

# استخراج وانادیوم از کانسنگ ساغند یزد به روش تشویه نمکی - فروشویی اسیدی

زهرا فلاح، مجید تقی زاده\*<sup>+</sup>، داود قدوسی نژاد

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

**چکیده:** وانادیوم فلزی است که با توجه به ویژگی‌های فیزیکی آن مانند مقاومت کششی و سختی در آلیاژهای آهنی و غیر آهنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش به منظور فروشویی وانادیوم موجود در خاک معدن آهن ساغند، از فرایندهای تشویه نمکی و فروشویی اسیدی به صورت ترکیبی استفاده شد. بدین صورت که ابتدا طی فرایند تشویه نمکی، مخلوط خاک و سدیم کربنات در کوره با دمای بالا قرار گرفت و پس از آن توسط سولفوریک اسید عملیات فروشویی صورت گرفت. عامل‌های مؤثر بر فرایندها مانند دما و زمان تشویه، غلظت اسید، دما، زمان و نسبت مایع به جامد در فرایند فروشویی مورد مطالعه قرار گرفته و مقادیرهای بهینه به دست آمدند. براساس نتیجه‌های به دست آمده در شرایط تشویه نمکی ۵۰٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، و زمان ۱ ساعت و شرایط فروشویی اسیدی با غلظت سولفوریک اسید ۱۵٪ (v/v)، دمای ۹۰ درجه سلسیوس، زمان ۴ ساعت، و نسبت مایع به جامد ۱۵ میلی لیتر بر گرم، راندمان فروشویی وانادیوم حدود ۸۰٪ بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** وانادیوم؛ تشویه نمکی؛ فروشویی اسیدی؛ سدیم کربنات؛ سولفوریک اسید.

**KEYWORDS:** Vanadium; Salt roasting; Acid leaching; Sodium carbonate; Sulfuric acid.

## مقدمه

در نیروگاه به دست آورد [۱]. امروزه بیش از ۸۵ درصد از تولید جهانی وانادیوم به عنوان یک عامل آلیاژساز در ساخت فرووانادیوم برای تولید انواع فولادهای کربنی و زنگ‌نزن مورد استفاده قرار می‌گیرد، چرا که موجب بهبود ویژگی‌های فیزیکی مانند استحکام کششی، سختی و مقاومت گرمایی فولاد می‌شود [۲]. از آن جا که این فلز دارای عدد اکسایش گوناگونی می‌باشد، در فرایندهای اکسایش - کاهش استفاده زیادی دارد. همچنین ترکیب‌های وانادیوم در کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایندهایی مانند تصفیه

وانادیوم یک عنصر کمیاب نرم و هادی می باشد که به صورت ترکیبی با کانی‌های خاصی مانند کارنوتیت<sup>(۱)</sup>، رسکولیت<sup>(۲)</sup>، وانادینیت<sup>(۳)</sup>، موترامیت<sup>(۴)</sup> و پاترونیت<sup>(۵)</sup> یافت می‌شود. کمی بیش از یک سوم وانادیوم جهان به عنوان یک فراورده‌ی اولیه تولید شده، مقداری هم به عنوان فراورده‌های جانبی از صنایع آهن و فولاد، پالایش نفت، تولید برق و صنایع غنی سازی اورانیوم تولید می‌شود. همچنین می‌توان وانادیوم را از بازیافت کاتالیست مصرفی در صنعت پتروشیمی و خاکستر تولید شده در سوختن تعلیق روغن

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: m\_taghizadehfr@yahoo.com

- (۱) Carnotite  
(۲) Roscoelite  
(۳) Vanadinite

- (۴) Mottramite  
(۵) Patronite

با استفاده از سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید بررسی شد. مقادیرهای بهینه‌ی گزارش شده برای پارامترهای فرایند فروشوی عبارت بودند از: دمای ۸۰ درجه سلسیوس، زمان ۶۰ دقیقه و نسبت سدیم کربنات به سدیم هیدروکسید  $10 \text{ g/L} / 1 \text{ g/L}$  (۴۰-۵۰) با اندازه مش ذره‌های ۱۲۰-۱۰۰. آنها میزان وانادیوم استخراج شده را ۸۰٪ گزارش کردند [۱۰]. لی<sup>(۵)</sup> و همکاران به بررسی استخراج وانادیوم به روش فروشویی اسیدی پرداختند. طبق نتیجه‌های آزمایش‌های صورت گرفته، در شرایط سولفوریک اسید  $87.5 \text{ g/L}$  هیدروفلوریک اسید  $15 \text{ g/L}$ ، هیدروکلریت سدیم  $1 \text{ g/L}$ ، در دمای ۹۵ درجه سلسیوس و نسبت مایع به جامد  $4 \text{ mL/g}$  بازیابی ۸۶٪ از وانادیوم موجود در سنگ معدن صورت گرفت [۱۱].

در این پژوهش با بکارگیری روش ترکیبی تشویه نمکی و فروشویی اسیدی، فروشویی وانادیوم از خاک معدن ساغند یزد مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر پارامترهایی از جمله دما و زمان قرارگرفتن مخلوط خاک دارای وانادیوم و سدیم کربنات در کوره، غلظت اسید، دمای محلول، زمان و نسبت جامد به مایع در فرایند فروشویی، بر روی راندمان فروشویی با انجام آزمایش‌های بسیار بررسی شد.

## بخش تجربی

### مواد

در این پژوهش از سنگ معدن ساغند یزد (آنومالی ۱) که دارای ترکیب‌های وانادیوم دار است، استفاده شده است. پس از عملیات خردایش، برای تعیین ترکیب‌ها و درصد آن‌ها به صورت نیمه کمی در سنگ معدن از آنالیز XRF استفاده شد. نتیجه‌های این آنالیز که توسط دستگاه Oxford Instruments-ED 2000 ساخت کشور انگلستان گرفته شد، در جدول ۱ نشان داده شده است. آنالیز XRF برای تخمین اولیه مقادیرهای عناصر بوده و برای آنالیز دقیق‌تر عناصر به ویژه در خوراک اولیه (کانسنگ) از روش تیتراسیون یا دستگاه ICP استفاده می‌شود. در این مقاله مقادیرهای دقیق وانادیوم و آهن و سیلیس خوراک (کانسنگ) که پس از هضم در چند اسید قوی ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$ ) توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شده، به ترتیب  $2040 \text{ ppm}$ ،  $19.7\%$  و  $20.56\%$  می‌باشد.

و شیرین‌سازی نفت خام و هم چنین تولید گوگرد استفاده می‌شود [۳]. در ایران نیز معادن آهن دارای مقادیرهای چشمگیری وانادیوم می‌باشند. افزون بر این، سوخت سنگین یا مازوت که در نیروگاه‌های گرمایی کشور مورد استفاده قرار می‌گیرد نیز دارای ناخالصی‌های فلزی مانند وانادیوم به صورت ترکیب‌های آلی فلزی است. از جمله روش‌های به کار گرفته شده در استخراج وانادیوم از خاک معدن می‌توان از تشویه کلریدی، رسوب‌گیری، ذوب قلیایی و تجزیه گرمایی نام برد [۴]. این فناوری‌های کلاسیک دارای دو مشکل اصلی بازیابی کم وانادیوم (کمتر از ۵۰٪) و آلودگی جدی محیط زیست هستند. در این روش‌ها به دلیل استفاده از سدیم کلرید به عنوان افزودنی، گازهای سمی هیدروکلرید و کلر تولید می‌شود. افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و قوانین مربوط به حفاظت از محیط زیست استفاده از این فناوری را محدود کرده است [۵]. نظریه‌های متفاوتی برای بازیابی وانادیوم توسط پژوهشگران ارائه شده است. طبق نظریه لوزانو<sup>(۱)</sup> و همکاران، وانادیوم را می‌توان به وسیله‌ی محلول‌های سولفاته، از حل سازی کاتالیست‌های مصرفی به وسیله استخراج با حلال توسط آمین‌های آلیفاتیک نوع اول بازیافت کرد [۶]. زیانگیا<sup>(۲)</sup> و همکاران وانادیوم موجود در سنگ معدن را از روش فروشویی اسیدی و با افزودن فلوئورید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) به منظور افزایش میزان بازیابی وانادیوم، استخراج کردند [۷]. ژوو<sup>(۳)</sup> و همکاران وانادیوم موجود در ذغال سنگ را ابتدا تحت عملیات تشویه در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس و بعد از آن فروشویی اسیدی با سولفوریک اسید قرار داده و توانستند حدود ۷۶٪ از وانادیوم را استخراج کنند [۸]. در پژوهشی دیگر دونگ‌شنگ<sup>(۴)</sup> و همکاران ابتدا با انجام عملیات تشویه در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت و پس از آن با انجام فروشویی قلیایی توسط NaOH، وانادیوم را به صورت سدیم وانادات استخراج کردند. میزان راندمان استخراج وانادیوم در این کار، حدود ۶۷٪ گزارش شده است [۹]. مهدویان و همکاران، به استخراج وانادیوم از سرباره‌ی کنورتور فولاد سازی پرداختند. بدین صورت که ابتدا بهینه سازی پارامترهای دما، زمان و مقدار سدیم کربنات در فرایند تشویه صورت گرفت که شرایط بهینه ی به دست آمده عبارت بود از: دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۴۵ دقیقه و ۱۰٪ وزنی سدیم کربنات. سپس پارامترهای فرایند فروشویی

(۱) Lozano

(۲) Xiangya

(۳) ZHU

(۴) Dongsheng

(۵) Li

جدول ۱- نتیجه‌های آنالیز XRF سنگ معدن ساغند یزد.

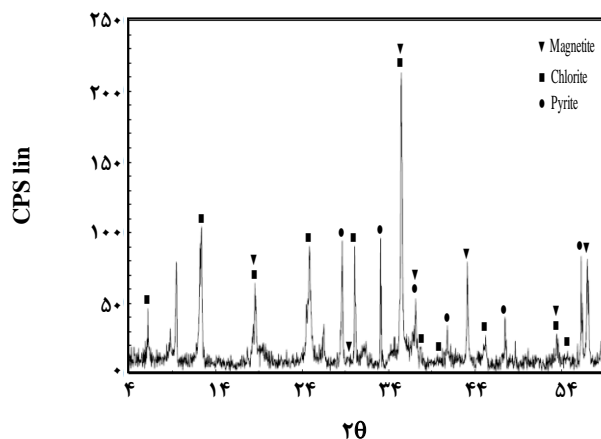
ترکیبات	درصد وزنی	ترکیبات	درصد وزنی
SiO <sub>2</sub>	۲۰-۲۵	MgO	۲۰-۲۸
TiO <sub>2</sub>	۰,۴۴-۰,۵	Na <sub>2</sub> O	۰,۲-۰,۳
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲-۴	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰,۳-۰,۴
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۰-۴۰	U	۰,۰۲-۰,۰۶
MnO	۰,۰۲	Th	۰,۰۰۳-۰,۰۲
CaO	۰,۵-۲	Mo	۰,۰۰۵-۰,۰۳

نتیجه‌ی مطالعه‌ی مقطع‌های تهیه شده از نمونه کانسنگ ساغند برای کانی‌شناسی توسط دستگاه میکروسکوپ پلاریزاسیون نوری Olympus CX 21 ساخت کشور چین، در شکل ۲ آورده شده است. در این شکل کانی فلزی (اپاک)، کربنات، تالک، اکسید و هیدروکسیدهای آهن تشخیص داده شده اند. بیش از ۹۰ درصد سطح مقطع را کانی‌های فلزی تیره (کانی‌های اپاک) تشکیل داده است. در فضاهای بین کانی‌های اپاک، رگچه‌های کربنات - تالک دیده می‌شود. کربنات دارای فراوانی کمی بیشتر از تالک است. این کانی‌ها به صورت رگچه‌ای و همچنین تجمعات<sup>(۱)</sup> با بافت شعاعی نیز دیده می‌شوند. به همراه این کانی‌ها اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن نیز حضور دارند که باعث تیره شدن رنگ این کانی‌ها شده است. به دلیل حجم بالای کانی‌های فلزی در این نمونه تشخیص سنگ میزبان ممکن نیست.

در انجام آزمایش‌ها از سولفوریک اسید و سدیم کربنات که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند، استفاده شد. تمام مواد با خلوص تجزیه‌ای بوده و برای تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

#### روش پژوهش

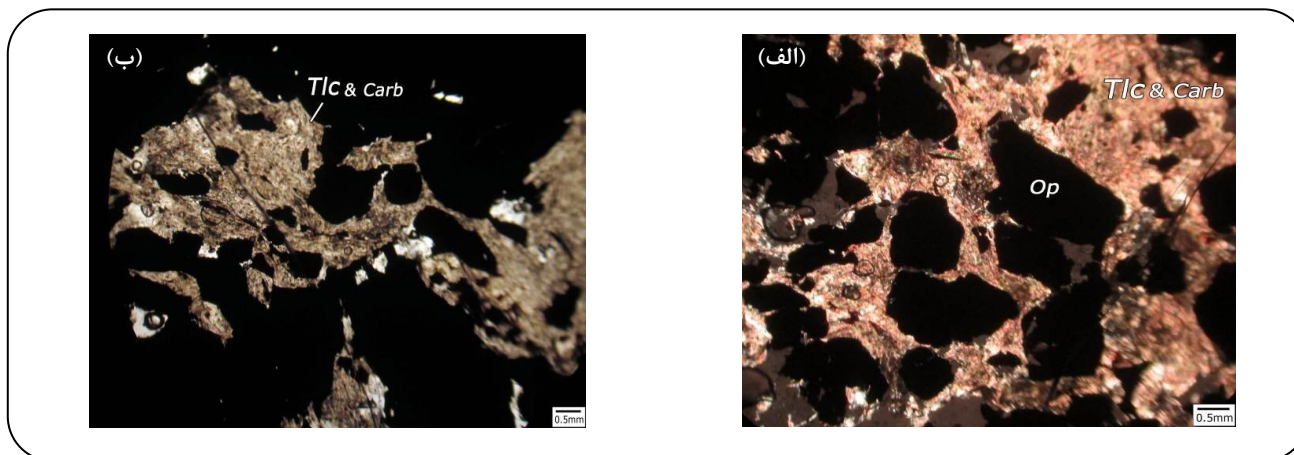
با توجه به این که حلالیت V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در آب کم و در حدود ۰,۱-۰,۸ گرم در ۱۰۰ گرم آب است، از تشویه نمکی ماده خام دارای وانادیوم به منظور تشکیل وانادات‌های قابل حل در آب استفاده شد. در مرحله اول سنگ معدن دارای وانادیوم با Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و مقداری آب مخلوط شده و به صورت دستی گندله سازی شده و در کوره قرار داده شد. در مرحله دوم مخلوط سنگ و نمک در حضور هوا در کوره گرما داده شدند. باگذشت زمان از دمای



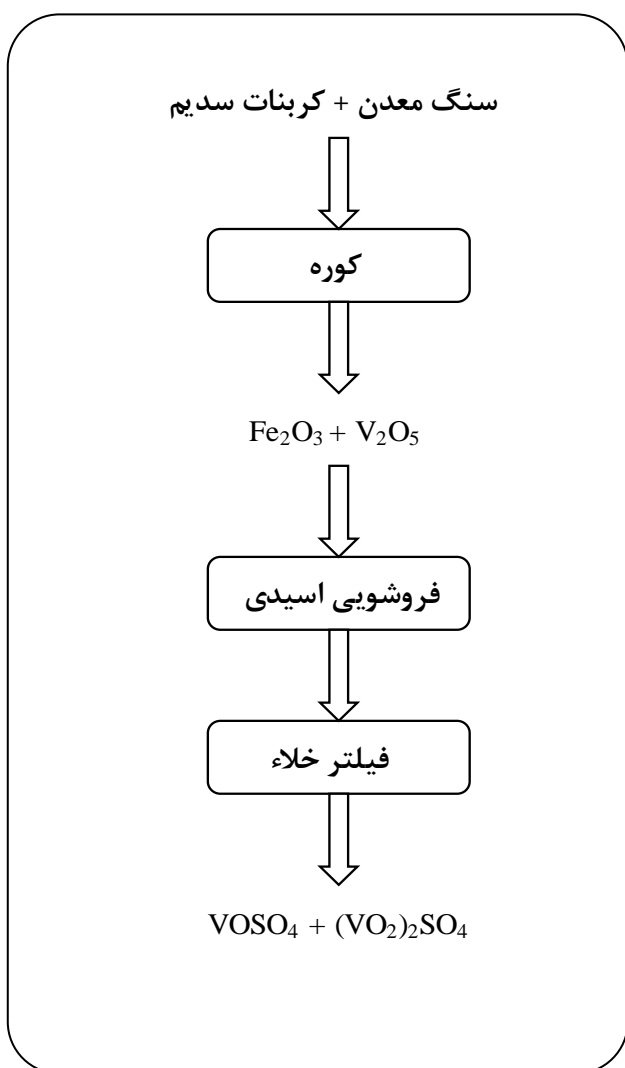
شکل ۱- تصویر XRD مربوط به نمونه معرف نشان‌دهنده فازهای اصلی و فرعی موجود در کانسنگ ساغند یزد.

در آنالیز XRD ترکیب کانی‌های گوناگون براساس اندازه‌گیری تغییر زوایای پرتوهای نوری که بر سطح بلورهای کانی موجود در نمونه مورد نظر تابیده می‌شود، شناسایی می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، فازهای اصلی موجود در نمونه مورد استفاده که توسط دستگاه Stoe STADI-MP ساخت کشور آلمان مشخص شد، عبارتند از: مگنتیت، کلریت و پیریت که حضور این سه کانی در تصویرهای میکروسکوپی نیز تأیید شد. در نمونه‌های دستی نیز کانی‌های پیریت و مگنتیت به روشنی قابل دیدن بودند. افزون بر این براساس آنالیز XRD، کانی‌های تالک، مسکوویت، و ایلیت دارای فراوانی کمتری در نمونه هستند. نکته شایان توجه در آنالیز XRD، نبود تیتانومگنتیت در نمونه است که می‌تواند منجر به این نتیجه‌گیری شود که مگنتیت فاز اصلی دربرگیرنده وانادیوم است.

(۱) Patches

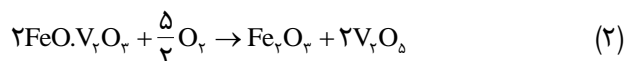
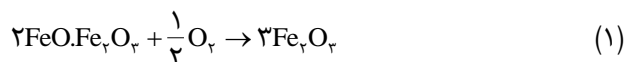


شکل ۲- بلورهای نیمه‌وجه دار تا بی وجه اپاک (به‌طور عمده مگنتیت) و رگچه‌های تالک-کربنات در فضای بین آن‌ها (الف)، نمایی از مقطع در نور ppl (ب) (Op= Opaque) (Tlc= Talc, Carb= Carbonate).



شکل ۳- نمایی از فرایندهای صورت گرفته برای استخراج وانادیوم.

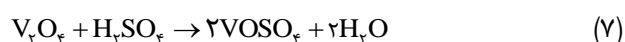
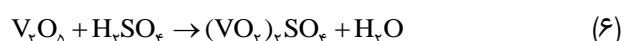
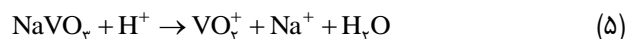
حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس واکنش‌های (۱) و (۲) که در زیر آورده شده است، در کوره صورت می‌گیرد [۱۲]:



همچنین واکنش اکسایش نمک سدیم کربنات در اثر گرما رخ می‌دهد و سرانجام سدیم وانادات در اثر واکنش بین سدیم اکسید و وانادیوم اکسید تشکیل می‌شود:



پس از تشکیل نمک سدیم وانادات بر روی این مخلوط عملیات فروشویی با اسید انجام می‌شود. واکنش‌های اصلی که در فرایند فروشویی با سولفوریک اسید صورت می‌گیرد، مطابق با واکنش‌های (۵)، (۶) و (۷) می‌باشند [۸]:



شکل ۳ نمایی از فرایندهایی را که بر روی سنگ معدن دارای وانادیوم صورت گرفته و شامل دو مرحله‌ی تشویه و فروشویی می‌باشد، نشان می‌دهد.

که شاید مدت زمان صفر تا ۶۰ دقیقه، غلبه با تشکیل سدیم متوانادات است و از این زمان به بعد، اکتیویته متوانادات در مخلوط به حدی می‌رسد که واکنش تشکیل سایر واناداتها، امکان‌پذیر می‌شود. به تدریج با افزایش دما، در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، راندمان کاهش می‌یابد. کاهش راندمان در دماهای بیش‌تر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به دو علت زیر مربوط دانست:

- ۱- مستعد شدن شرایط ترمودینامیکی برای انجام واکنش سدیم کربنات با ترکیب‌های دیگر موجود در کانسنگ.
- ۲- کاهش پایداری اکسیدهای وانادیوم با ظرفیت بالا و امکان احیای وانادیوم به ظرفیت‌های کمتر از پنج که در آب نامحلول هستند [۸، ۲].

امکان‌پذیری ترمودینامیکی یک یا چند واکنش مضر در فرایند تشویه از جمله تشکیل کمپلکس‌های دیگر و همچنین تشکیل کمپلکس‌های وانادیوم با اکسیدهای دیگر (غیر محلول در آب) باعث می‌شود در دماهای بالاتر میزان وانادیوم استخراج شده کاهش یابد. همچنین افزایش بیش از حد مورد نیاز دما ممکن است منجر به محصور شدن فلز وانادیوم و انحلال نیافتن آن در محلول فروشویی شود [۱۳، ۱۴]. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، واکنش‌ها کامل‌تر صورت گرفته و راندمان فروشویی وانادیوم افزایش می‌یابد. دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، دمای بهینه فرایند تشویه و زمان ۱ ساعت به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته می‌شود.

#### تأثیر غلظت سولفوریک اسید در فروشویی وانادیوم

تأثیر غلظت سولفوریک اسید در بازه ۵-۲۰ درصد (v/v) بررسی شد. در این آزمایش‌ها سایر شرایط فروشویی از جمله دما، زمان و نسبت مایع به جامد به ترتیب در مقدار ۹۰ درجه سلسیوس، ۵ ساعت و ۱۵ میلی لیتر بر گرم ثابت نگه داشته شد. نتیجه‌های آزمایش‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود با افزایش غلظت سولفوریک اسید میزان فروشویی وانادیوم نیز افزایش می‌یابد و افزایش بیش از ۱۵٪ غلظت سولفوریک اسید تأثیر چندانی در میزان فروشویی وانادیوم ندارد. بنابراین میزان غلظت سولفوریک اسید بهینه برای فروشویی وانادیوم، (v/v) ۱۵٪ در نظر گرفته شد.

#### روش آنالیز شیمیایی و تعیین درصد بازیابی وانادیوم

پس از انجام هر مرحله از آزمایش‌ها، وانادیوم موجود در محلول به دست آمده از فروشویی با استفاده از روش پرتو سنجی جرمی نشر نوری با پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES) اندازه گیری شد. این اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دستگاه استاندارد ASTM C1109 انجام شد.

بازه‌ی کالیبراسیون این دستگاه بین ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. نمونه‌هایی که دارای غلظتی بیش از بازه‌ی استاندارد دستگاه باشند پس از رقیق سازی مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند. به منظور تعیین درصد بازیابی فرایند تشویه نمکی - فروشویی از معادله زیر استفاده شد:

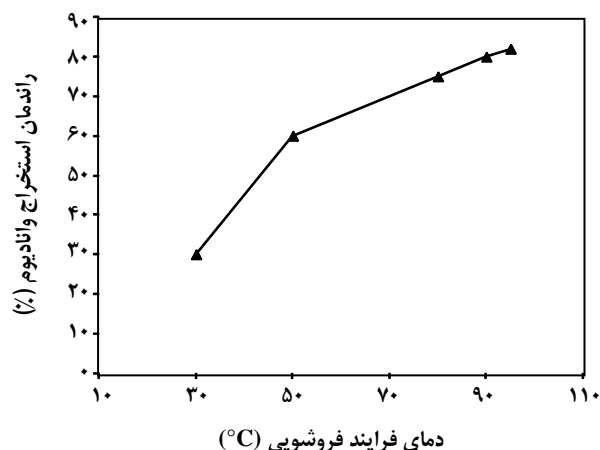
$$R\% = \left(\frac{L}{S}\right) \times \frac{A}{B} \quad (8)$$

که در آن (L/S) نسبت مایع به جامد (cc/g)، A عیار وانادیوم در محلول فروشویی (ppm) و B عیار وانادیوم در کانسنگ (ppm) می‌باشند.

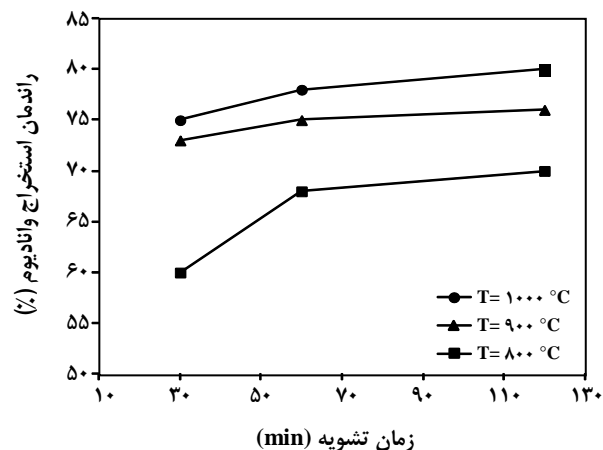
#### نتیجه‌ها و بحث

##### تأثیر دما و زمان در فرایند تشویه

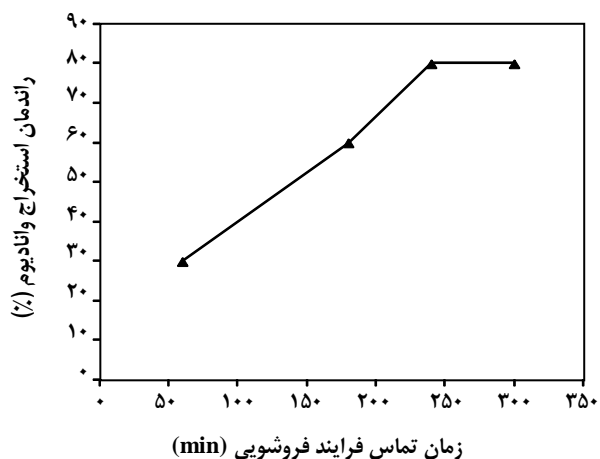
با ثابت نگه داشتن شرایط فروشویی (غلظت سولفوریک اسید ۱۵٪ (v/v)، دمای ۹۰ درجه سلسیوس، نسبت مایع به جامد ۱۵ میلی لیتر بر گرم، و زمان ۵ ساعت) تأثیر پارامترهای فرایند تشویه با به‌کارگیری ۵۰٪ وزنی نمک سدیم کربنات، در بازه‌ی دمایی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و بازه زمانی ۰.۵ تا ۲ ساعت بررسی شد. هدف از تشویه کانسنگ دارای وانادیوم، تبدیل وانادیوم سه ظرفیتی به  $V_2O_5$  می‌باشد و در این فرایند پارامتر دما، پارامتر مهم و تأثیرگذاری است [۹]. مطالعه‌های سینتیکی نشان می‌دهد، با افزایش دما سرعت انجام واکنش‌های شیمیایی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دما، انرژی آزاد واکنش تشویه کاهش می‌یابد، در نتیجه افزایش دما شرایط ترمودینامیکی دلخواه‌تری را برای انجام واکنش فراهم نموده و منجر به افزایش راندمان تشویه می‌شود. این حساسیت به افزایش دما را می‌توان به عنوان نشانه‌ای مبنی بر کنترل شدن فرایند با واکنش‌های شیمیایی در نظر گرفت. حلالیت سایر وانادات‌های سدیم در آب از متوانادات سدیم کم‌تر است. همچنین، انرژی آزاد تشکیل متوانادات سدیم از وانادات‌های سدیم نیز کمتر می‌باشد [۱۲]. بنابراین، می‌توان گفت



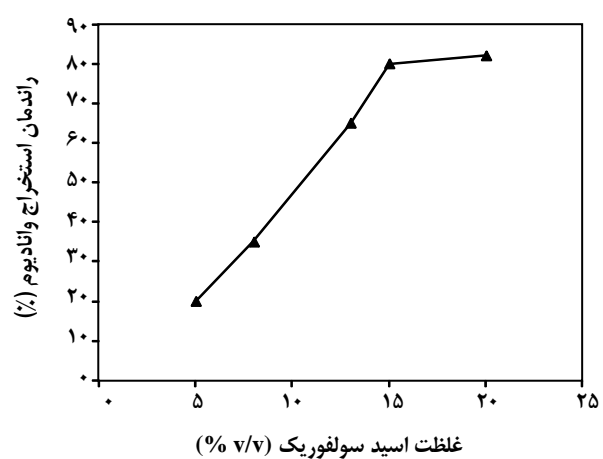
شکل ۶- تأثیر دمای فرایند فروشویی بر راندمان استخراج وانادیوم.



شکل ۴- تأثیر دما و زمان فرایند تشویه بر راندمان استخراج وانادیوم.



شکل ۷- تأثیر زمان تماس فرایند فروشویی بر راندمان استخراج وانادیوم.



شکل ۵- تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر راندمان استخراج وانادیوم.

### تأثیر زمان در فروشویی وانادیوم

شکل ۷ تأثیر پارامتر زمان را بر میزان فروشویی وانادیوم نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌ی آزمایش‌ها می‌توان گفت استخراج وانادیوم در دو مرحله‌ی اصلی صورت می‌گیرد. در ۱ ساعت اول از فرایند فروشویی، استخراج وانادیوم با شیب زیادی صورت می‌گیرد و طی زمان طولانی‌تر باقیمانده استخراج وانادیوم با سرعت کمتری انجام می‌شود و شیب نمودار به آرامی کاهش می‌یابد [۱۵].

با توجه به آزمایش‌های انجام شده در زمان‌های ۱ تا ۵ ساعت دیده شد زمان تماس فرایند فروشویی تا حدود ۴ ساعت تأثیر مستقیم بر میزان راندمان فروشویی وانادیوم داشته و زمان تماس بیش‌تر از آن تأثیر زیادی بر میزان راندمان فروشویی ندارد.

### تأثیر دما در فروشویی وانادیوم

تأثیر پارامتر دما در فرایند فروشویی بر میزان فروشویی وانادیوم با انجام چند آزمایش در بازه‌ی دمایی ۳۰-۹۰ درجه سلسیوس بررسی شد. شکل ۶ نتیجه‌های آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌ها در دمای ۹۰ درجه سلسیوس میزان فروشویی ۸۰٪ به‌دست آمد. افزایش دمای بیش‌تر از ۹۰ درجه سلسیوس افزایش چشمگیری در میزان فروشویی وانادیوم ندارد. در تمامی این آزمایش‌ها سایر شرایط فروشویی از جمله غلظت اسید سولفوریک، زمان و نسبت مایع به جامد به ترتیب در مقدار ۱۵٪ (v/v)، ۵ ساعت و ۱۵ میلی‌لیتر بر گرم ثابت نگه داشته شد.

جدول ۲- مقایسه نتیجه‌های فرایند استخراج وانادیوم در پژوهش صورت گرفته با سایر پژوهش‌ها.

ردیف	منبع دارای وانادیوم	غلظت اولیه وانادیوم	روش به کار گرفته شده	شرایط اصلی	درصد استخراج	مرجع
۱	محلول آزمایشگاهی	۹۹٫۶٪	فروشوبی اسیدی	۸ و ۵ pH، °C ۹۰	> ۹۰٪ [۱۶]	
۲	سنگ معدن	۱٫۰۶٪	تشویه-فروشوبی قلیایی	(۸۵۰ °C، ۳ ساعت)- (هیدروکسید سدیم ۲ مولار، °C ۹۰)	۶۷٫۳۹٪ [۹]	
۳	سنگ معدن	۰٫۹۳٪	تشویه-فروشوبی اسیدی	(۹۵۰ °C، ۱ ساعت)- (اسید سولفوریک ۰٫۴۵٪، °C ۳۰)	۷۶٫۸۸٪ [۸]	
۴	سرباره کنورتور فولاد سازی	۱٫۹۶٪	تشویه-فروشوبی با آب	(۸۵۰ °C، ۱ ساعت)- (آب، °C ۹۰)	۸۵٪ [۱۳]	
۶	سنگ معدن	۲۰۴۰ ppm	تشویه-فروشوبی اسیدی	(۱۰۰۰ °C، ۱ ساعت)- (اسید سولفوریک ۰٫۱۵٪، °C ۹۰)	۸۰٪ پژوهش حاضر	

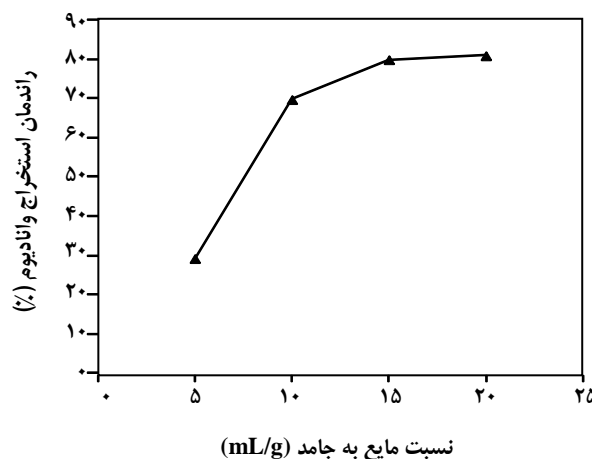
که محلول دارای وانادیوم به حد سیر شده می‌رسد و قابلیت انحلال بیش‌تر وانادیوم در خود را ندارد. به عبارت دیگر می‌توان گفت با افزایش نسبت مایع به جامد، مقدار سولفوریک اسید موجود در محلول افزایش و مقدار وانادیوم موجود در محلول کاهش می‌یابد و در صورت در دسترس قرار گرفتن مقدار کافی سولفوریک اسید، در مدت زمان کوتاهی استخراج به صورت کامل صورت می‌گیرد. به همین دلیل طی فرایند فروشوبی سعی می‌شود تا غلظت اسید به تقریب ثابت نگه داشته شود [۱۶، ۸].

شکل ۸ نتیجه‌های این آزمایش‌های صورت گرفته در این مرحله را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶ در مقدار نسبت مایع به جامد ۱۵ میلی‌لیتر بر گرم بیشترین میزان راندمان فروشوبی وانادیوم به دست آمد.

نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش در مقایسه با سایر روش‌های به کار گرفته شده در جدول ۲ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که میزان استخراج وانادیوم به دست آمده از سنگ معدن در این پژوهش نسبت به پژوهش‌های همانند دیگر در حد قابل پذیرش است.

### نتیجه گیری

در این مطالعه با به کارگیری روش ترکیبی تشویه نمکی و فروشوبی اسیدی، فروشوبی وانادیوم از کانسنگ ساغند یزد مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهایی از جمله دما و زمان قرارگرفتن مخلوط خاک دارای وانادیوم و سدیم کربنات در کوره، غلظت اسید، دما، زمان و نسبت مایع به جامد بر میزان راندمان فروشوبی وانادیوم



شکل ۸ - تأثیر نسبت مایع به جامد بر راندمان استخراج وانادیوم.

در تمامی این آزمایش‌ها سایر شرایط فروشوبی از جمله غلظت سولفوریک اسید، دما و نسبت مایع به جامد به ترتیب در مقدارهای ۱۵٪ (v/v)، ۹۰ درجه سلسیوس و ۱۵ میلی‌لیتر بر گرم ثابت نگه داشته شد.

### تأثیر نسبت مایع به جامد در فروشوبی وانادیوم

با ثابت نگه داشتن شرایط فروشوبی از جمله غلظت سولفوریک اسید، دما و زمان به ترتیب در مقدارهای ۱۵٪ (v/v)، ۹۰ درجه سلسیوس و ۴ ساعت، تأثیر نسبت مایع به جامد در بازه‌ی ۵ تا ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. در نسبت‌های مایع به جامد بالا، بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی میزان استخراج وانادیوم به مقدار ثابتی می‌رسد. دلیل این امر آن است

حدود ۸۰٪ از وانادیوم اولیه موجود در خاک به صورت ترکیب‌های وانادیوم سولفات استخراج شد.

تأثیرگذار است. میزان و چگونگی اثرگذاری این پارامترها با انجام آزمایش‌های بسیار بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که با انجام فرایند تشویه تحت شرایط ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت و عملیات فروشویی با غلظت اسید ۱۵٪ (v/v)، دمای ۹۰ درجه سلسیوس، نسبت مایع به جامد ۱۵ میلی لیتر بر گرم و زمان تماس ۴ ساعت،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱/۳۰

## مراجع

- [1] Habashi F., "Handbook of Extractive Metallurgy", Volume 3, Wiley-VCH, Heidelberg, Germany, (1997).
- [۲] بدیعی، رسام؛ صدرنژاد، سیدخطیب الاسلام؛ استحصال وانادیم از کاتالیستهای مصرفی و سنگ معدن حاوی وانادیم، به عنوان مواد خام وانادیم دار قابل دسترس در ایران، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۲۴: ۲۹ تا ۳۸ (۱۳۸۴).
- [3] Moskalyk R.R., Alfantazi A.M., *Processing of Vanadium: A Review, Minerals Engineering*, **16**: 793–805 (2003).
- [4] Qi M.J., *The Status and Prospects of Vanadium Leaching from Stone Coal, Hydrometallurgy of China*, **72**: 1–10 (1999).
- [5] Cai J.Q., Ba L., *New Technology of Extraction Vanadium from Stone Coal, Conservation and Utilization of Mineral Resources*, **5**: 30–33 (1993).
- [6] Lozano L.J., Juan D., *Solvent Extraction of Polyvanadates from Sulphate Solutions by Primene 81R. Its Application to the Recovery of Vanadium from Spent Sulphuric Acid Catalysts Leaching Solutions, Solvent Extraction and Ion Exchange*, **19**(4): 659–676 (2001).
- [7] Xiangyang Z., Changlin L., Jie L., Hongzhuan L., Shangyuan W., *Leaching of Vanadium from Carbonaceous Shale, Hydrometallurgy*, **99**(1): 97–99 (2009).
- [8] Zhu Y., Zhang G., Feng Q., Lu Y., Ou L., Huang S., *Acid Leaching of Vanadium from Roasted Residue of Stone Coal, Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**: 107–111 (2010).
- [9] Dongsheng H., Qiming F., Guofan Z., *An Environmentally-Friendly Technology of Vanadium Extraction from Stone Coal, Minerals Engineering*, 1184–1186 (2007).
- [10] Mahdavian A., Shafyei A., Keshavarz Alamdari E., Haghshenas D.F., *Recovery of Vanadium from Esfahan Steel Company Steel Slag; Optimizing of Roasting and Leaching Parameters, International Journal of Iron and Steel Society of Iran*, **3**(2): 17–21 (2006).
- [11] Li M., Wei Ch., Fan G., Wu H., Li C., Li X., *Acid Leaching of Black Shale for the Extraction of Vanadium, International Journal of Mineral Processing*, **95**(1–4): 62–67 (2010).
- [۱۲] طباطبایی، سیدعباس؛ قربان کریمی، غلامحسین؛ بازیابی و استحصال وانادیوم از کانسنگ آهن چغارت، کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۳).



- [۱۳] شیخ شاب بافقی، محمد؛ ابوطالبی، محمدرضا؛ امامی، امیرحسین؛ بازیابی وانادیوم از سربراره کنورتور فولادسازی به روش تشویه نمکی، نشریه دانشکده فنی، (۶) ۳۹: ۸۲۰ تا ۸۱۳ (۱۳۸۴).
- [14] Gupta C.K., Kris hnamurthy N., "Extractive Metallurgy of Vanadium", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1992).
- [15] Aarabi-Karasgani M., Rashchi F., Mostoufi N., Vahidi E., Leaching of Vanadium from LD Converter Slag Using Sulfuric Acid, *Hydrometallurgy*, **102**: 14–21 (2010).
- [16] Tavakoli M.R., Dornian S., Dreisinger D.B., The leaching of Vanadium Pentoxide Using Sulfuric Acid and Sulfite as a Reducing Agent, *Hydrometallurgy*, **141**: 59–66 (2014).