

حذف منیزیم از محلول باردار لیچینگ اسیدی کانسنگ اکسیدی روی

حسین مسیبی، محمود عبدالهی*، محمدرضا خالصی

گروه مهندسی معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

در فرایند هیدرومتالورژی روی، بسیاری از ناخالصی‌ها از جمله نیکل، کبالت و کادمیم حذف می‌شوند ولی منیزیم تا مرحله الکترووینینگ باقی می‌ماند و در طول فرآیند، غلظت آن افزایش می‌یابد. هدف این تحقیق، کاهش غلظت منیزیم در محلول لیچینگ حاوی روی است. آنالیز XRD نشان داد که نمونه اکسیدی روی تهیه شده حاوی کانی‌های اصلی اسمیت‌زونیت و همی‌مورفیت و کانی‌های باطله دولومیت و کلسیت می‌باشد که عیار روی و منیزیم به ترتیب ۸/۲۷٪ و ۸/۱۵٪ است. در این پژوهش برای رساندن منیزیم به حد مجاز، پس از لیچینگ اسیدی از روش ترسیب قلیایی روی استفاده شد. در لیچینگ اسیدی عوامل مؤثری از جمله pH، دما، درصد جامد و زمان لیچینگ برای دستیابی به حداکثر بازیابی روی و در ترسیب قلیایی روی عوامل مؤثری نظیر pH، دما و زمان ماند با هدف ترسیب کامل سولفات روی قلیایی و باقی ماندن منیزیم در محلول مورد بررسی قرار گرفت. بازیابی روی در یک مرحله لیچینگ در شرایط pH=۲، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، درصد جامد ۱۰٪ و زمان لیچینگ ۱۲۰ دقیقه، به ۷۰/۸۱٪ رسید. پسماند حاصل از لیچ مرحله اول، مجدداً در pH=۳ طی مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد لیچینگ قرار گرفت که در مجموع بازیابی نهایی روی به ۸۶/۳۲٪ افزایش یافت. در شرایط بهینه دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، pH=۶/۵-۷ میزان بازیابی روی در ترسیب ۹۹/۹۰٪ به دست آمد در حالیکه میزان ترسیب منیزیم ۳/۶٪ بود. پس از انحلال مجدد سولفات روی قلیایی به منظور الکترووینینگ میزان منیزیم موجود در محلول به 3/1 g/l کاهش یافت که بسیار کمتر از حد مجاز منیزیم (10-15 g/l) می‌باشد.

حقوق ناشر محفوظ است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۸ فروردین ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۳۱ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش نهایی: ۳۱ شهریور ۱۴۰۰

کلمات کلیدی:

حذف منیزیم

بازیابی روی

لیچینگ اسیدی

ترسیب قلیایی روی

* عهده دار مکاتبات

minmabd@modares.ac.ir

۱- مقدمه

با توجه به افزایش تقاضای جهانی روی و کاهش ذخایر پرعیار، استفاده از خاک‌های کم عیار سرب و روی به همراه ناخالصی‌ها مورد توجه قرار گرفته است. معادن اکسیدی روی معمولاً حاوی اسمیت‌زونیت، همی‌مورفیت و یا ویلمیت به عنوان کانی اصلی اکسیدی روی و کلسیت، دولومیت، کوارتز و اکسیدهای آهن به عنوان کانی‌های باطله می‌باشند. طی فرآیند لیچینگ اسیدی، برخی از عناصر باطله‌های کربناته نظیر منیزیم، کلسیم، آهن و غیره حل شده و به محلول منتقل می‌شوند و فرآیندهای بعدی جدایش از جمله استخراج حلالی و الکترووینینگ را با مشکل مواجه می‌کنند. این عناصر می‌توانند بر کیفیت روی و شاخص‌های اقتصادی و تکنولوژی فرآیند الکترولیز تاثیر منفی داشته باشند. ناخالصی‌ها می‌توانند بازدهی جریان را کاهش داده و مصرف انرژی را در الکترولیز روی افزایش دهند. مهم‌ترین عنصر مضر در فرآیند هیدرومتالورژی روی، منیزیم است زیرا اثرات سوئی بر پارامترهای فنی و اقتصادی فرآیند تولید روی و کیفیت روی کاتدی دارد. شباهت مشخصات شیمیایی روی و منیزیم، جدایش آنها را مشکل می‌کند [۱].

در فرایند هیدرومتالورژی روی، ناخالصی‌های نیکل، کبالت و کادمیم حذف می‌شوند ولی منیزیم تا مرحله الکترووینینگ باقی می‌ماند و با ادامه فرایند میزان آن به شدت افزایش می‌یابد. غلظت بالای منیزیم در الکترولیت منجر به افزایش چگالی و ویسکوزیته محلول‌های گردشی و به تبع آن باعث بالا رفتن مقاومت الکترولیت شده و به مرور باعث افزایش مصرف برق و غیر اقتصادی شدن فرآیند می‌گردد. غلظت بالای منیزیم در محلول، به صورت مانع فیزیکی از رسوب و نفوذ روی بر روی کاتد جلوگیری می‌کند. اثر افزایش سولفات منیزیم در در محلول الکترولیت همچنین انحلال پذیری سولفات روی را کاهش می‌دهد که منجر به کاهش کاتیون روی در محلول می‌شود. منیزیم به دلیل داشتن پتانسیل احیای پایین نمی‌تواند بر روی کاتد رسوب کند [۲]. علاوه بر این حضور مقادیر بالای منیزیم یکی از فاکتورهای مؤثر در کاهش کیفیت روی می‌باشد. هنگامی که غلظت منیزیم به ۸ گرم در لیتر در چگالی جریان 600 A/m^2 برسد، افت ولتاژ در هر سلول به دلیل کاهش رسانایی محلول، به میزان ۰/۲ ولت افزایش می‌یابد. هنگامی که افت ولتاژ ۳ ولت در همان بازدهی جریان اتفاق می‌افتد، مصرف برق در حدود ۶٪ و نیاز به ملزومات خنک کننده نیز افزایش می‌یابد. حد مجاز غلظت منیزیم در محلول روی که برای الکترووینینگ ارسال می‌گردد باید $10-15 \text{ g/l}$ باشد [۳، ۴]. قابل ذکر است که در واحد الکترولیز کارخانه‌های تولید روی به دلیل چرخشی بودن مدار، غلظت منیزیم به صورت تجمعی افزایش پیدا کرده و تا

۲۵ گرم بر لیتر نیز می‌رسد در حالیکه در این پژوهش در بخش آزمایش‌های لیچینگ اسیدی با توجه به عدم گردش محلول، غلظت منیزیم در محلول به طور میانگین ۸/۵ گرم بر لیتر بود. لذا در این تحقیق روش‌های حذف یا کاهش ناخالصی منیزیم در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت تا در صورت موفقیت آمیز بودن آنها برای واحدهای الکترولیز مورد استفاده قرار گیرد.

بوستر و همکاران (۲۰۰۰) رویکرد جدیدی را برای حذف منیزیم ارائه و مورد بحث قرار دادند که شامل رسوب فلورید منیزیم از محلول‌های سولفات روی خالص است. فلورید منیزیم با محلول هیدروکسید سدیم واکنش داده و بدین ترتیب به صورت هیدروکسید منیزیم رسوب می‌کند که می‌تواند یک محصول قابل فروش باشد. محلول فلورید سدیم حاصل نیز می‌تواند در یک راکتور مجهز به غشاهای تبادل یونی، یک آند روی و یک کاتد از فولاد ضد زنگ، الکترولیز شود. این سودمندی فلورید روی و محلول هیدروکسید سدیم است که هر دو می‌توانند در این فرآیند بازیافت شوند. یکی از حساسیت‌های این روش کنترل غلظت فلوئور موجود در محلول ورودی به الکترووینینگ است [۳].

جاروسینسکی و همکارش (۲۰۰۹) بهینه‌سازی فرآیند تولید کنسانتره روی با محتوی حداقل منیزیم را مورد بررسی قرار دادند که عمدتاً پارامترهایی مانند بازدهی لیچینگ منیزیم و تلفات روی را در نظر گرفتند. نتایج این پژوهش نشان داد که بالاترین راندمان لیچینگ منیزیم ۷۷/۸٪ با تلفات کم روی، هنگامی که غلظت محلول اسید سولفوریک ۲/۵٪ برای ۲۰٪ اسید اضافی، دما ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان فرآیند ۱ ساعت بود، حاصل شد [۵].

آقای وانگ و همکاران (۲۰۱۴) روش حذف منیزیم در هیدرومتالورژی روی را با استفاده از NaF به عنوان عامل ترسیب مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در غلظت 8 g/l - $0/1 \text{ NaF}$ ، مدت واکنش ۶۰-۷۵ دقیقه و دمای واکنشی ۶۰-۷۵ درجه سانتی‌گراد و دور همزنی ۴۰۰ دور، ۸۵/۵٪ از کل منیزیم قابل حذف است. البته قابل ذکر است که در این روش کنترل غلظت فلوئور وارد شده به محلول بسیار مهم است [۶].

آقای لی و همکاران (۲۰۱۷)، تهیه سولفات روی قلیایی ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) از کیک فیلتر شده غنی از کلسیم و منیزیم که در طی فرآیند هیدرومتالورژی روی تولید شده است را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه لیچینگ اسیدی نسبت جامد به مایع ۱:۳/۵، غلظت اسید سولفوریک ۱۶٪، زمان لیچینگ ۲۰ دقیقه، pH نهایی ۴/۴-۴/۱، زمان خنک‌سازی و ته‌نشینی ۱۲۰ دقیقه، زمان اکسیداسیون ۲۰ دقیقه، سرعت همزنی ۳۰۰ دور در دقیقه، غلظت ۲۵ میلی‌لیتر

(۱) توسط آهک هیدراته خنثی می‌شوند و بدین صورت بسیاری از عناصر موجود در محلول رسوب کرده و محلول شفاف به دست آمده از آن به مدار برگردانده یا ذخیره می‌شود [۴]. حلالیت هیدروکسیدهای مختلف فلزات در محیط سولفات در pHهای مختلف، متفاوت است. در واقع رسوب و جداسازی یون‌های فلزی از یکدیگر با تنظیم pH صورت می‌گیرد. رسوب منیزیم در سیستم‌های سولفات از pH=۹ شروع شده و عملاً در pH=۱۰/۵ کامل می‌شود [۸].

قربانی و همکاران (۱۳۹۳) در پژوهش خود، کلسیناسیون هیدروکسید منیزیم ترسیبی از شورابه‌های سیرجان، برای بالا بردن خلوص اکسید منیزیم برای مصرف نسوز را مورد بررسی قرار دادند. برنامه زمانی-دمایی نهایی برای کلسیناسیون افزایش دمای نمونه از دمای محیط به دمای نهایی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت کلسیناسیون در دمای نهایی تعیین شد. خلوص اکسید منیزیم نهایی ۹۶/۲۶٪ درصد بدست آمد [۹].

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه کانسنگ اکسیدی روی حاوی منیزیم بالا، به صورت آسیا شده به مقدار ۵۰ کیلوگرم از شرکت ترکیب‌پردازان واقع در شهرک صنعتی روی زنجان تهیه شد. با استفاده از تقسیم کن، ۱۵۰ گرم نمونه معرف برای تجزیه سرنبدی آماده و نمونه به هشت فراکسیون ابعادی طبقه بندی شد. d_{80} نمونه تهیه شده با خردایش کنترلی ۸۱ میکرون به دست آمد که خوراک ورودی در آزمایش‌های لیچینگ می‌باشد. نمونه اولیه و تمامی محلول‌های حاصل از آزمایش‌ها توسط دستگاه جذب اتمی مدل AA240 مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج آنالیز نمونه اولیه در جدول ۱ آورده شده است.

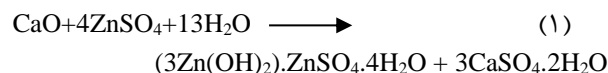
جدول (۱) آنالیز جذب اتمی عناصر هدف در نمونه اکسیدی

عناصر	Zn	Mg	Pb
عیار(٪)	۸/۲۷	۸/۱۵	۰/۱۹

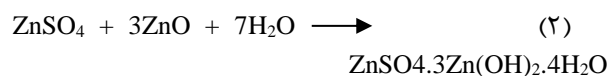
برای شناخت فازهای موجود در کانسنگ اکسیدی روی، نمونه با دستگاه XRD مدل X'Pert MPD مورد آنالیز قرار گرفت که کانی‌های تشکیل دهنده این کانسنگ در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که از نتایج مشخص است، عمده فازهای کانسنگ، کربناتی و سیلیکاتی هستند که در آن دولومیت بیشترین فراوانی را دارد. کانه اصلی روی نیز به صورت اسمیت‌زونیت و همی‌مورفیت حضور دارد. کانی‌های سیلیکاته موجود در کانسنگ به صورت همی‌مورفیت و کوارتز بوده است.

در لیتر H_2O_2 دمای تبلور ۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان تبلور ۶۰ دقیقه، محتوای $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ در محصول ۹۸/۶٪ و میزان بازیابی روی ۹۷/۵٪ بدست آمد [۷].

به منظور جلوگیری از تجمع ناخالصی‌ها در مدار تولید روی به روش الکترولیتی به خصوص ناخالصی‌های منیزیم، کلروفلوئور که در غلظت‌های بالا اثرات نامطلوبی را در مرحله الکترووینینگ از خود نشان می‌دهند، قسمتی از محلول لیچ خنثی شده از مدار خارج گشته و توسط سنگ آهک مورد عمل‌آوری قرار می‌گیرد. بدین صورت روی موجود در محلول به صورت سولفات روی قلیایی رسوب کرده و محلول حاوی عناصر مذکور به واحد تصفیه پساب ارسال می‌شود. این عملیات به طور معمول در دمای تقریباً ۹۰ درجه سانتی‌گراد و با افزودن سنگ آهک زیاد یا شیر آهک و pH نهایی ۷-۶/۵ صورت می‌پذیرد (واکنش ۱). زمان ماند در این مرحله بستگی به رسوب‌گذاری سولفات روی قلیایی و غلظت روی در محلول دارد. تا زمانی که غلظت روی بیش از ۱ گرم در لیتر باشد، عملیات هم‌چنان ادامه می‌یابد. بعضاً جهت رسیدن به نتایج دلخواه از سنگ آهک کلسینه شده تا pH برابر ۸ استفاده می‌شود. سولفات روی قلیایی راسب شده بعد از رقیق شدن توسط PLS به میزان لازم به مرحله‌ی خنثی سازی ارسال می‌شود. این عمل منیزیم زدایی نیز نامیده می‌شود [۳].



باید توجه داشت که در هنگام استفاده از سنگ آهک، مقدار منیزیم که باید از فرآیند جدا شود، افزایش می‌یابد، زیرا سنگ آهک به طور معمول حاوی ۰/۴٪ وزنی منیزیم است [۳]. کلسین یا اکسید روی نیز می‌تواند به عنوان یک عامل خنثی‌کننده برای رسوب سولفات روی قلیایی مورد استفاده قرار گیرد (واکنش ۲). بنابراین هیچ منیزیم اضافی‌ای وارد فرآیند نخواهد شد و مهم‌تر از آن از رسوب گچ جلوگیری می‌شود:



اگر یک کارخانه مجاز به دپوی گچ نباشد، فرآیند ترسیب قلیایی روی با استفاده از کلسین به عنوان یک عامل خنثی‌کننده یک جایگزین مناسب خواهد بود. البته در استفاده از کلسین به جای سنگ آهک، واکنش باید در اتوکلاوها انجام شود یا اینکه کلسین باید آسیا شود که هر دو فرآیند، فرآیندهای نسبتاً پرهزینه‌ای هستند [۳].

محلول شفاف حاوی ناخالصی‌های کلر، فلئور و منیزیم به دست آمده از مرحله رسوب‌گذاری BZS و پساب واحدهای مختلف تا pH (۶-۷) توسط سنگ آهک و در ادامه تا pH (۱۰-)

جدول (۲) نام و ترکیب شیمیایی کانی‌های حاصل از آنالیز XRD نمونه مورد مطالعه

شماره	نام کانی	ترکیب شیمیایی
۱	دولومیت	Mg.Ca(CO ₃) ₂
۲	اسمیت‌زونیت	ZnCO ₃
۳	کربنات کلسیم	CaCO ₃
۴	همی‌مورفیت	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ (H ₂ O)
۵	کوارتز	SiO ₂

کلسینه شده در لیچینگ اسیدی استفاده شد. برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا درصد جامد درون بشر تنظیم شده و دما به میزان مورد نظر رسانده شد. نهایتاً در لیچینگ اسیدی، عامل انحلال (اسید سولفوریک) و در بخش ترسیب قلیایی روی، عامل ترسیب (شیر آهک و محلول هیدروکسید سدیم) به آرامی و به صورت تدریجی به داخل بشر افزوده شد. پس از گذشت زمان ماند تعیین شده، پالپ موجود با استفاده از فیلتر خلأ، فیلتر و بخش محلول، مورد آنالیز قرار گرفت. برای محاسبه بازیابی آزمایش‌های لیچینگ از رابطه زیر استفاده شد:

$$R = \frac{v \times c}{1000 \times m \times \frac{f}{100}} \quad (1)$$

که در آن R درصد بازیابی، v حجم نهایی محلول لیچ بر حسب میلی‌لیتر، c غلظت فلز روی در محلول لیچ بر حسب میلی‌گرم بر لیتر (ppm)، m وزن اولیه نمونه جامد (وزن خوراک) بر حسب گرم و f درصد عیار خوراک می‌باشد. آزمایش‌های لیچینگ اسیدی در شرایط دمایی ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد، ۳ و ۲، ۵، ۱، pH، درصد جامد ۱۰٪ و ۲۰٪ و زمان لیچینگ ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه و آزمایش‌های ترسیب قلیایی روی در شرایط دمایی ۹۰ درجه سانتی‌گراد، pH=۶/۵-۷ و مدت زمان ۱۰-۳۰ دقیقه انجام شدند محلول سولفات حاصل از مرحله ترسیب قلیایی روی، حاوی سولفات منیزیم می‌باشد. برای تولید محصول جانی، ترسیب سولفات منیزیم به صورت هیدروکسید منیزیم در شرایط دمای محیط، pH=۱۱ و مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد.

همچنین برای تولید اکسید منیزیم، نمونه هیدروکسید منیزیم در شرایط دمایی ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت مورد عملیات کلسیناسیون قرار گرفت. قابل ذکر است که انتخاب عوامل و سطوح این بخش از آزمایش‌ها با توجه به نتایج تحقیقات گذشته می‌باشد که در بخش مقدمه شرح داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر پارامترهای عملیاتی بر لیچینگ اسیدی

روی

معمول‌ترین روش لیچینگ کانه‌های روی، استفاده از اسید سولفوریک می‌باشد. در این بخش از آزمایش‌ها به دلیل مشکلات ناشی از لیچ اسیدی کربنات‌ها، اکسید روی به دست آمده از عملیات حرارتی (کلسیناسیون) مورد استفاده قرار گرفت. کلسیناسیون در شرایط دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱/۵ ساعت انجام شد که با توزین نمونه بعد از کلسیناسیون، میزان L.O.I آن ۳۰/۳۳٪ بدست آمد.

عناصر و برخی انواع ترکیبات موجود در نمونه به صورت اکسید به روش آنالیز XRF مشخص می‌شوند. برای تهیه این آنالیز از فلورسانس اشعه ایکس مدل PW2404 استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول (۳) نتیجه آنالیز XRF نمونه مورد مطالعه

ترکیب یا عنصر	درصد	ترکیب یا عنصر	درصد
MgO	۱۴/۲۴	Fe ₂ O ₃	۴/۱۷
Al ₂ O ₃	۱/۰۳	Zn	۹/۸۵
SiO ₂	۳/۹۳	Sr	۰/۰۱۷
P ₂ O ₅	۰/۰۱۴	Zr	۰/۰۰۴
SO ₃	۰/۱۵	Cd	۰/۰۰۵
Cl	۰/۰۳۶	Sb	۰/۰۰۹
K ₂ O	۰/۲۰	Ba	۰/۰۸۲
CaO	۲۶/۳	Pb	۰/۲۳
MnO	۰/۰۸	L.O.I	۳۹/۵۸

همانطور که از نتایج آنالیز XRF مشخص است، Ca و Mg مهم‌ترین عناصر ناخالصی موجود در نمونه مورد مطالعه هستند.

۱-۲- آزمایش‌های لیچینگ اسیدی و ترسیب قلیایی

روی

برای انجام آزمایش‌های لیچینگ اسیدی و ترسیب قلیایی روی از بشر ۱ لیتری استفاده شد. دمای مورد نیاز از طریق تنظیم دمای هیتر، تأمین شد. آزمایش‌های لیچینگ اسیدی و ترسیب قلیایی روی با بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند لیچینگ و ترسیب نظیر دما، pH، درصد جامد و زمان ماند پالپ، انجام شد. برای انجام آزمایش‌های لیچینگ اسیدی با توجه به کربناته بودن نمونه، تصاعد و آزاد سازی گاز دی اکسید کربن حین لیچینگ اسیدی و به دنبال آن تشکیل کف و افزایش مصرف اسید، ابتدا عملیات کلسیناسیون خوراک در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱/۵ ساعت انجام شد. سپس نمونه‌های

حذف منیزیم از محلول باردار لیچینگ اسیدی کانسنگ اکسیدی روی

۳-۱-۲- تأثیر درصد جامد

اثر درصد جامد در شرایط $pH=1/5$ ، دمای 60 درجه سانتی گراد و زمان لیچینگ 120 دقیقه در دو سطح 10% و 20% مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش درصد جامد از 10% به 20% میزان بازیابی روی از $79/23\%$ به $69/58\%$ کاهش می‌یابد. علت این کاهش در بازیابی روی، می‌تواند کاهش برخورد حلال (اسید سولفوریک) با کانی یا به عبارتی کافی نبودن مقدار حلال باشد. لذا درصد جامد 10 درصد به عنوان درصد جامد مناسب انتخاب شد. باید توجه داشت که در صورت امکان تلاش می‌شود با بالاترین درصد جامد بهینه فرآیند را انجام داد چرا که میزان تولید بیشتر و نهایتاً سود اقتصادی بیشتری خواهد داشت.

۳-۱-۳- تأثیر زمان لیچینگ

اثر زمان لیچینگ در شرایط $pH=1/5$ ، درصد جامد 10% و دمای 60 درجه سانتی‌گراد در سه سطح 60 ، 120 و 180 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود میزان بازیابی روی در زمان لیچینگ 60 دقیقه از $61/39\%$ به $79/23\%$ در زمان لیچینگ 120 دقیقه می‌رسد. در زمان لیچینگ 180 دقیقه میزان بازیابی روی به $79/94\%$ رسید که در مقایسه با زمان لیچینگ 120 دقیقه افزایش بسیار کمی داشته است. لذا زمان لیچینگ 120 دقیقه به عنوان زمان لیچینگ مناسب انتخاب شد.

پس از تعیین عوامل مؤثر بر بازیابی فرآیند لیچینگ کانه اکسیدی روی، از جمله pH ، دما، زمان لیچینگ و درصد جامد، آزمایش‌هایی با روش یک عامل در هر زمان، برای دستیابی به بیشترین بازیابی روی، طراحی شد که شرایط انجام هر کدام از آزمایش‌ها در جدول ۴ آورده شده است. تأثیر هر کدام از عوامل در میزان انحلال روی در ادامه ذکر شده و مورد بررسی قرار می‌گیرد. در تمامی آزمایش‌های لیچینگ اسیدی سرعت همزنی ثابت و 500 rpm در نظر گرفته شد.

۳-۱-۱- تأثیر دما

اثر دما در شرایط $pH=1/5$ ، درصد جامد 10% و زمان لیچینگ 120 دقیقه در دو سطح 60 و 80 درجه سانتی‌گراد بررسی شد. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش دما از 60 تا 80 درجه سانتی‌گراد، میزان بازیابی روی، از $79/23\%$ به $70/15\%$ کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند تشکیل سیلیکا ژل در دماهای بالای 60 درجه سانتی‌گراد باشد که در نتیجه آن، یون‌های فلزی روی در شبکه سیلیکا ژل به دام افتاده و در نتیجه بازیابی فرآیند کاهش می‌یابد [۱۰]. با توجه به دلایل ذکر شده، دمای 60 درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مناسب انتخاب شد.

جدول (۴) شرایط و نتایج لیچینگ اسیدی کانی اکسیدی روی

شماره آزمایش	تعداد مراحل لیچینگ	pH	دما (°C)	درصد جامد	زمان لیچینگ (min)	بازیابی (%)
۱	۱	۱/۵	۸۰	۱۰	۱۲۰	۷۰/۱۵
۲	۱	۱/۵	۶۰	۱۰	۱۲۰	۷۹/۲۳
۳	۱	۱/۵	۶۰	۲۰	۱۲۰	۶۹/۵۸
۴	۱	۱/۵	۶۰	۱۰	۱۸۰	۷۹/۹۴
۵	۱	۱/۵	۶۰	۱۰	۶۰	۶۱/۳۹
۶	۲	مرحله اول: ۲ مرحله دوم: ۳	۶۰	۱۰	مرحله اول: ۱۲۰ مرحله دوم: ۶۰	۸۶/۳۲

واحد تصفیه پس‌اب ارسال می‌شود. pH ، دما و زمان ماند از جمله عوامل تأثیرگذار در ترسیب قلیایی روی می‌باشند. زمان ماند در این مرحله بستگی به غلظت روی در محلول دارد و تا زمانی که غلظت روی بیش از 1 g/l باشد، عملیات هم‌چنان ادامه می‌یابد. شرایط و نتایج آزمایش‌های این بخش در جدول ۵ آورده شده است. در تمامی آزمایش‌ها عامل pH ثابت و در بازه $6/5-7$ و همچنین عامل دما ثابت و 90 درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته

۳-۲- آزمایش‌های ترسیب قلیایی روی

آزمایش‌های این بخش با هدف جلوگیری از تجمع ناخالصی‌ها از جمله منیزیم در مدار تولید روی انجام شد. محلول لیچ خنثی شده مورد عمل‌آوری توسط سنگ‌آهک قرار گرفته و روی موجود در محلول، به صورت سولفات قلیایی روی رسوب می‌کند و محلول حاوی منیزیم و کلروفلوئور به

۳۰ دقیقه به طور میانگین به 0.06 g/l می‌رسد. لذا مدت زمان ماند ۳۰ دقیقه به عنوان زمان ماند مناسب انتخاب شد که به طور میانگین میزان بازیابی روی و منیزیم در ترسیب به ترتیب $99/90\%$ و $3/6\%$ به دست آمد.

شد. چرا که در pHهای پایین‌تر از بازه‌ی در نظر گرفته شده میزان بیشتری از روی به همراه منیزیم در محلول باقی می‌ماند. از طرفی در pHهای بالاتر از بازه ذکر شده، منیزیم نیز شروع به ترسیب می‌کند. در مدت زمان ماند ۱۰ دقیقه میزان روی باقیمانده در محلول $1/21 \text{ g/l}$ بوده که با افزایش زمان ماند تا

جدول (۵) شرایط و نتایج آزمایش‌های ترسیب قلیایی روی

شماره آزمایش	pH	دما (°C)	زمان ماند (min)	غلظت روی قبل از ترسیب (g/l)	غلظت روی پس از ترسیب (g/l)	بازیابی روی در ترسیب (%)	غلظت منیزیم قبل از ترسیب (g/l)	غلظت منیزیم بعد از ترسیب (g/l)	میزان ترسیب منیزیم (%)
۱	۶/۷-۵	۹۰	۱۰	۱۰/۰۹	۱/۲۱	۸۸	۸/۷۴	۸/۴۲	۳/۶۶
۲	۶/۷-۵	۹۰	۲۰	۹/۸۷	۰/۵۶	۹۴/۳۲	۸/۳۶	۸/۰۷	۳/۴۶
۳	۶/۷-۵	۹۰	۳۰	۹/۴	۰/۰۰۳	۹۹/۹۳	۷/۸	۷/۵۵	۳/۲۰
۴	۶/۷-۵	۹۰	۳۰	۱۰/۲۸	۰/۰۰۲	۹۹/۹۸	۸/۸۵	۸/۵۳	۳/۶۱
۵	۶/۷-۵	۹۰	۳۰	۱۰/۷۱	۰/۰۰۹	۹۹/۹۱	۹	۸/۶۵	۳/۸۸
۶	۶/۷-۵	۹۰	۳۰	۹/۶۶	۰/۰۱۳	۹۹/۸۶	۸/۷۲	۸/۳۹	۳/۷

۳-۲-۱- تعیین مقدار منیزیم موجود در محلول ناشی از

انحلال سولفات روی قلیایی

در مقیاس آزمایشگاهی، پس از ترسیب قلیایی روی در ادامه جهت تعیین مقدار منیزیم موجود در محلول لیچ خنثی، این رسوب در شرایط $\text{pH}=4$ و دمای 70°C درجه سانتی‌گراد مورد لیچ قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌ها پس از انحلال کامل سولفات روی قلیایی، نمونه‌ای از محلول توسط دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج آنها در جدول ۵ ذکر شده است که به طور میانگین میزان منیزیم موجود در محلول لیچ خنثی $1/3$ گرم بر لیتر می‌باشد که از حد مجاز منیزیم که 10 الی 15 گرم بر لیتر می‌باشد، بسیار کمتر است و برای ادامه فرآیند مناسب می‌باشد.

۳-۲-۲- ترسیب هیدروکسید منیزیم

در این مرحله محلول شفاف حاوی ناخالصی‌های منیزیم، کلر و فلوئور به دست آمده از مرحله ترسیب قلیایی روی توسط آهک هیدراته تا $\text{pH} (10-11)$ خنثی شده و بدین صورت بسیاری از عناصر موجود در محلول رسوب کرده و محلول شفاف به دست آمده از آن به مدار برگردانده یا جهت ذخیره خارج می‌گردد. در این بخش محلول حاصل از فیلتراسیون ترسیب قلیایی روی، به منظور تولید هیدروکسید منیزیم در دمای محیط و با استفاده از شیرآهک و هیدروکسید

سدیم تا $\text{pH}=11$ مورد عمل‌آوری قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های این بخش در جدول ۶ آورده شده است. با توجه به حلالیت کم Ca(OH)_2 در آب حجم مصرف آن برای استفاده در واکنش به عنوان ماده قلیایی، افزایش می‌یابد و در ادامه برای تولید اکسید منیزیم حجم بیشتری باید تحت کلسیناسیون قرار بگیرد که نتایج به دست آمده در جدول ۶ این امر را تأیید می‌کند. همچنین حجم بالای شیرآهک، درجه خلوص محصول را کاهش می‌دهد. بنابراین استفاده از آن توجیه اقتصادی نخواهد داشت. هیدروکسید سدیم در مقایسه با شیرآهک به دلیل حلالیت زیاد و تولید محصول با درجه خلوص بالا، به عنوان ماده قلیایی مناسب‌تر برای ترسیب هیدروکسید منیزیم انتخاب شد. برای بررسی میزان خلوص هیدروکسید منیزیم حاصل از ترسیب توسط هیدروکسید سدیم، آنالیز XRF نمونه تهیه شد که نتایج آن در جدول ۷ آورده شده است. همانطور که در نتایج آنالیز XRF محصول هیدروکسید منیزیم مشاهده می‌شود، میزان خلوص MgO برابر با $57/85\%$ می‌باشد. هیدروکسید منیزیم یک ماده دوستدار محیط زیست بوده و در صنایعی نظیر دروسازی و از همه مهم‌تر تولید فلز منیزیم کاربرد فراوان دارد [۱۱].

۳-۲-۳- تولید اکسید منیزیم

حذف منیزیم از محلول باردار لیچینگ اسیدی کانسنگ اکسیدی روی

کلسیناسیون از ۵۷/۸۵٪ به ۸۷/۳۲٪ می‌رسد. اکسید منیزیم تولید شده را می‌توان به عنوان محصول جانبی در کارخانه‌های هیدرومتالورژی روی در نظر گرفت. مهم‌ترین کاربرد اکسید منیزیم (منیزیا) استفاده از آن به عنوان یک دیرگداز است. منیزیا کاربردهای فراوانی نظیر مکمل غذایی حیوانات، تولید کود، تولید ابرهادی، تولید سرامیک، سیمان، کاغذ و به عنوان افزودنی در صنعت نفت دارد [۱۱].

برای تبدیل هیدروکسید منیزیم به اکسید منیزیم عملیات کلسیناسیون انجام شد. برای این منظور ۸ گرم نمونه هیدروکسید منیزیم با توجه به تحقیقات انجام شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شد [۹]. پس از ۲ ساعت میزان افت وزنی محاسبه شده و مجدداً خلوص MgO با توجه به معادلات زیر تعیین شد. با توجه به نتایج محاسبات، میزان خلوص اکسید منیزیم پس از

جدول (۶) شرایط و نتایج تولید هیدروکسید منیزیم

شماره آزمایش	عامل ترسیب	pH	دما (°C)	زمان ماند (min)	غلظت منیزیم قبل از ترسیب (g/l)	غلظت منیزیم پس از ترسیب (g/l)	وزن رسوب (g)	بازیابی منیزیم در ترسیب (%)
۱	NaOH	۱۱	۲۵	۳۰	۸/۵۳	۰/۰۰۱	۱۴/۸	۹۹/۹۸
۲	Ca(OH) ₂	۱۱	۲۵	۳۰	۷/۵۵	۰/۰۰۰۵	۴۲	۹۹/۹۹

جدول (۷) نتایج آنالیز XRF نمونه هیدروکسید منیزیم

ترکیب	CaO	K ₂ O	Cl	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	L.O.I	ترکیب
(%)	۳/۱۸۷	۰/۰۶	۰/۰۲۸	۶/۶۴۷	۰/۲۵۳	۰/۰۵۱	۵۷/۸۵	۲/۵۶۲	۲۹/۰۸	(%)
ترکیب	-	Pub	Hg	Cd	Sr	Zn	Ni	Fe ₂ O ₃	MnO	ترکیب
(%)	-	۰/۰۰۵	۰/۰۱۷	۰/۰۱۷	۰/۰۰۶	۰/۱۶۱	۰/۰۰۸	۰/۰۱۷	۰/۰۴۵	(%)

در ادامه با لیچینگ رسوب سولفات روی قلیایی در مرحله لیچ خنثی در شرایط pH=۴ و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تمام روی موجود وارد محلول شده و میزان منیزیم موجود در محلول ۱/۳ گرم بر لیتر بدست می‌آید که بسیار

پایین‌تر از حد مجاز منیزیم (۱۵-۱۰ گرم بر لیتر) در فرآیند تولید روی می‌باشد.

همچنین از سولفات روی قلیایی می‌توان به عنوان عامل خنثی‌کننده در مرحله لیچ خنثی برای ترسیب آهن به صورت جاروسیت استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه تربیت مدرس که امکانات و تجهیزات مورد نیاز این پژوهش را فراهم کرده، تشکر نمایند.

مراجع

[1] Jarosiński, A., & Fela, K. (2007). Application of sulphuric (VI) acid leaching for magnesium removal

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به تحقیقات میدانی صورت گرفته از کارخانه‌های روی موجود در شهرک صنعتی روی زنجان، در حال حاضر روشی برای حذف یا کاهش ناخالصی منیزیم در طول فرآیند تولید روی، اتخاذ نشده است و اکثر کارخانه‌ها با محلول الکترولیت حاوی ۲۵ الی ۳۰ گرم بر لیتر منیزیم کار می‌کنند که منجر به افزایش مصرف انرژی می‌گردد.

در این پژوهش پس از لیچینگ اسیدی نمونه کلسینه شده کانسنگ اکسیدی روی، محلول حاوی سولفات روی جهت حذف ناخالصی منیزیم با استفاده از روش ترسیب انتخابی عناصر، مورد عمل‌آوری قرار گرفت که نتایج زیر حاصل شد:

- در شرایط بهینه ترسیب قلیایی روی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، pH=۶/۵-۷ و زمان ماند ۳۰ دقیقه، میزان ترسیب روی به صورت سولفات روی قلیایی ۹۹/۹۰٪ (روی باقی‌مانده در محلول حدود ۰/۰۰۶ g/l) و میزان ترسیب منیزیم در این مرحله ۳/۶٪ (۹۶/۴٪) حذف منیزیم) به دست می‌آید. در این حالت، روی بصورت انتخابی از منیزیم جدا شده و رسوب می‌کند.

[8] Ineich, T., Degreve, C., Karamoutsos, S., & du Plessis, C. (2017). Utilization efficiency of lime consumption during magnesium sulfate precipitation. *Hydrometallurgy*, 173, 241-249.

[۹] قربانی ف، مرادی م، صرافی ا، و ابراهیمی ع، (۱۳۹۳)،
بررسی کلسیناسیون هیدروکسید منیزیم ترسیبی از
شورابه‌های سیرجان برای بالا بردن خلوص اکسید منیزیم
برای مصرف نسوز، کنفرانس ملی بهینه سازی مصرف انرژی
در علوم و مهندسی، بابل.

[10] Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F., & Mostoufi, N. (2009). A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *International Journal of Mineral Processing*, 93(1), 79-83.

[۱۱] یوسفی ص، (۱۳۹۶)، بررسی و ارزیابی فرآیند بازیابی
نمک‌ها و ترکیبات مختلف منیزیم از شورابه‌ها با استفاده از
روش‌های مبتنی بر ترسیب و جذب، پایان‌نامه کارشناسی ارشد،
دانشگاه سمنان.

from zinc concentrate. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(2), 19-22.

[2] Lins, V. F., Castro, M. M., Araújo, C. R., & Oliveira, D. B. (2011). Effect of nickel and magnesium on zinc electrowinning using sulfate solutions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 475-482.

[3] Booster, J. L., Van Sandwijk, A., & Reuter, M. A. (2000). Magnesium removal in the electrolytic zinc industry. *Minerals Engineering*, 13(5), 517-526.

[۴] مرادی س، (۱۳۸۳)، روی (Zn)، انتشارات دانشگاه علم
و صنعت ایران.

[5] Jarosiński, A., & Fela, K. (2009). The optimization of low-magnesium zinc concentrate production process. *Polish Journal of Chemical Technology*, 11(1), 20-23.

[6] Wang, S. L., Lei, T., Shi, Z., Liu, Y. B., & Wang, F. (2014). Study and Application of Magnesium Removal Technique in Zinc Hydrometallurgy. In *Advanced Materials Research* (Vol. 997, pp. 610-613). Trans Tech Publications Ltd.

[7] Li, B., Wang, X., Wei, Y., Wang, H., & Hu, G. (2017). Preparation of ZnSO₄ · 7H₂O using filter cake enriched in calcium and magnesium from the process of zinc hydrometallurgy. *Scientific reports*, 7(1), 1-10.

Magnesium removal from pregnant solution of acid leaching of zinc oxidised ore

Hossein Mosayebi, Mahmoud Abdollahi*, Mohammad reza Khalesi

Department of Mining Engineering, Tarbiat Modares university, Tehran, Iran

ABSTRACT

In the process of zinc hydrometallurgy, many impurities such as nickel, cobalt, and cadmium, are removed, but magnesium remains with zinc in the electrowinning stage and its concentration increases during the process. The aim of this study is to reduce the concentration of magnesium in zinc leaching solution. XRD analysis showed that the prepared zinc oxidised sample contains smithsonite and hemimorphite as valuable minerals and dolomite and calcite as tailings. The sample contains 8.27% zinc and 8.15% magnesium. Here, alkaline zinc sulfate precipitation was carried out to bring magnesium to the permissible level in electrowinning solution. In acidic leaching, effective factors such as pH, temperature, solid percent and leaching time optimized to achieve maximum zinc recovery. In alkaline zinc sulfate precipitation, effective factors such as pH, temperature and retention time examined for selective precipitation of alkaline zinc sulfate. Recovery of zinc in one leaching step reached to 70.81% at pH=2, temperature of 60°C, solid percent of 10% and leaching time of 120 minutes. The leach residue was then dissolved at pH=3 for 60 minutes, in which the total recovery of zinc increased to 86.32%. Under optimal conditions of 90°C, pH =6.5-7, zinc recovery was found to be 99.90% in the precipitate, while the amount of magnesium precipitation was 3.6%. After re-dissolution of alkaline zinc sulfate, the amount of magnesium in the solution found to be 1.3 g/l, which was much less than the allowable magnesium level in solution used for electrowinning (10-15 g/l).

ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 17, 2021

Received in revised form: August 22, 2021

Accepted: September 22, 2021

Key words:

Magnesium removal

Zinc recovery

Acid leaching

Alkaline zinc precipitation

* Corresponding author
minmabd@modares.ac.ir

All right reserved.