌ی استخراج شود، چرا که ترکیبات کلریدی وانادیم در حلال‌های معمولی به راحتی حل نمی‌شوند و از این نظر ترکیبات پایداری هستند [۵]. مطالعه‌ی فلز وانادیم و ترکیب-های آن در ایران، به سبب وجود منابع بازیافتی و زمینه‌های متعدد به‌کارگیری، از جذابیت و اهمیت زیادی برخوردار است. در مناطق مختلف ایران مرکزی ذخایر عظیمی از سنگ آهن وجود دارد که میزان ذخیره‌ی سنگ آن طبق آخرین برآوردها بالغ بر ۱٫۵ میلیارد تن است. در سنگ‌های معدنی این منطقه از کشور ایران، عنصر وانادیم به صورت ترکیب با سایر مواد وجود دارد [۷].

کشور ما با دارا بودن ذخایر عظیم آهن وانادیم‌دار، قابلیت-های بالایی برای تولید این فلز با ارزش دارد و این در حالی است که تاکنون در بهره‌برداری از ذخایر سنگ آهن کشور، تنها به تولید آهن توجه شده و استحصال وانادیم به عنوان یک محصول جانبی هیچ‌گاه مدنظر قرار نگرفته است. یکی از این معادن، معدن ساغند است. معدن ساغند به همراه سایر معادن چاه گز، زرند و ... در ناحیه آهن‌خیز بافق قرار دارد و از جمله معادنی است که سنگ معدن آن حاوی مقدار قابل توجهی وانادیم است. ذخیره‌ی سنگ آهن این معدن در حدود ۱۵۰ میلیون تن برآورد شده است و میزان وانادیم آن ۲۵۰۰ تا ۳۰۰۰ppm است [۸].

زاو یانگ و همکاران [۹] توانستند وانادیم را از سرباره[۲] تحت شرایط تشویه: مقدار نمک مصرفی کلسیم اکسید ٪۶ درصد وزنی سرباره، ۸۵۰ درجه‌ی سلسیوس و زمان ۲ ساعت و فروشویی با سولفوریک اسید تحت شرایط: ٪۱۵ حجمی اسید، نسبت جامد/ مایع برابر با (ml/g) ۱۰/۱، اندازه‌ی ذرات سرباره‌ی برابر با ۷۵ میکرون و درجه حرارت ۵۵ درجه‌ی سلسیوس با بازده‌ی ٪۹۳ استخراج نمایند. هم‌چنین عربی کارسجانی و همکاران [۱۰] توانستند وانادیم را از سرباره‌ی کنورتور کارخانه-ی فولاد با بازده‌ی ٪۹۵ استخراج نمایند. فرایند تشویه تحت شرایط: ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، مقدار نمک مصرفی سدیم کربنات ۲۰ درصد وزنی سرباره و در زمان ۲ ساعت انجام شد. فرایند فروشویی با سولفوریک اسید تحت شرایط: غلظت اسید ۳ مول بر لیتر، نسبت جامد/ مایع برابر با ۱۵/۱، درجه‌ی حرارت ۷۰ درجه‌ی سلسیوس و در مدت ۱۵۰ دقیقه انجام شد.

در پژوهش حاضر، استخراج وانادیم از کان‌سنگ ساغند یزد (آنومالی ۲) با استفاده از فرایند تشویه‌ی قلیایی و فروشویی اسیدی با سولفوریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای فرایند تشویه شامل: مقدار نمک مصرفی سدیم کربنات، درجه حرارت و زمان؛ و فرایند فروشویی شامل: غلظت سولفوریک اسید، درجه حرارت، نسبت مایع به جامد و زمان انحلال با انجام آزمایش‌ها در روال تغییر یک پارامتر در هر زمان بهینه شدند. تجزیه کانی‌شناسی و شیمیایی نمونه‌ی معرف با استفاده از شیوه-های پراش پرتو ایکس (XRD) و فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) به انجام رسید.

## ۲. مواد و روش پژوهش

### ۱.۲ مواد

خوراک مورد استفاده در این پژوهش، از کان‌سنگ آنومالی ۲ ساغند یزد بود. دلیل انتخاب آن این بود که خوراک اصلی کارخانه‌ی اردکان یزد از همین آنومالی است و وانادیم می‌تواند به عنوان محصول جانبی کارخانه تولید شود. نمونه پس از خردایش خشک، و تا ابعاد زیر ۱۰۰ میکرون ساییده شد. انتخاب اندازه‌ی زیر ۱۰۰ میکرون برای فرایند استخراج وانادیم از کان-سنگ فوق به این علت بود که اولاً میزان وانادیم در این اندازه بیشینه بوده و ثانیاً اندازه‌ی بهینه‌ی خردایش و سایش برای فرایند اصلی کارخانه زیر ۱۰۰ میکرون است. تجزیه‌ی کانی‌شناسی با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Stoe STADI-MP ساخت کشور آلمان و تجزیه‌ی عنصری با استفاده از دستگاه فلوئورسانی پرتو ایکس مدل Oxford instruments-ED2000 ساخت کشور انگلستان انجام شد. براساس نتایج تجزیه با شیوه‌ی پراش پرتو ایکس، کانی‌های اصلی موجود در نمونه شامل منیتیت، تالک، سرپانتین (آنتیگوریت)، پیریت و کلریت هستند (شکل ۲). ضمناً نتایج مطالعات کانی‌شناسی مقاطع صیقلی نازک که توسط میکروسکوپ نوری پلاریزاسیون مدل CX 21 ساخت کشور

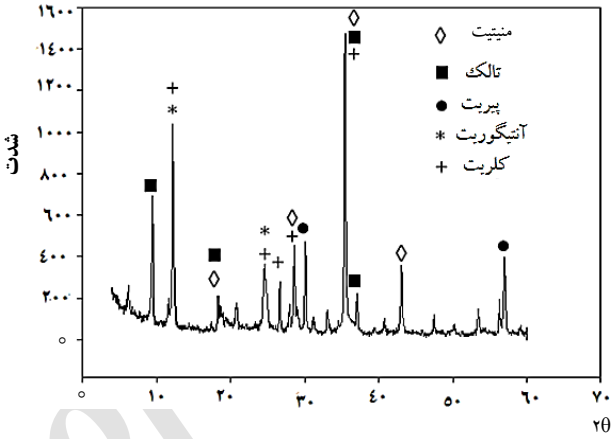


Archive of SID

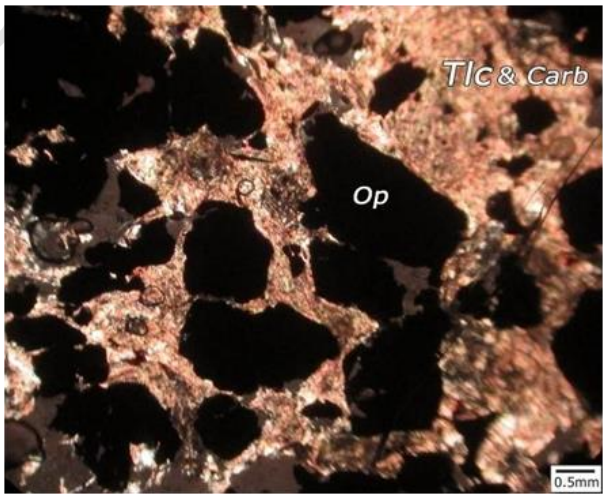
www.SID.ir

چین انجام شد، در شکل ۳ نشان داده شده است. این نتایج نیز نشان‌دهنده‌ی وجود کانی‌های منیتیت، تالک و کربنات است.

جدول ۱ نتایج حاصل از تجزیه‌ی شیمیایی نمونه‌ی خام و تشویه شده را نشان می‌دهد. در جدول ۲ نتایج تجزیه‌ی ترکیبات کانی‌های موجود در نمونه درج شده است. مقدار وانادیم اکسید موجود در کان‌سنگ برابر با ٪۰٫۶۳ است. سولفوریک اسید مورد استفاده در فرایند فروشویی از شرکت مرک و با درجه‌ی خلوص ۹۵ تا ٪۹۸، و نمک سدیم کربنات مورد استفاده در فرایند تشویه از شرکت مرک و با درجه‌ی خلوص ٪۹۹ بود.




**شکل ۲.** نتایج تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی خام.




**شکل ۳.** نتایج مطالعات کانی‌شناسی نمونه‌ی خام. کانی‌های موجود شامل: کربنات (Carb)، تالک (Tlc)، منیتیت (Op) هستند.

**جدول ۱.** نتایج تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی خام و تشویه شده با استفاده از فلوئورسانی پرتو ایکس (درصد وزنی)

| ترکیبات | کان‌سنگ خام | کان‌سنگ تشویه شده |
|---|---|---|
| MgO | ۱۰٫۴۸ | ۵٫۱۲ |
| $SiO_2$ | ۳۲٫۵۹ | ۲۱٫۵۶ |
| $SO_3$ | ۶٫۹۹ | ۲۰٫۸۶ |
| $K_2O$ | ۰٫۳۶ | ۰٫۵۰ |
| NiO | ۰٫۹۰ | - |
| $Sb_2O_3$ | ۰٫۰۲ | - |
| U | ۰٫۰۳ | - |
| CaO | ۰٫۷۹ | ۰٫۸۶ |
| $Fe_2O_3$ | ۴۲٫۷۵ | ۴۷٫۱۲ |
| $Al_2O_3$ | ۳٫۹۳ | ۲٫۵۲ |
| $TiO_2$ | ۰٫۱۷ | ۰٫۱۷ |
| $P_2O_5$ | ۰٫۹۹ | ۰٫۹۸ |
| $V_2O_5$ | ۰٫۶۳ | ۰٫۶۳ |

**جدول ۲.** تجزیه‌ی ترکیبات کانی‌های کان‌سنگ خام (درصد وزنی)

| منیتیت | پیریت | تالک و آنتیگوریت | کلریت | سایر |
|---|---|---|---|---|
| ۶۸ | ۵ | ۲۱ | ۳٫۵ | ۲٫۵ |

## ۲.۲ روش کار

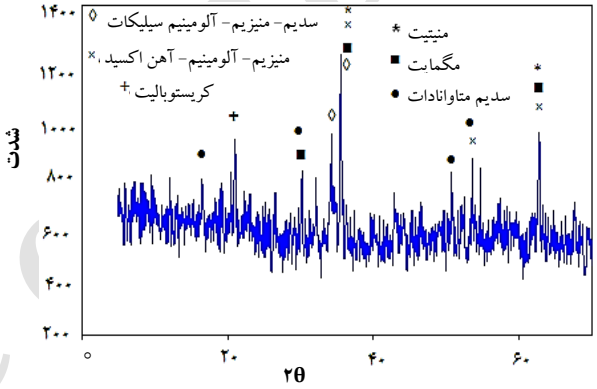
### ۱.۲.۲ تشویه‌ی قلیایی

تشویه‌ی قلیایی کان‌سنگ برای گذار از ترکیبات وانادیم نامحلول به ترکیبات وانادیم محلول به‌انجام می‌رسد. برای این منظور، کان‌سنگ خرد و ساییده شده (تا ابعاد زیر ۱۰۰ میکرون) با نمک سدیم کربنات خالص (قلیای مصرفی) مخلوط شده و توسط کمی رطوبت به صورت گندله در می‌آید. علت انتخاب سدیم کربنات به عنوان عامل تشویه کارایی و کاربرد بیش‌تر آن نسبت به سایر نمک‌ها مانند سدیم کلرید، کلسیم اکسید و سدیم سولفات است. در این رابطه، می‌توان به واکنش سدیم کربنات بازی با اکسیدهای اسیدی وانادیم، توانایی آن در انهدام ساختار منیتیت، تشویه‌ی انتخابی وانادیم و دمای نسبتاً پایین واکنش تشویه اشاره کرد [۳، ۵، ۷]. عمل گندله‌سازی پس از مخلوط کردن ۴۰ تا ۶۰ گرم نمونه‌ی معرف با مقدار معینی از سدیم کربنات در گندله‌ساز بشقابی انجام شد. به منظور تهیه‌ی گندله‌های مناسب، حدود ٪۱۰ وزنی آب اضافه شد. پس از خشک کردن گندله‌ها، مقدار معینی از آن در ظرف مخصوصی برای مدت زمان معینی داخل یک کوره‌ی الکتریکی با دمای معینی قرار داده شد. گندله‌های تشویه شده پس از سرد شدن در داخل کوره، پودر شدند. نتایج تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) یک نمونه‌ی تشویه شده در شرایط بهینه (درجه‌ی حرارت: ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، مقدار نمک مصرفی سدیم کربنات: ۴۰ درصد وزنی و زمان ۲ ساعت) در



Archive of SID
www.SID.ir

شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ کانی‌های مهم نمونه‌ی تشویه شده، منیتیت ($Fe_3O_4$)، مگمایت ($Fe_2O_3$)، کریستوبالیت ($SiO_2$)، منیزیم- آلومینیم- آهن اکسید ($MgAl_2Fe_{1/8}O_4$)، سدیم متاوانادات ($NaVO_3$) و سدیم- منیزیم- آلومینیم سیلیکات ($Na_{1/74}Mg_{0/79}Al_{0/15}Si_{1/06}O_4$) هستند. با توجه به نتایج تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی تشویه شده (شکل ۴) یکی از ترکیبات تولید شده در اثر فرایند تشویه، ترکیب سدیم متاوانادات است که از انحلال‌پذیری بالایی در اسید برخوردار است. در نتیجه وانادیم بیش‌تری از کانسنگ وارد محلول فروشویی می‌شود.




**شکل ۴.** تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ی تشویه شده.

**۲.۲.۲ فروشویی اسیدی**

نمونه‌ی تشویه شده، با استفاده از محلول سولفوریک اسید با غلظت مشخص در زمان و درجه حرارت معین با نسبت مایع به جامد مشخص (به دست آمده از مراجع) فروشویی شد (ابعاد کانسنگ زیر ۱۰۰ میکرون بود). این عملیات توسط یک گرم-کننده، یک هم‌زن مغناطیسی و یک سیستم خنک‌کننده به منظور چگالش بخارات تولید شده و برگشت آن به سیستم انجام شد (شکل ۵). طی عملیات فروشویی، سدیم وانادات موجود در گندله‌ها در محلول سولفوریک اسید حل می‌شود. پس از عبور از صافی و شستشو، محلول غنی حاصل از فروشویی پس از رساندن به حجم معین، به منظور تعیین مقدار وانادیم با استفاده از طیف-سنجی نشری اتمی مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت. بر این اساس، تأثیر پارامترهای مقدار نمک مصرفی سدیم کربنات، درجه حرارت و زمان فرایند تشویه بر میزان بازیابی وانادیم از کانسنگ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

**۱.۲.۲.۲ تجزیه‌ی عنصری و محاسبه‌ی بازده‌ی استخراج وانادیم**

برای تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های جامد از فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) و برای تجزیه‌ی کانی‌شناسی از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. هم‌چنین به منظور تجزیه‌ی عنصری محلول-های فروشویی، طیف‌سنج نشری نوری- پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل perkinelmer optima 2000 DV ساخت کشور آمریکا به کار گرفته شد. محاسبه‌ی بازده‌ی استخراج وانادیم از کانسنگ در آزمایش‌های فروشویی به این صورت انجام شد که براساس تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی معرف کانسنگ تشویه شده با وزن معلوم، مقدار وانادیم در نمونه‌ی مورد فروشویی (N) تعیین و با به دست آوردن مقدار وانادیم در محلول فروشویی (M) از طریق طیف‌سنجی نشر نوری، بازده استخراج (R) از رابطه‌ی زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{M}{N} \times ۱۰۰$$

**شکل ۵.** نمایی از سیستم مبرددار برای انجام عملیات فروشویی.

برای اطمینان از مقدار بازده‌ی محاسبه شده، می‌توان از روی وانادیم موجود در پسمان تولید شده (بعد از فرایند فروشویی) و اختلاف آن با مقدار اولیه (در کانسنگ تشویه شده) مجدداً بازده را محاسبه نمود.

## ۳. یافته‌های تجربی

### ۱.۳ بهینه‌سازی پارامترهای فرایند تشویه

به منظور افزایش بازده‌ی فروشویی وانادیم، شرایط تشویه‌ی کانسنگ خام باید بهینه شود. درجه حرارت، مقدار نمک مصرفی و زمان ماند پارامترهای مهم تشویه هستند که باید بهینه شوند.

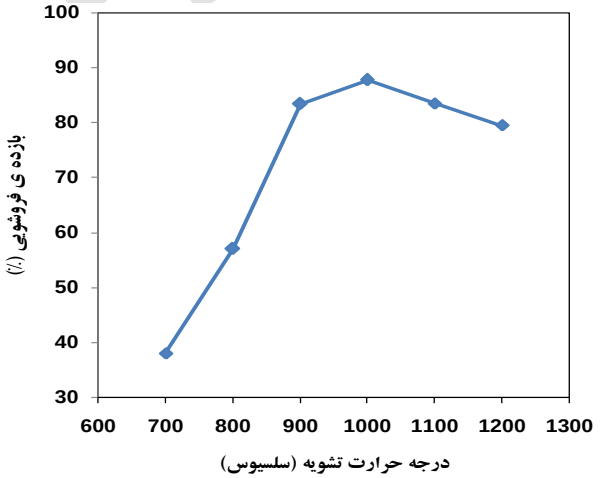
محدوده‌ی تغییرات پارامترهای فرایند تشویه از مراجع به دست آمده است [۵، ۱۰-۱۳].



Archive of SID
www.SID.ir

**۱.۱.۳ تأثیر درجه حرارت**

کانسنگ خام در درجه حرارت‌های مختلف با مقدار نمک مصرفی، و زمان ثابت (به ترتیب، ٪۴۰ وزنی و ۲ ساعت) تشویه شده، سپس در شرایط ثابت (غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان ماند ۴ ساعت) تحت عملیات فروشویی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش درجه‌ی حرارت تشویه از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، بازده‌ی استخراج وانادیم افزایش می‌یابد و با افزایش بیش‌تر درجه حرارت سیر نزولی به خود می‌گیرد. بیشینه بازده در ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس و برابر با ٪۸۸٫۴ است که در ۱۲۰۰ درجه‌ی سلسیوس به ٪۷۸٫۳ کاهش یافته است. علت کاهش بازده در دماهای بیش از ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، تشکیل فاز شیشه‌ای و کلوخه‌ای شدن ترکیبات وانادیم است که باعث کاهش میزان انحلال وانادیم در اسید می‌شود [۱۱، ۱۴، ۱۵].




**شکل ۶.** رابطه بین درجه حرارت تشویه و بازده‌ی فروشویی وانادیم (شرایط آزمایش: زمان تشویه ۲ ساعت، مقدار نمک مصرفی تشویه ٪۴۰ وزنی، غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت فروشویی ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان فروشویی ۴ ساعت).

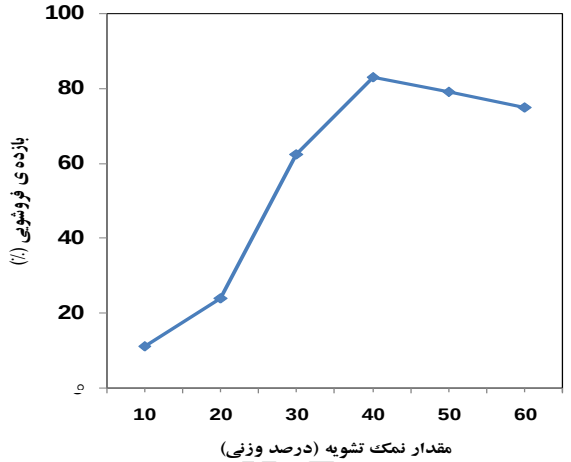
**۲.۱.۳ تأثیر مقدار نمک مصرفی**

برای بررسی اثر مقدار نمک مصرفی (سدیم کربنات) بر بازده‌ی فروشویی وانادیم از کانسنگ تشویه شده، مقدار سدیم کربنات در درجه حرات و زمان تشویه‌ی ثابت (به ترتیب، ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس و ۲ ساعت) از ٪۱۰ تا ٪۶۰ وزنی تغییر داده شد. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بازده‌ی استخراج وانادیم در مقدار نمک مصرفی ٪۱۰ وزنی در حدود ٪۱۲ است که با افزایش مقدار نمک تا ٪۴۰ وزنی افزایش یافته و به بیشینه مقدار ٪۸۳٫۴ می‌رسد. علت این امر آن است که سدیم کربنات در فرایند تشویه باعث تبدیل کلسیم وانادات به سدیم وانادات می‌شود که در اسید راحت‌تر حل

می‌شود. با افزایش بیش‌تر مقدار نمک، ترکیبات دیگری از سدیم تولید می‌شود که از انحلال وانادیم در اسید جلوگیری می‌کنند و این امر باعث کاهش بازده می‌شود.

**۳.۱.۳ تأثیر زمان تشویه**

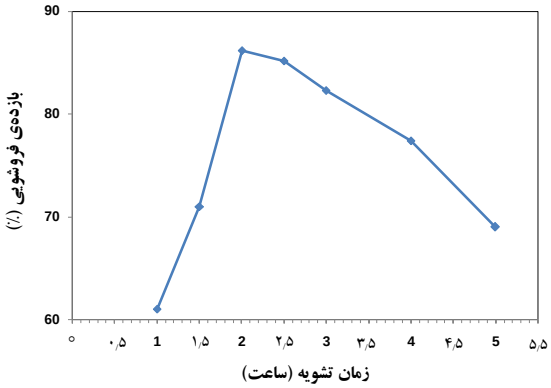
رابطه بین زمان تشویه و بازده‌ی فروشویی وانادیم در درجه حرارت تشویه و مقدار نمک مصرفی ثابت (به ترتیب، برابر با ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس و ٪۴۰ وزنی) در شکل ۸ نشان داده شده است. در شکل ۸ ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان تشویه تا ۲ ساعت بازده‌ی فروشویی افزایش و به بیشینه مقدار ٪۸۶٫۲ می‌رسد. افزایش زمان تشویه در ورای ۲ ساعت باعث کاهش بازده می‌شود که علت آن تشکیل ترکیبات نامحلول وانادیم و سدیم در اسید و تشکیل سیلیسیم اکسید است که باعث گیرافتادن وانادیم در آن می‌شود [۱۶].




**شکل ۷.** رابطه بین مقدار نمک مصرفی تشویه و بازده‌ی فروشویی وانادیم (شرایط آزمایش: زمان تشویه ۲ ساعت، درجه حرات تشویه ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت فروشویی ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان فروشویی ۴ ساعت).



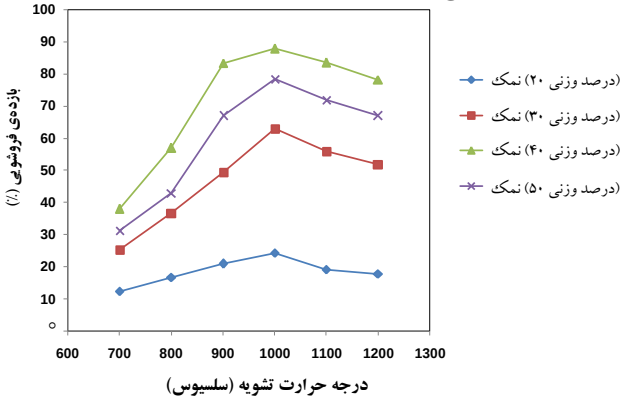
www.SID.ir




**شکل ۸.** رابطه بین زمان تشویه و بازده‌ی فروشویی وانادیم (شرایط آزمایش: مقدار نمک مصرفی تشویه ٪۴۰ وزنی، درجه حرات تشویه ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت فروشویی ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان فروشویی ۴ ساعت).

#### ۴.۱.۳ تأثیر هم‌زمان درجه حرارت و مقدار نمک مصرفی

اثر توأم درجه حرارت و مقدار نمک مصرفی بر بازده‌ی فروشویی در مقادیر مختلف نمک از ٪۲۰ تا ٪۵۰ وزنی و در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه‌ی سلسیوس در زمان تشویه‌ی ثابت (۲ ساعت) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در مقدار ثابت نمک، با افزایش درجه حرارت تا ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس بازده‌ی استخراج وانادیم افزایش و از آن به بعد رو به کاهش می‌گذارد. هم‌چنین با افزایش مقدار نمک تا ٪۴۰ وزنی بازده‌ی استخراج وانادیم افزایش و از آن به بعد کاهش می‌یابد. بنابراین، بهینه مقدار نمک ٪۴۰ وزنی و بهینه مقدار درجه حرارت ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس است. تحت این شرایط بازده‌ی استخراج وانادیم بر ٪۸۸ بالغ می‌شود.




**شکل ۹.** رابطه‌ی بین بازده‌ی فروشویی وانادیم و درجه حرارت در مقادیر مختلف نمک مصرفی سدیم کربنات (شرایط آزمایش: زمان تشویه‌ی ۲ ساعت، غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت فروشویی ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان فروشویی ۴ ساعت).

### ۲.۳ بهینه‌سازی پارامترهای فروشویی

در این بخش پارامترهای مؤثر بر بازده‌ی استخراج وانادیم از کانسنگ تشویه شده (در شرایط بهینه)، از طریق فروشویی اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت سولفوریک اسید، درجه حرارت فرایند، نسبت مایع به جامد و زمان فرایند فروشویی از پارامترهای مهم فروشویی هستند. محدوده‌ی تغییرات پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند فروشویی با استفاده از مراجع [۵، ۱۰، ۱۷، ۱۸، ۱۹]، انتخاب شد.

#### ۱.۲.۳ تأثیر غلظت سولفوریک اسید

اثر غلظت سولفوریک اسید بر بازده‌ی استخراج وانادیم با تغییر غلظت اسید از ۱ تا ۶ مول بر لیتر در مقادیر ثابت سایر پارامترهای عملیاتی فروشویی (جدول ۳) بررسی شد. با توجه به شکل ۱۰ غلظت اسید تأثیر زیادی بر بازده‌ی استخراج وانادیم دارد به طوری که با افزایش غلظت اسید تا ۴ مول بر لیتر بازده تا حدود ٪۸۳ افزایش می‌یابد زیرا افزایش غلظت اسید یا $[H^+]$ باعث تخریب بیش‌تر کان‌سنگ و انحلال بیش‌تر وانادیم می‌شود [۱۸-۲۰]. با افزایش غلظت اسید در ورای ۴ مول بر لیتر بازده رو به کاهش می‌گذارد. علت این امر انحلال آلومینا سیلیکات موجود در کانسنگ توسط اسید اضافی و تولید سیلیکاژل چسبناک است که یون‌های وانادیم محلول را مجدداً جذب جامد می‌نماید.

هم‌چنین غلظت بالای اسید باعث تولید ناخالصی آهن و آلومینیم و ایجاد خوردگی شیمیایی در سیستم می‌شود. از این‌رو غلظت بهینه‌ی اسید ۴ مول بر لیتر انتخاب شد.

**جدول ۳.** خلاصه‌ای از شرایط بهینه‌ی فرایند فروشویی

| مراحل | پارامترهای عملیاتی | تغییرات پارامترها | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | غلظت (مول بر لیتر) | درجه حرارت (سلسیوس) | جامد / مایع (گرم/میلی‌لیتر) | زمان (ساعت) |
| ۱ | غلظت اسید | ۱ | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ۲ | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ۳ | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ۴* | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ۵ | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ۶ | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| ۲ | درجه حرارت | ** | ۷۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ** | ۷۵ | ۱۲ | ۴ |
| | | ** | ۸۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ** | ۸۵* | ۱۲ | ۴ |
| | | ** | ۹۰ | ۱۲ | ۴ |
| | | ** | ۹۵ | ۱۲ | ۴ |

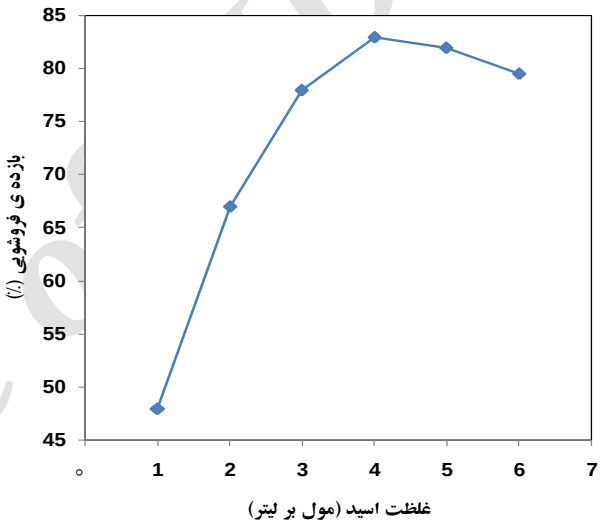


Archive of SID
www.SID.ir

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ۴ | ۵ | ** | ** | | |
| ۴ | ۷ | ** | ** | | |
| ۴ | ۱۰* | ** | ** | جامد/مایع | ۳ |
| ۴ | ۱۳ | ** | ** | | |
| ۴ | ۱۵ | ** | ** | | |
| ۴ | ۱۷ | ** | ** | | |
| ۴ | ۲۰ | ** | ** | | |
| ۱ | ** | ** | ** | | |
| ۲ | ** | ** | ** | | |
| ۳ | ** | ** | ** | زمان | ۴ |
| ۴ | ** | ** | ** | | |
| ۵* | ** | ** | ** | | |
| ۶ | ** | ** | ** | | |
| ۷ | ** | ** | ** | | |

* مقادیر بهینه

** مقادیر بهینه‌ی به دست آمده از مرحله قبل

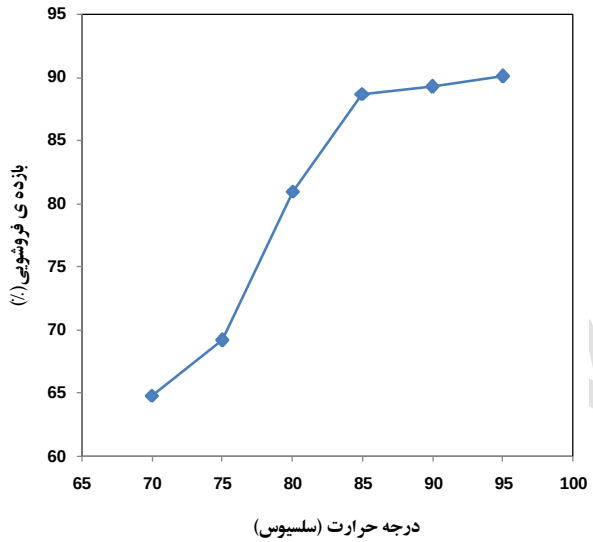



**شکل ۱۰.** بازده‌ی فروشویی به عنوان تابعی از غلظت سولفوریک اسید (درجه حرارت ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان ۴ ساعت).

**۲.۲.۳ تأثیر درجه حرارت**

اثر درجه حرارت بر بازده‌ی فروشویی وانادیم در غلظت بهینه‌ی ۴ مول بر لیتر سولفوریک اسید و در محدوده‌ی دمایی ۷۰ تا ۹۵ درجه‌ی سلسیوس بررسی و نتایج آن در شکل ۱۱ داده شده است. دیگر پارامترهای ثابت فرایند فروشویی در جدول ۳ ارایه شده است. با توجه به شکل ۱۱ با افزایش درجه حرارت سرعت حرکت مولکول‌های شامل اتم وانادیم بیش‌تر شده و در تماس با پروتون ($H^+$) قرار می‌گیرد؛ در نتیجه بازده‌ی استخراج وانادیم افزایش می‌یابد. تأثیر درجه حرارت بر بازده خیلی زیاد است و این بیان‌گر آن است که فرایند توسط واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. کار تحقیقاتی لی و همکاران [۱۹] بر روی فروشویی اسیدی ماسه سنگ این موضوع را تأیید می‌کند. لی گزارش کرد که بازده هنگامی‌که درجه حرارت تا ۹۵ درجه‌ی سلسیوس افزایش می‌یابد به ٪۸۵ می‌رسد. هم‌چنین در کار تحقیقاتی عربی کارسجانی و همکاران [۱۰] در فروشویی سولفوریک اسیدی سرباره نشان داده شده است که با افزایش درجه حرارت از ۴۰ به ۹۵ درجه‌ی سلسیوس، بازده‌ی استخراج از ٪۴۳ به ٪۸۵ می‌رسد. براساس

شکل ۱۱ با افزایش درجه حرارت از ۷۰ تا ۹۵ درجه‌ی سلسیوس، بازده‌ی استخراج از ٪۶۵ به ٪۹۰ افزایش می‌یابد. درجه حرارت بهینه با توجه به مسایل فنی و اقتصادی ۸۵ درجه‌ی سلسیوس در نظر گرفته شد. در این درجه حرارت بازده‌ی استخراج وانادیم در حدود ٪۸۸ است.




**شکل ۱۱.** تغییرات بازده‌ی فروشویی وانادیم با درجه حرارت (غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۲ و زمان ۴ ساعت).

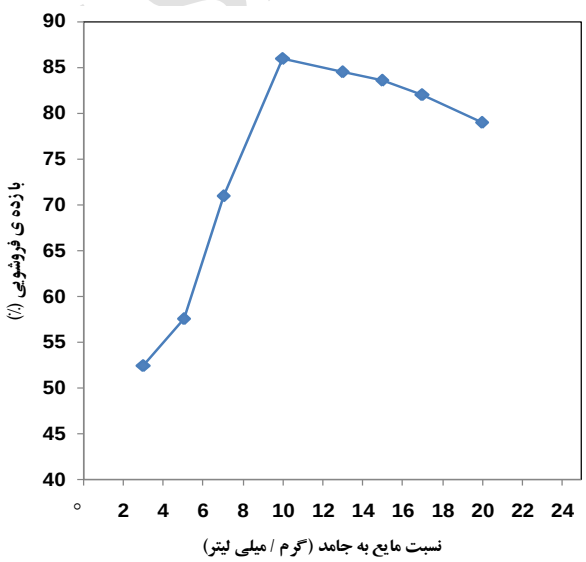
**۳.۲.۳ تأثیر نسبت مایع به جامد**

تأثیر نسبت مایع به جامد بر بازده‌ی فروشویی وانادیم در محدوده‌ی ۵ تا ۲۰ میلی‌لیتر برگرم مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است. دیگر پارامترهای عملیاتی فروشویی ثابت در نظر گرفته شد (غلظت سولفوریک اسید: ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت: ۸۵ درجه‌ی سلسیوس و زمان فروشویی: ۴ ساعت؛ جدول ۳). همان‌طور که در شکل ۱۲ ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت مایع به جامد، امکان تماس بین پروتون و ذرات جامد بیش‌تر می‌شود که در نتیجه انتقال جرم افزایش می‌یابد و این باعث افزایش بازده می‌شود. این موضوع را



www.SID.ir

ویتولو و همکاران [۲۱] در استخراج وانادیم از خاکستر و هم-چنین زو و همکاران [۲۰] در استخراج وانادیم از سنگ‌ریزه‌های کربنی گزارش نموده‌اند. زو علت افزایش بازده استخراج وانادیم با افزایش نسبت مایع به جامد را کاهش گران‌روی محلول عنوان نمود. با افزایش بیش‌تر نسبت مایع به جامد مقدار پروتون افزایش می‌یابد که این باعث انحلال آلومینیم سیلیکات و تولید سیلیکاژل می‌شود که این با جذب یون‌های وانادیم موجود در محلول باعث کاهش بازده‌ی استخراج می‌شود. با کاهش نسبت مایع به جامد به دلیل افزایش گران‌روی و اثرات متقابل یون‌ها، پروتون کاهش می‌یابد که در نتیجه بازده‌ی استخراج وانادیم کاهش می‌یابد [۲۲، ۲۳]. با توجه به شکل ۱۲ مقدار بهینه نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰ انتخاب شد. در این نسبت بازده برابر با ٪۸۶ است.



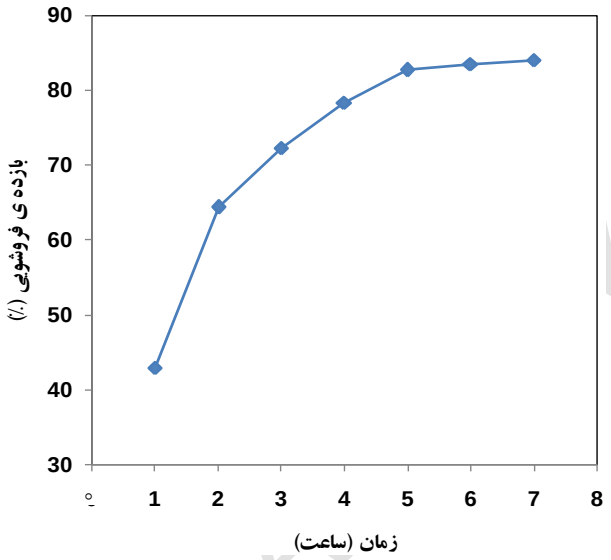

**شکل ۱۲.** اثر نسبت مایع به جامد بر بازده‌ی فروشویی وانادیم (غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت ۸۵ درجه‌ی سلسیوس و زمان ۴ ساعت).

**۴.۲.۳ تأثیر زمان فروشویی**

نتایج بررسی اثر زمان بر بازده‌ی فروشویی وانادیم در بازه‌ی زمانی ۱ تا ۷ ساعت با دیگر پارامترهای فروشویی ثابت (غلظت سولفوریک اسید: ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت: ۸۵ درجه‌ی سلسیوس و نسبت مایع به جامد: ۱۰؛ جدول ۳) در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مطابق شکل ۱۳، با افزایش زمان فروشویی بازده-ی استخراج افزایش می‌یابد به طوری که در ۳ ساعت اول واکنش، بازده به حدود ٪۷۲ می‌رسد ولی از آن به بعد افزایش بازده با آهنگ کم‌تری رخ می‌دهد و در مدت ۵ ساعت به حدود ٪۸۳ می‌رسد. دلیل این موضوع تشکیل ترکیب $VOSO_4$ است که باعث ایجاد پوششی روی سطح ذرات جامدی می‌شود که هنوز واکنش نداده‌اند و از افزایش سریع بازده جلوگیری می‌کند. بنابراین زمان ۵ ساعت می‌تواند به عنوان زمان بهینه انتخاب شود. لی و همکاران [۱۹] و چن و همکاران [۱۸] نیز در تحقیقات خود به این نکته اشاره کردند.

## ۴. نتیجه‌گیری

استخراج وانادیم از کانسنگ منیتیتی آنومالی ۲ ساغند از طریق تشویه‌ی قلیایی- فروشویی اسیدی تحت شرایط بهینه با بازده خوبی انجام می‌شود. شرایط بهینه‌ی تشویه‌ی قلیایی شامل درجه حرارت ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس، مقدار نمک سدیم کربنات ٪۴۰ وزنی و




**شکل ۱۳.** رابطه بین بازده‌ی فروشویی وانادیم و زمان (غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت ۸۵ درجه‌ی سلسیوس و نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰).

زمان ۲ ساعت است. شرایط بهینه‌ی فروشویی اسیدی شامل غلظت سولفوریک اسید ۴ مول بر لیتر، درجه حرارت ۸۵ درجه‌ی سلسیوس، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰ و زمان ۵ ساعت است. بازده‌ی استخراج وانادیم از کانسنگ مورد بررسی تحت شرایط بهینه‌ی دو فرایند تشویه و فروشویی بیش از ٪۸۵ است. درجه حرارت در فرایند تشویه تأثیر زیادی بر بازده‌ی استخراج وانادیم از کانسنگ ساغند دارد زیرا در اثر افزایش درجه حرارت تا



www.SID.ir

۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس منیتیت موجود در کانسنگ تجزیه شده و به هماتیت تبدیل می‌شود، هم‌چنین وانادیم موجود در آن از ظرفیت کم به ظرفیت بالاتر اکسید و در نتیجه بازده‌ی استخراج وانادیم بیش‌تر می‌شود. اما با افزایش بیش‌تر درجه حرارت (به بیش از ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس) ترکیبات موجود در کانسنگ تغییر فاز داده (سینتر شده) و تولید فاز شیشه‌ای می‌کنند. در نتیجه، وانادیم در فاز شیشه‌ای گیر کرده و به راحتی استخراج نمی‌شود. در فرایند فروشویی غلظت سولفوریک اسید نقش به سزایی در افزایش بازده‌ی استخراج وانادیم دارد. با افزایش غلظت سولفوریک اسید تا ۴ مول بر لیتر بازده افزایش می‌یابد و افزایش بیش‌تر غلظت اسید باعث واکنش بین ترکیبات آلومینو سیلیکات موجود در کانسنگ با اسید اضافی شده و تولید ترکیب جدیدی به نام سیلیکاژل می‌کند که وانادیم موجود در محلول را مجدداً جذب نموده و باعث کاهش بازده‌ی استخراج وانادیم می‌شود.

## پی‌نوشت‌ها

1. Roasting
2. Slag

## مرجع‌ها


[1] F. Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, 3, Wiley-VCH, Heidelberg, Germany (1997).

[2] L. Mikael Indaval, Selective oxidation of vanadium prior to iron and phosphorus. MSc thesis, Lulea University of Technology, (2006).

[3] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, Processing of vanadium: a review, Minerals Engineering, 16(9) (2003) 793-805.

[4] L. Perron, The vanadium industry: a review, In:Tanner, M.F., Rivros, P.A., Durtizac, J.E., Gattvell, M., Perron, L. (Eds), vanadium: Geology, Processing and Applications, Proceeding of the Intertnational Symposium on vanadium, Conference of Metallurgists, Montreal, Canada, August 11-14 (2002) 17-27.

[5] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Vanadium, Elsevier, Amsterdam, New York (1992).

[6] B. Burwell, Extractive metallurgy of vanadium. JOM, (1961) 562-566.

[7] S.A. Tabatabaei, Recovery and extraction of vanadium from choghart iron ore. Research and development centers industries and mines 4th-conference. Tehran, Iran. (2004).

[8] M.H. Taghizadeh, Application of iron ores mines of Gaz wells, Zarand and Saghand in the production of iron. Iranian mining engineering conference, Tarbiat Modares University. Tehran, Iran (2005).

[9] Zhao Yang, Hong – Yi Li, Xu – Chen Yin, Zhi– Ming Yan, Xiao– Man Yan, Bing Xie., Leaching kinetics of calcification roasted vanadium slag with high CaO content by sulfuric acid. International Journal of Mineral Processing, 133 (2014)105-111.

[10] M. Aarabi-Karasgani, F. Rashchi, N. Mostoufi, E. Vahidi, Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid, Hydrometallurgy, 102 (2010) 14-21.

[11] D. He, Q. Feng, G. Zhang, Mechanism of oxidizing roasting process vanadium containing stone coal [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 19 (2009) 195-201.

[12] T. Bold, Ri. Kuziak, Phase transformations during oxidizing roasting of titan magnetite pellets in vanadium recovery process. Iron Making and Steel Making, 17 (1990) 167-178.

[13] S. Vitolo, M. Seggiani, S. Filippi, C. Brocchini, Recovery of vanadium from heavy




Archive of SID

www.SID.ir

oil and Orimulsion fly ashes. Hydrometallurgy, 57 (2000) 141-149.

[14] D. He, Q. Feng, G. Zhang, L. Ou, Y. Lu, An environmentally-friendly technology of vanadium extraction from stone coal [J]. Minerals Engineering, 20 (2007) 1184-1186.

[15] G. Xu, Xi. Zhang, Sintering of stone coal and the transformation of vanadium in Yushan, Jiangxi province [J]. Geosience, 7 (1993) 109-118.

[16] J. Li, Z.H. Li, X. Wu, Technology of roasting process on extraction of vanadium from stone coal and mechanism discussion [J]. Human Nonferrous Metals, 23 (2007) 7-12.

[17] L.I. Xin-Sheng, X.I.E. Bing, W. Gung-En, L.I. Xiao-Jun, Oxidation process of low grade vanadium slag in presence of $Na_2CO_3$. Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 21 (2011) 1860-1867.

[18] X.-Y. Chen, X.-Zh. Lan, Q.-L. Zhang, H.-Zh. Ma, J. Zhou, Leaching vanadium by high concentration sulfuric acid from stone coal, Trans. Nonferr. Metal Soc, 20 (2010) 123-126.

[19] M. Li, C. Wei, G. Fan, H. Wu, C. Li, X. Li, Acid leaching of black shale for the extraction of vanadium. Int. J Miner Process, 95 (2010) 62-67.

[20] X. Zhou, Ch. Li, J. Li, H. Liu, Sh. Wu, Leaching of vanadium from carbonaceous shale. Hydrometallurgy, 99(1–2) (2009) 97-99.

[21] S. Vitolo, M. Seggiani, S. Filippi, C. Brocchini, Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes. Hydrometallurgy 57(2) (2000) 141–149.

[22] R. Vaghar, Hydrometallurgy. Iranian Copper Industry Co. Iran, in Farsi, (1998).

[23] F. Habashi, Principles of extractive metallurgy. Vol.1.Gordan and Breach, New York (1969).

Archive of SID



www.SID.ir