

استفاده از روش های ترسیب هیدروکسیدی و احیایی در جدایش ناخالصی های آهن، آرسنیک و آنتیموان از محلول لیچ کانسنگ سیلیکاته همی مورفیت

اکرم رام، سعید زندوکیلی*

گروه فراوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، دانشگاه ولی عصر رفسنجان (عج)

چکیده: هدف از انجام این تحقیق، جداسازی ناخالصی های آهن، آرسنیک و آنتیموان از محلول لیچ کانسنگ سیلیکاته روی با استفاده از روش های ترسیب شامل ترسیب هیدروکسیدی از طریق تغییر pH و ترسیب احیایی با تغییر پتانسیل اکسایش/کاهش می باشد. به این منظور، نخست با بهره گیری از الگوی طراحی آزمایش نسبت به ترسیب هیدروکسیدی و سپس ترسیب احیایی اقدام گردید. شرایط بهینه حذف این ناخالصی ها با حداقل اتلاف یون های روی، ضمن بکارگیری دو روش فوق الذکر، در حضور $Ca(OH)_2$ ، $pH=4/5$ ، دمای $70^\circ C$ ، زمان ۴۰ دقیقه برای ترسیب هیدروکسیدی و $5/0$ گرم بر لیتر پودر روی، دمای $60^\circ C$ و زمان ۶۰ دقیقه، برای ترسیب احیایی، حاصل شد. در این شرایط اکثر ناخالصی ها از جمله ۹۸ درصد یون های آهن و آرسنیک، بیش از ۸۰ درصد یون های آنتیموان و حدود $60/5$ درصد یون های مس به عنوان اصلی ترین ناخالصی های همراه از محلول لیچ حذف شدند. همچنین در این فرآیند تنها $5/63$ درصد از یون های روی ضمن ترسیب سایر ناخالصی ها، اتلاف گردید. به این ترتیب، عمده ناخالصی های موجود در محلول باردار قبل از بکارگیری روش استخراج حلالی، با انجام یک پیش تخلیص موفق، از سیستم حذف شدند. نتایج نشان داد پارامتر pH و نوع عامل ترسیب، بیشترین تأثیر را در فرایند ترسیب داشته اند.

واژه های کلیدی: روی، ترسیب هیدروکسیدی، ترسیب احیایی، طراحی آزمایش تاگوچی

KEYWORDS: Zinc, Hydroxide precipitation, Reductive precipitation, Taguchi design expert.

مقدمه

سپس تصفیه سرد با کاهش دما به $50^\circ C$ ، در حضور اسیدسولفوریک و زمان ماند یک ساعت انجام شده و در این مرحله ناخالصی های نیکل، کادمیوم و بخشی از یون های مس رسوب می کنند. ضمن اینکه می توان با افزودن پودر روی به سیستم، فرآیند ترسیب و سمنتاسیون یون های مس را دنبال نمود [۱].

در تحقیق انجام شده توسط Chang و همکاران (۲۰۰۹)، pH رسوب گذاری آهن III در محدوده ۲ تا ۵ و pH آغاز رسوب هیدروکسیدی آهن II در محدوده ۷ گزارش شده است [۲].

استفاده از روش ترسیب به عنوان یکی از روش های تصفیه محلول های باردار کانه های روی، از دیرباز مورد توجه بوده است. اساساً فرآیند تصفیه و تخلیص کانسنگ سیلیکاته همی مورفیت، طی دو مرحله تصفیه گرم و سرد انجام می شود. نخست، فرآیند تصفیه گرم در $pH=5$ ، دما $80^\circ C$ و در یک بازه زمانی ۲ ساعته انجام می شود. در این فرآیند، ضمن افزودن پرمنگنات پتاسیم به سیستم، یون های کبالت II به کبالت III تبدیل شده و ضمن ترکیب با هیدروکسید موجود در محلول، هیدروکسید کبالت III رسوب می نماید.

*E-mail: s.zandvakili@vru.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

روش ترسیب وجود ندارد، لذا تاثیر عوامل موثر بر حذف ناخالصی‌ها با استفاده از روش‌های ترسیب هیدروکسیدی (ترسیب ناخالصی‌ها با تغییر pH) و سپس ترسیب احیایی (ترسیب ناخالصی‌ها با توجه به تغییر پتانسیل اکسایش/کاهش ضمن استعانت از جدول سری الکتروشیمیایی) مورد توجه قرار گرفته است.

روش تحقیق

نمونه مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها از کانسنگ اکسیدی سیلیکاته همی مورفیت معدن گوچهر با محتوای ۲۲/۹۳ درصد روی، که قبلاً تحت عملیات خردایش و آسیاکنی قرار گرفته، استفاده شد. کلیه آزمایش‌های عملیات ترسیب بر روی محلول حاصل از لیچینگ کانسنگ فوق تحت شرایط بهینه (دمای °C ۵۵، غلظت اسیدسولفوریک ۱ مولار، pH= ۱/۸-۲ و زمان ۱۳۵ دقیقه) انجام گرفت. ضمناً آنالیز شیمیایی نمونه‌های محلول، با استفاده از دستگاه ICP-MS مدل Optimass 9600 ساخت شرکت GBC استرالیا در آزمایشگاه زرآما کرمان، انجام شده است.

نتایج آنالیز شیمیایی (XRF) و (ICP) برای نمونه کانسنگ اکسیدی سیلیکاته روی و نمونه محلول لیچینگ به ترتیب در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است.

سپس PLS تهیه شده با محتوای ۳۰/۲ g/l روی جهت انجام آزمایشات ترسیب مورد استفاده قرار گرفت.

تجهیزات و مواد شیمیایی مورد نیاز

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در طول آزمایش‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

برای این منظور از همزن مغناطیسی مدل MR Hei - End، pH متر مدل SAT - 401 Canaway و ترازو با دقت سه رقم اعشار استفاده شد.

آزمایش‌های مقدماتی ترسیب

این آزمایش‌ها، با روش طراحی آزمایش تاگوچی، با هدف بررسی ۷ پارامتر مؤثر بر فرآیند ترسیب شامل pH، عامل ترسیب، دمای ترسیب هیدروکسیدی، زمان ترسیب هیدروکسیدی، مقدار پودر مصرفی روی (g/l)، دمای ترسیب احیایی و زمان ترسیب احیایی ضمن بهره‌گیری از آرایه متعامد L_{18} تاگوچی، تحت دو شرایط ترسیب هیدروکسیدی و احیایی با هدف ترسیب ناخالصی‌ها به ترتیب با کنترل pH و کنترل پتانسیل اکسایش/کاهش مطابق جدول ۴ صورت پذیرفت. در تمامی آزمایش‌ها، سرعت همزنی برابر با ۳۰۰ rpm تثبیت شد. برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا ۱۰۰ سی سی محلول لیچینگ

در تحقیقی مشابه، نقش پرسولفات آمونیوم در حذف یون‌های آهن در pH=۴/۵، بارز تشخیص داده شد [۳]. محمود و همکاران (۲۰۱۱) به بررسی نقش MgO و CaO در ترسیب یون‌های فلزات سنگین شامل آهن، کروم، مس، سرب، نیکل و کادمیوم، پرداخته و حداکثر کارایی رسوب‌دهنده‌های MgO و CaO به ترتیب در محدوده pH، ۹/۵ - ۱۰ و ۱۱/۵ - ۱۲ گزارش شد [۴]. حقیقی و همکاران (۲۰۱۳)، با افزایش pH، به ترتیب به ۳/۸ و ۵/۵ در دمای °C ۶۰ به حذف درصد بالایی از ناخالصی‌های آهن و مس از محلول باردار روی، دست یافتند [۵]. فرآیند جداسازی آرسنیک، سرب و روی از خاکستر ذوب مس حاوی آرسنیک فراوان، از طریق لیچینگ قلیایی و به دنبال آن رسوب سولفید توسط ژانگ و همکاران (۲۰۲۰)، مورد بررسی قرار گرفت [۶]. نوع جدیدی از رسوب‌دهنده سولفیدی برای جداسازی انتخابی مس و آرسنیک از محلول لیچینگ مس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی این بررسی نشان داد که بازیابی و عیار مس در سرباره سولفید مس، به ترتیب حدود ۹۷٪ و ۴۷٪ و بازیابی و عیار آرسنیک در سرباره تری سولفید آرسنیک، به ترتیب حدود ۹۸٪ و ۳۰٪ می‌باشد [۷]. طی تحقیقات دیگری مشخص شد ترسیب آهن با روش جاروسیت آمونیاکی امکان‌پذیر بوده و استفاده از روش ترسیب هیدروکسیدی و سولفیدی در pH معادل ۹ به منظور حذف نیکل و کبالت از محلول حاوی مس، روشی کارآمد می‌باشد [۸]. از دیگر پارامترهای مؤثر بر ترسیب جاروسیت آهن، می‌توان به افزایش دما، زمان ماند، غلظت عامل ترسیب اشاره کرد. همچنین اسیدیته‌ی محلول با مقدار ترسیب جاروسیت، رابطه‌ی عکس داشته و با افزایش آن، حذف آهن به صورت جاروسیت از محلول کاهش یافته است. برعکس، با افزایش سرعت همزنی محلول تا ۴۰۰ دور بر دقیقه، به دلیل تعلیق مناسب جوانه‌ی ترسیب در محلول، ترسیب جاروسیت افزایش داشته است. اما افزایش آن به بیش از مقدار اشاره شده، تغییر قابل توجهی در مقدار حذف آهن ایجاد نموده است [۹]. در تحقیقی دیگر، جهت تصفیه محلول باردار روی از ناخالصی‌های کلسیم و آهن، نخست با افزایش pH به ۴/۵، و سپس با افزودن H_2O_2 ، ناخالصی آهن ترسیب نموده است [۱۰]. رحمتی و همکاران (۲۰۲۲)، تاثیر دما بر حذف ناخالصی‌ها از محلول سولفات روی را مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج بدست آمده بیشترین میزان حذف ناخالصی‌ها در دمای °C ۸۵ اتفاق افتاده، و در دماهای بالاتر، یک روند ناچیز نزولی، برای حذف ناخالصی‌ها مشاهده گردید [۱۱].

نتایج ارائه شده در تحقیقات فوق، نشان می‌دهد که ترسیب ناخالصی‌ها می‌تواند به‌عنوان روشی مؤثر در تصفیه محلول‌های باردار روی، قلمداد شود. از آنجا که در پژوهش حاضر با توجه به مقادیر نسبتاً زیاد ناخالصی‌ها امکان حذف آن‌ها از محلول با یک

جدول ۱ - نتیجه آنالیز شیمیایی XRF نمونه سنگ اکسیدی سیلیکاته روی.

Zn	Pb	Cu	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	SiO ₂
۲۲/۹۳	۲/۱	۰/۴۴	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۴۸	۰/۰۵	۰/۰۵	۲	۰/۲۱	۲۷/۴۲	۱۳/۳۱	۰/۰۷	۱۲/۹

جدول ۲ - آنالیز شیمیایی جذب اتمی (ICP) محلول لیچینگ کانسنگ اکسیدی سیلیکاته (گرم بر لیتر).

مس	آهن	آرسنیک	آنتیموان	کیالت	کادمیوم	منگنز	روی
۰/۴	۰/۱۳۲	۰/۱۵۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۳۲۴	۰/۰۳۷	۳۰/۲

جدول ۳ - مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.

ماده شیمیایی	فرمول	کاربرد	شرکت سازنده
آهک	Ca(OH) ₂	تنظیم pH	مجتمع مس سرچشمه - ایران
سدیم هیدروکسید	NaOH	تنظیم pH	Fluka ساخت کشور آلمان
پودر روی	ZnO	ترسیب عناصر	Fluka ساخت کشور آلمان

جدول ۴ - عوامل و سطوح مؤثر بر فرآیند ترسیب محلول لیچینگ کانه سیلیکاته روی

سطح/متغیر	مرحله (۱): ترسیب هیدروکسیدی			مرحله (۲): ترسیب احیایی			
	عامل ترسیب	pH	دما اولیه (°C)	زمان اولیه (دقیقه)	مقدار پودر روی (g/l)	دما ثانویه (°C)	زمان ثانویه (دقیقه)
۱	Ca(OH) ₂	۳/۵	۵۰	۳۰	۰/۱	۴۰	۴۰
۲	NaOH	۴/۲	۶۰	۴۰	۰/۳	۵۰	۶۰
۳	-	۵	۷۰	۵۰	۰/۵	۶۰	۸۰

جدول ۵ - شرایط انجام آزمایش‌های تکمیلی با هدف جلوگیری از اتلاف روی در دو pH مختلف ضمن افزایش سطح پودر روی

سطح/متغیر	عامل ترسیب	pH	دما اولیه (°C)	زمان اولیه (دقیقه)	پودر روی (g/l)	دما ثانویه (°C)	زمان ثانویه (دقیقه)
۱	Ca(OH) ₂	۴/۵	۷۰	۴۰	۰/۵	۶۰	۶۰
۲		۵					

محلول تصفیه شده حاصل از هر دو آزمایش بهینه‌سازی، جهت آنالیز به آزمایشگاه ارسال شد.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز آزمایش‌های مقدماتی ترسیب

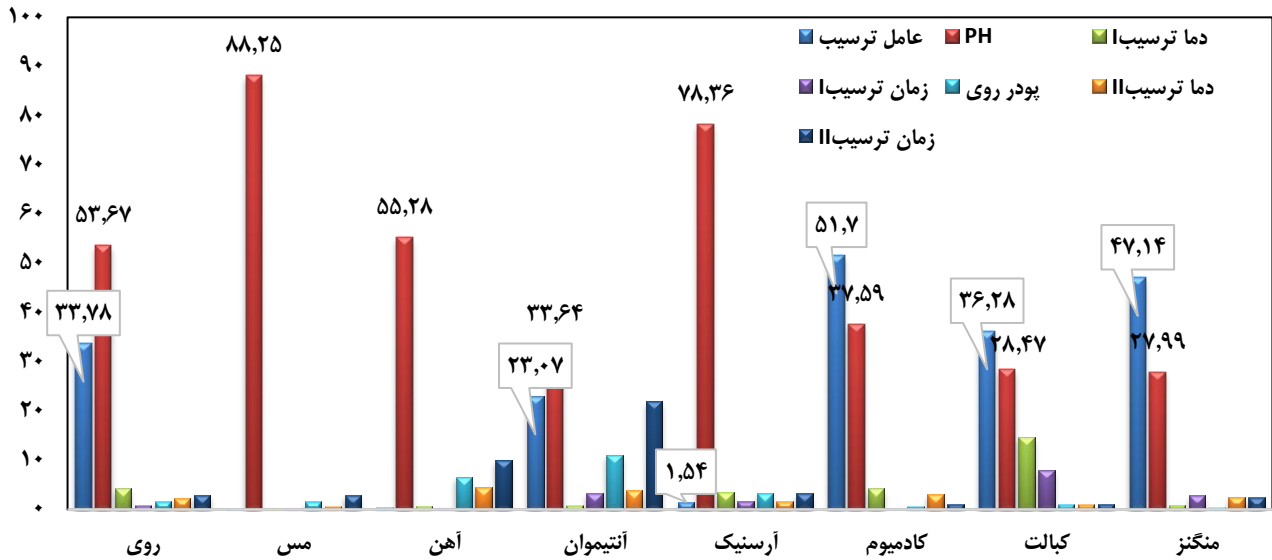
پس از انجام آزمایش‌ها، میزان ترسیب هر یک از یون‌های فلزی روی، مس، آهن، آرسنیک، آنتیموان، کادمیوم و منگنز محاسبه گردید.

ضمن شکل ۱ مشارکت هر یک از عوامل، در ترسیب یون‌های فلزی داخل محلول باردار را نشان می‌دهد. همانطور که از نتایج برمی‌آید عامل pH بیشترین میزان مشارکت را در حذف یون‌های روی، مس، آهن، آرسنیک و آنتیموان داشته است. لیکن عامل ترسیب بیشترین تأثیر را به ترتیب در حذف یون‌های کادمیوم، کیالت و منگنز داشته است. بطور کلی می‌توان گفت بیشترین تأثیر در حذف ناخالصی‌ها به pH و عامل ترسیب، نسبت داده می‌شود.

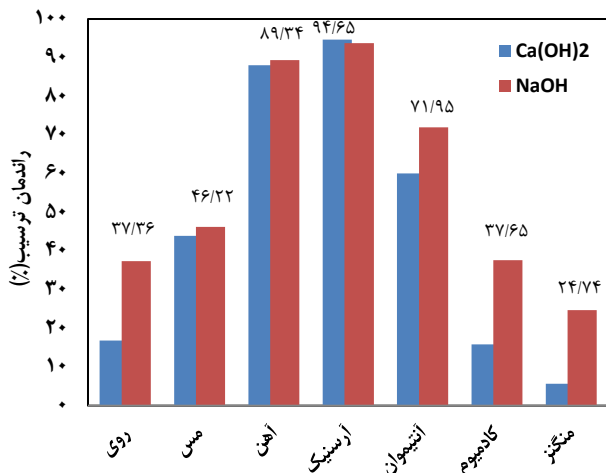
درون بشر ریخته شده، دما به میزان مورد نیاز تنظیم و نهایتاً عامل ترسیب به آرامی به داخل بشر تزریق گردید. پس از رساندن pH به اندازه مورد قبول و سپری شدن زمان ماند طراحی شده، نمونه محلول به دست آمده از مرحله ترسیب هیدروکسیدی فیلتر شده و فرآیند ترسیب احیایی بر روی محلول تصفیه شده صورت گرفت. در این مرحله هم مانند مرحله ترسیب هیدروکسیدی، دما به میزان مورد نظر تنظیم شده و مقدار پودر روی طراحی شده به عنوان عامل ترسیب احیایی به محلول اضافه شد. پس از گذشت زمان ماند طراحی شده، نمونه با استفاده از کاغذ صافی فیلتر و محلول تصفیه شده جهت آنالیز به آزمایشگاه ارسال شد.

آزمایش تکمیلی ترسیب

این آزمایش‌ها با هدف افزایش حذف ناخالصی‌ها ضمن جلوگیری از اتلاف روی طراحی شدند. برای این منظور در شرایط ثابت، تأثیر pH در دو سطح و با مقادیر pH برابر با ۴/۵ و ۵ مورد بررسی قرار گرفت. شرایط انجام این آزمایش‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است.



شکل ۱ - مشارکت هریک از عوامل در ترسیب یون‌های فلزی



شکل ۲ - تاثیر نوع عامل رسوب دهنده بر راندمان ترسیب فلزات

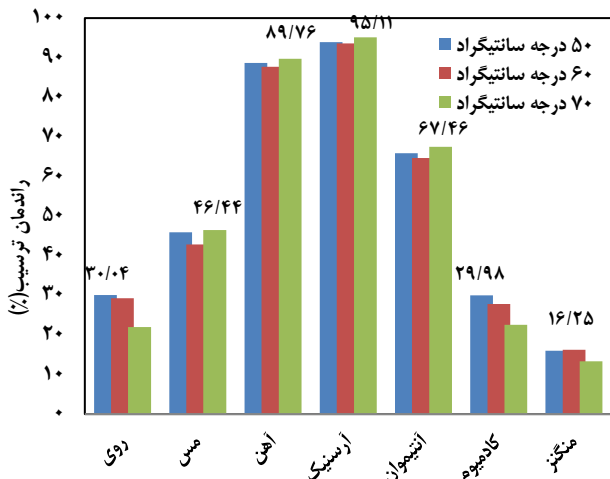
تأثیر عامل ترسیب

ترسیب فلزات به وسیله دو عامل رسوب دهنده NaOH و Ca(OH)_2 در شکل ۲ نشان داده شده است. با تحلیل نتایج ANOVA و همچنین مطالعه نتایج ارائه شده در شکل ۲ می‌توان دریافت که عامل ترسیب، تنها بر رسوب یون‌های فلزی روی، آنتیموان، کادمیوم و منگنز تأثیر بارزی داشته است. این مهم با بررسی نوع رسوب هیدروکسیدی قابل تشکیل، در محدوده pH اختیار شده و از طریق تحلیل با دیگرام‌های پوربه قابل توجیه می‌باشد. از آنجا که NaOH در مقایسه با Ca(OH)_2 باز قوی‌تری به شمار می‌آید، طبیعتاً از فعالیت بیشتری برخوردار بوده و این فعالیت بیشتر، می‌تواند به افزایش ترسیب ناخالصی‌ها در حضور NaOH منجر شود. به هر حال، هر چند که ترسیب حداکثری ناخالصی‌ها از محلول جز اهداف اصلی این تحقیق منظور شده و استفاده از NaOH، به ترسیب حداکثری یون‌های فلزی در مقایسه با Ca(OH)_2 انجامیده است، اما ترسیب نسبتاً بالای یون‌های روی در حضور NaOH باعث شد که عامل ترسیب Ca(OH)_2 با هدف حداقلی اتلاف یون‌های روی، در اولویت انتخاب، قرار گیرد. به طور کلی در فرآیند ترسیب فلزات، انتخاب عامل ترسیب می‌تواند تأثیر به‌سزایی بر روند و میزان رسوب فلزات داشته و انتخاب مناسب این عامل، می‌تواند به بهبود و کنترل بهتر فرآیند، کمک کند.

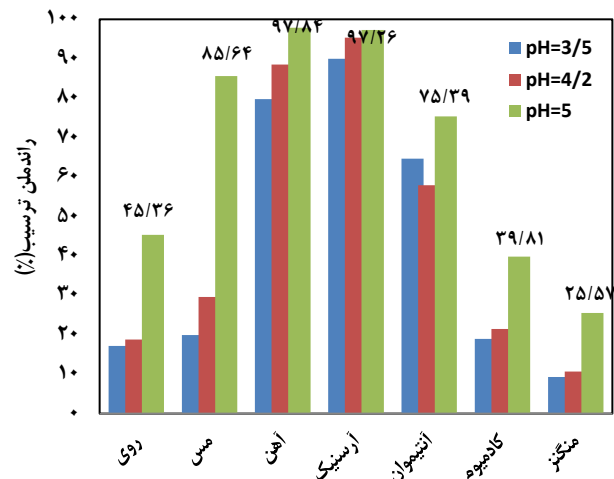
تأثیر سطوح مختلف pH

شکل ۳ تأثیر pH در محدوده ۳/۵ تا ۵، بر راندمان ترسیب فلزات مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پارامتر pH تأثیر بارزی بر ترسیب کلیه فلزات دارد. بطوریکه با افزایش pH از ۳/۵ به ۵ نرخ ترسیب کلیه یون‌های فلزی موجود در محلول افزایش یافته است.

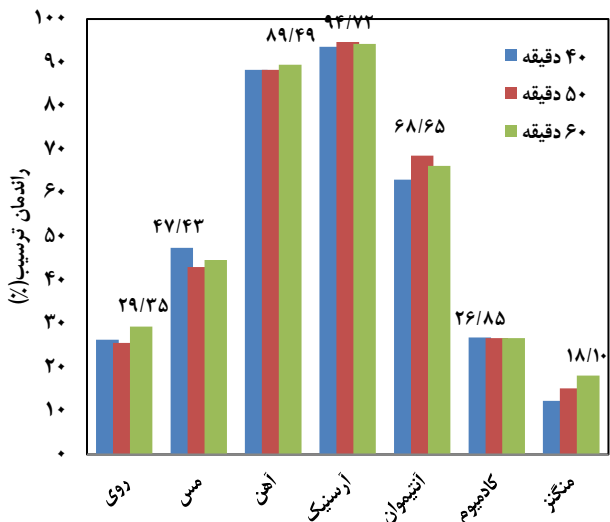
میزان ترسیب اکثر فلزات با تغییر pH از ۳/۵ به ۴/۲ با شیب ملایم افزایش یافته است. علاوه بر این افزایش pH محلول به حدود ۵، به افزایش یکباره ترسیب تمام یون‌های فلزی موجود در محلول منجر گردیده است. این پدیده را می‌توان به هیدرولیز یون‌های فلزی در pH بالا نسبت داد. با افزایش pH، تشکیل هیدروکسید فلزات در محلول تشدید می‌شود و این هیدروکسیدها به‌عنوان رسوب‌های فلزی شناخته می‌شوند. افزایش pH به‌منظور افزایش ترسیب یون‌های کادمیوم و منگنز نیز می‌تواند به افزایش ترسیب یون‌های روی منجر شود. لذا، با توجه به تضاد موجود میان دستیابی به حداکثر ترسیب ناخالصی‌ها از یک طرف و حداقل ترسیب روی از طرف دیگر، pH بهینه جهت کاهش اتلاف فلز روی و حذف حداکثری سایر ناخالصی‌های همراه، ۴/۲ در نظر گرفته شد.



شکل ۴ - تأثیر سطوح مختلف دمای ترسیب هیدروکسیدی بر ترسیب فلزات.



شکل ۳ - تأثیر سطوح مختلف pH بر ترسیب فلزات



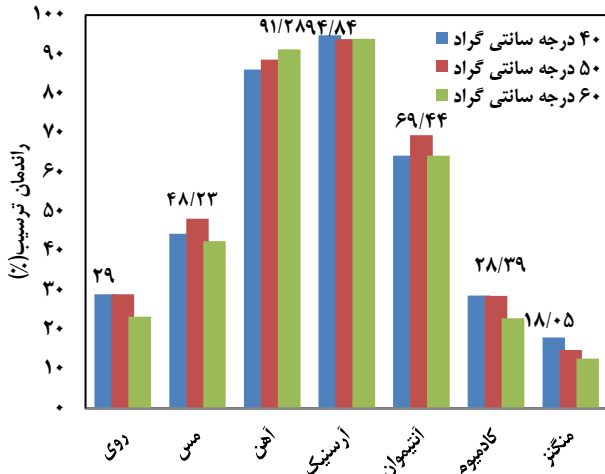
شکل ۵ - تأثیر مدت زمان ترسیب هیدروکسیدی بر ترسیب فلزات

تأثیر مدت زمان ترسیب هیدروکسیدی

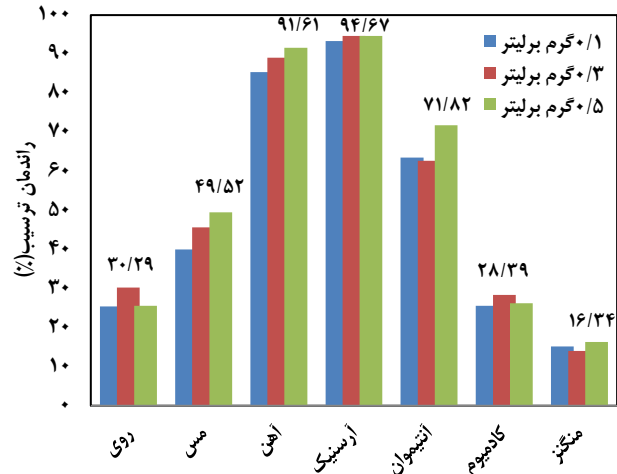
تأثیر مدت زمان ترسیب هیدروکسیدی بر رسوب یون‌های فلز در شکل ۵ نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش این زمان، تأثیر بارزی بر نرخ بازیابی ترسیب فلزات ندارد. بطور کلی تأثیر زمان ماند در پدیده ترسیب، متغییر و تابع شرایط حاکم بر فرایند، تنوع یون‌ها، کمپلکس‌های موجود در محلول و پارامترهای کنترلی فرایند، می‌باشد. این تنوع شرایط می‌تواند به افزایش، ثبات یا کاهش ترسیب یون‌های مختلف منجر شود. از آنجا که هدف تحقیق، ترسیب حداقلی یون‌های روی و حداکثری سایر ناخالصی‌های همراه می‌باشد، زمان بهینه ترسیب هیدروکسیدی، ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

تأثیر دمای ترسیب هیدروکسیدی

نتایج حاصل از تأثیر افزایش دما در محدوده بین ۵۰-۷۰ °C در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش دما در ترسیب هیدروکسیدی تأثیر بارزی بر ترسیب فلزات ندارد. میزان ترسیب روی، کادمیوم و منگنز با افزایش دما از ۵۰ °C به ۷۰ °C کاهش یافته است. این واقعیت به افزایش حالیت عناصر ضمن افزایش دما نسبت داده می‌شود. اما روند تغییرات انحلال‌پذیری نمک‌های مس، آهن، آرسنیک و آنتیموان ضمن افزایش دما از شرایط یکسانی تبعیت نمی‌نماید. به‌گونه‌ای که با افزایش دما از ۵۰ °C به ۶۰ °C شاهد کاهش نرخ رسوب یون‌های فوق‌الذکر و مجدداً افزایش جزئی ترسیب ضمن افزایش دما تا ۷۰ °C خواهیم بود. دلیل این اتفاقات را می‌توان با بررسی دیاگرام‌های حالیت نمک‌ها توجیه نمود. افزایش دمای محلول موجب افزایش حالیت (کاهش ترسیب) اکثر نمک‌ها می‌گردد. منتها کاهش حالیت (افزایش ترسیب) این نمک‌ها ضمن افزایش دما در نتیجه پدیده تبخیر می‌باشد. اساساً پدیده تبلور و ترسیب متأثر از دمای تبدیل -دمای تغییر حالیت- نمک‌ها بوده و طبیعتاً با توجه به دمای تبدیل، شرایط حاکم بر محلول و نوع نمک تحت مطالعه، متفاوت می‌باشد. از آنجا که امکان ترسیب ناخالصی‌ها در محدوده مجاز ورود به واحد الکتروپینینگ در این مرحله از مطالعات به‌طور کامل تحقق نیافته است، ترسیب ناخالصی‌ها با استفاده از پتانسیل اکسایش و کاهش ضمن به‌کارگیری پودر روی جهت کاهش سایر یون‌های مزاحم موجود در محلول در دستور کار قرار گرفت با توجه به ترسیب جزئی ناخالصی‌ها ضمن افزایش دما، شرایط بهینه دمایی، همان ۷۰ °C در نظر گرفته شد.



شکل ۷- تأثیر دما بر ترسیب احیایی بر بازایی ترسیب فلزات



شکل ۶- تأثیر مقدار پودر روی مصرفی بر بازایی ترسیب فلزات در سیستم

تأثیر مقدار پودر روی مصرفی بر ترسیب فلزات

اضافه کردن پودر روی به محلول باقیمانده سبب می‌شود، یون‌ها با پتانسیل اکسیداسیون کمتر (کاهش بیشتر) از روی طی یک واکنش الکتروشیمیایی شامل انحلال پودر روی و کاهش ناخالصی، رسوب داده شوند. با بررسی جدول سری‌های الکتروشیمیایی عناصر می‌توان دریافت فلز روی از پتانسیل الکتروشیمیایی منفی‌تری نسبت به مس، آرسنیک، آنتیموان، کادمیوم و منگنز برخوردار می‌باشد. لذا پودر روی در نقش آند عمل نموده و حل می‌شود. به این ترتیب، الکترون آزاد شده در اختیار سایر یون‌ها با پتانسیل کاهش بیش از یون روی، قرار گرفته و شرایط کاهش این فلزات فراهم می‌شود. در این تحقیق، تأثیر مقدار پودر روی مصرفی بر میزان ترسیب ناخالصی‌ها در سه سطح ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ گرم بر لیتر مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به شکل ۶ می‌توان دریافت که با افزایش مقدار پودر روی از ۰/۱ به ۰/۳ گرم بر لیتر، بازایی ترسیب مس، آرسنیک، کادمیوم به ترتیب افزایش یافته است. اما افزودن پودر روی در محدوده تعریف شده، تأثیر بارزی بر ترسیب این ناخالصی‌ها نداشته است. زیرا تنها بخشی از آن، قادر به انجام واکنش با یون‌های موجود در محلول بوده و بخشی از آن نامحلول و بدون هیچ‌گونه واکنشی رسوب می‌نماید. همچنین افزایش پودر روی به مقادیر بیش از حدود تعریف شده، به احتمال زیاد می‌تواند به افزایش ترسیب ناخالصی‌ها منجر شود. در شرایط حاضر نیز شرایط بهینه در حضور ۰/۵ گرم بر لیتر پودر روی تأمین گردیده است.

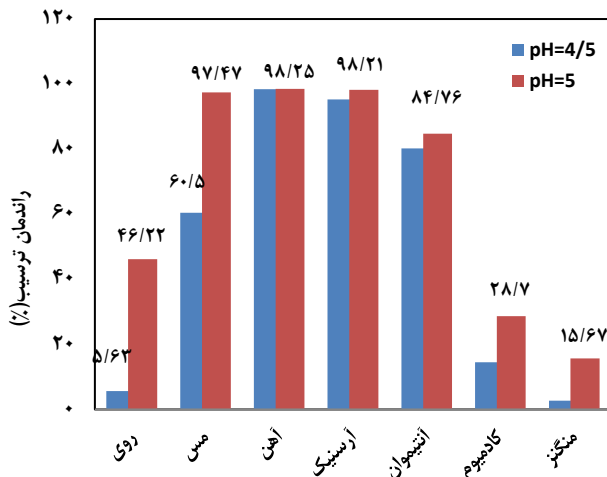
تأثیر دما بر ترسیب در شرایط احیایی

مطابق شکل ۷ تأثیر پارامتر دمای ترسیب احیایی، در سه سطح ۴۰، ۵۰ و ۶۰، بر ترسیب ناخالصی‌ها از محلول لیچ مورد بررسی

قرار گرفت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش دما ترسیب احیایی، تأثیر بارزی بر بازایی ندارد. همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد در مرحله ترسیب هیدروکسیدی با کنترل pH یون‌های فلزی آهن، آرسنیک و آنتیموان بدلیل پدیده هم‌رسوبی از محلول جدا شده است. طبق دیگرام‌های حلالیت نمک‌ها، افزایش دمای محلول در اکثر مواقع به افزایش حلالیت (کاهش ترسیب) نمک‌ها منجر می‌گردد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، کاهش حلالیت (افزایش ترسیب) این نمک‌ها ضمن افزایش دما نیز در نتیجه پدیده تبخیر می‌باشد. از طرفی تغییر دما می‌تواند مستقیماً بر خواص، ساختار و فاز رسوب‌ها تأثیرگذار بوده و متناسب با دمای تبدیل-دمای تغییر حلالیت-نمک‌ها، افزایش، بدون تغییر یا کاهش ترسیب را موجب شود. با توجه به شکل ۷، حداکثر و حداقل میزان ترسیب فلز مس به عنوان اصلی‌ترین ناخالصی به ترتیب در محدوده ۵۰ درصد و ۴۳ درصد بوده، که به ترتیب در محدوده دمایی ۵۰ °C و ۶۰ °C حاصل شده است. در خصوص یون کادمیوم مشاهده شد که، حداکثر میزان رسوب ۲۸/۳۹ درصد در دمای ۵۰ °C رخ داده است. علاوه بر این، میزان ترسیب مس و دیگر ناخالصی‌ها در دمای مختلف تفاوت چندانی نداشته و بخشی از ناخالصی‌ها در مرحله ترسیب هیدروکسیدی از محلول جدا و بخش باقی‌مانده نیز، ضمن مرحله احیایی رسوب داده شده است.

تأثیر زمان بر ترسیب در شرایط احیایی

نرخ ترسیب احیایی ناخالصی‌های همراه در محلول، ضمن میانگین‌گیری از سایر سطوح عوامل، در زمان‌های مختلف ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه از ترسیب احیایی مورد بررسی واقع شد. مطابق با نتایج ارائه شده در شکل ۸، افزایش زمان از ۴۰ دقیقه به ۸۰ دقیقه منجر به



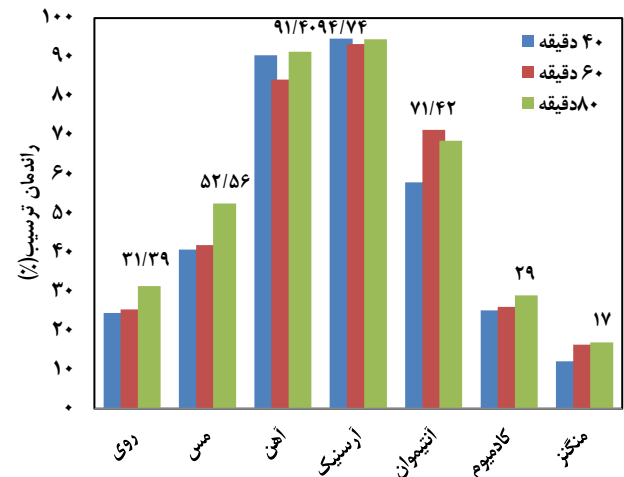
شکل ۹- بازبایی ترسیب فلزات حاصل از دو آزمایش بهینه‌سازی (دما ترسیب هیدروکسیدی ۷۰°C ، زمان ترسیب هیدروکسیدی ۴۰ دقیقه، میزان پودر روی $۰/۵\text{ (g/l)}$ ، دما ترسیب احیایی ۶۰°C ، زمان ترسیب احیایی ۶۰ دقیقه) در pH های مختلف

یون‌های آهن و آرسنیک، بیش از ۸۰ درصد یون‌های آنتیموان و حدود ۸۰ درصد یون‌های مس در pH حدود ۴/۵ تامین شد. در این شرایط حداکثر اتلاف روی حدود ۵/۵ درصد گزارش شد.

نتیجه گیری

در این تحقیق، پارامترهای موثر بر ترسیب ناخالصی‌ها از محلول لیچینگ کانسنگ اکسیدی سیلیکاته همی‌مورفیت، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از دو روش ترسیب هیدروکسیدی (ترسیب ناخالصی‌ها با تغییر pH) و ترسیب احیایی (ترسیب ناخالصی‌ها با تغییر پتانسیل اکسایش/کاهش)، استفاده شد. سپس با شناسایی پارامترهای موثر این روش‌ها شامل، عامل ترسیب، pH دمای ترسیب هیدروکسیدی، زمان ترسیب هیدروکسیدی، مقدار پودر روی مصرفی، دمای ترسیب احیایی و زمان ترسیب احیایی از طرح آزمایشی L_{18} تاگوچی استفاده شد. در این مرحله، pH به‌عنوان موثرترین عامل شناسایی گردید. شرایط بهینه ترسیب، در حضور Ca(OH)_2 به‌عنوان عامل ترسیب، pH: ۴/۵ دما ۷۰°C ، زمان ۴۰ دقیقه ضمن ترسیب هیدروکسیدی، و استفاده از محلول $۰/۵$ گرم بر لیتر پودر روی، دمای ۶۰°C و زمان ۶۰ دقیقه، برای ترسیب احیایی، حاصل شد. در این شرایط، بیش از ۹۸ درصد یون‌های آهن، آرسنیک و حدود ۸۰ درصد یون‌های آنتیموان به‌عنوان اصلی‌ترین ناخالصی‌های همراه محلول، رسوب داده شدند. همچنین حداکثر اتلاف یون‌های روی، حدود ۵/۵ درصد گزارش شد.

تاریخ دریافت: ۱۳/۱۱/۱۴۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۲۸/۱۲/۱۴۰۲



شکل ۸- تأثیر مدت زمان ترسیب احیایی بر ترسیب فلزات

افزایش ترسیب مس از $۴۰/۷۲$ درصد به $۵۲/۵۶$ درصد گردیده است. از طرفی افزایش زمان، تأثیر محسوسی در بازبایی سایر ناخالصی‌ها نداشته است. همانطور که پیش‌تر اشاره شد، افزایش زمان مانند لزوماً موجب افزایش ترسیب نگردیده و متناسب با شرایط حاکم بر فرایند، خصوصیات یون فلزی تحت پایش، تنوع کمپلکس‌های تشکیل شده و پارامترهای کنترلی محلول، متغیر و می‌تواند به افزایش، ثبات یا کاهش ترسیب بیانجامد. با توجه به اینکه، مس به‌عنوان اصلی‌ترین ناخالصی همراه با قابلیت ترسیب احیایی شناخته می‌شود و تخلیص آن از محلول پیش از ورود به مرحله الکترووینینگ الزامی است، لذا زمان ۶۰ دقیقه در مرحله ترسیب احیایی به‌منظور حذف حداکثری یون‌های مس در نظر گرفته شد.

نتایج آنالیز آزمایش‌های تکمیلی ترسیب

پس از آنالیز نمونه‌های آزمایش‌های تکمیلی ترسیب ناخالصی‌ها، میزان ترسیب هر یک از یون‌های فلزی موجود محاسبه گردید. نتایج مربوط به تأثیر pH در مقادیر ۴/۵ و ۵ نشان می‌دهد که در شرایط بهینه، تغییر pH از ۴/۵ به ۵ تأثیر قابل توجهی بر ترسیب فلز روی و مس داشته است. همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۴/۵ به ۵ میزان ترسیب روی از $۵/۶۳$ درصد به $۴۶/۲۲$ درصد افزایش یافته که به هیچ وجه مطلوب نمی‌باشد. در همین شرایط ترسیب یون‌های مس از $۶۰/۵$ درصد به $۹۷/۵$ درصد افزایش یافته که شدیداً مورد استقبال واقع می‌شود. از آنجا که هیدرولیز یون‌های فلزی عمدتاً در pH های بالا صورت می‌گیرد، می‌توان تشکیل هیدروکسیدهای فلزی و رسوب فلزات در pH های بالا را انتظار داشت. شرایط بهینه با امکان ترسیب بیش از ۹۸ درصد

مراجع

- [۱] شمسی، مصطفی؛ نوع پرست، محمد؛ تقوی، سید مصطفی؛ پرعیارسازی و تولید روی از طریق حذف ناخالصی‌های PLS حاوی این فلز، دومین همایش ملی سرب و روی ایران، زنجان، (۱۳۹۳).
- [2] Chang Y., Xiujing Z., Binchuan L., Yan F., **Removal of Iron from Acidic leach liquor of Lateritic Nickel Ore By Goethite Precipitate**, *Hydrometallurgy*, **101**: 84-87 (2009).
- [۳] خداکرمی، مصطفی؛ بررسی استحصال کبالت و منگنز از پسماند کارخانجات تولید روی به روش هیدرومتالورژی (ترسیب و تبادل)، پایان نامه ارشد، دانشکده فنی مهندسی گروه مهندسی معدن، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، (۱۳۹۳).
- [4] Brboot M., Balasim A., Altameemi A., Al-Shuwaik N., **Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation**, *Eng. & Tech. Journal*, **29(3)**: (2011).
- [5] Kamran Haghighi H., Moradkhani D., Sedaghat B., Rajaie Najafabadi M., Behnamfard A., **Production of Copper Cathode from Oxidized Copper Ores by Acidic Leaching and two-step Precipitation followed by Electrowinning**, *Hydrometallurgy*, **133**: 111-117 (2013).
- [6] Zhang Y., Feng X., Jin B., **An effective Separation Process of Arsenic, Lead and Zinc from High Arsenic-Containing Copper Smelting ashes by Alkali Leaching followed by Sulfide Precipitation**, *Waste Management & Research*, 1-8 (2020).
- [7]. Yang Z., Zhang Y., Zhou H., Luo X., Tang X., Liu Z., **Selective Separation Recovery of Copper and Arsenic from the Leaching Solution of Copper Soot**, *Metals*, **12**: 1983 (2022).
- [۸] کجویی، عطیه سادات؛ امکان سنجی جداسازی فلزات با ارزش مس، کبالت و نیکل از محلول‌های باطله غلظت پایین، پایان نامه ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۳).
- [۹] اثیمی نیسیانی، علی؛ غریبی، خداکرم؛ آبخشک، عماد؛ تاثیر پارامترهای مختلف بر ترسیب آهن سه ظرفیتی در کارخانه ذوب روی بافق، کنفرانس ملی مهندسی مواد، متالورژی و معدن ایران، اهواز، (۱۳۹۶).
- [۱۰] یوسفی، فاطمه؛ استحصال فلز روی از باطله های کم عیار اکسید روی معدن باما با روش لیچینگ و استخراج حلالی، پایان نامه ارشد، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی معدن، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، (۱۳۹۶).
- [۱۱] زحمتی، فرزاد؛ شایسته، کیوان؛ وحیدفر، وحید؛ امامقلی لو، زینب؛ مطالعه تاثیر دما بر روی سینتیک واکنش سممتاسیون نیکل، کادمیوم و کبالت در محلول سولفات روی، پنجمین کنفرانس علوم و مهندسی جداسازی، (۱۴۰۱).