

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

استحصال روی از محلول فروشویی کانه کم عیار منطقه ایران کوه

با استفاده از استخراج با حلال

نگارنده: طاهره اسعدی

استاد راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

استاد مشاور:

دکتر محمد جهانی

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۶۵۲۰۴۱
تاریخ: ۱۷/۱۰/۱۴۰۱

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند منال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای طاهره اسعدی با شماره دانشجویی ۹۴۰۲۰۳۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان اسنحصال روی از محلول فروشویی کانه کمبیار منطقه ایرانکوه با استفاده از استخراج با حلال که در تاریخ ۱۳۹۶/۶/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام میگردد:

قبول (با درجه: عالی) مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر اصغر عزیزی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	_____	_____	_____
۳- استاد مشاور	دکتر محمد جهلی	استادیار	_____
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر کیومرث سیف بناهی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد کاراموریان	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر مهدی میرزایی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



بصره: در صورتی که کسی مردود شود حداقل یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

جدد نباید رودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

روح پاک پدرم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم

و به مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و به

زهرا و محدثه عزیز به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران

بهترین پشتیبانند.

تقدیر و تشکر

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر عزیزی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند سپاسگزارم. و همچنین از دکتر جهانی که زحمت مشاوره پایان نامه بر عهده داشتند و پروفیسور Jae Chun Lee که در ویرایش مقاله‌ها همکاری کرده‌اند و نظرات ارزشمندی در بخش آزمایشگاهی و تحلیل داده‌ها دادند،

ریاست محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود جناب آقای دکتر علیرضا عرب امیری،

مدیر محترم گروه فرآوری مواد معدنی، جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان، که در طی دوران تحصیلی همراهان بوده‌اند و نیز مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس محمد عباسیان که با زحماتشان در دوران پژوهش یاریم نمودند، تقدیر و تشکر دارم.

با درود فراوان به روح پر فتوح پدر بزرگوام و سپاس بیکران بر همدلی و همراهی و همگامی مادر دلسوز و مهربانم که سجده ایثارش گل محبت را در وجودم پروراند و دامان گهربارش لحظه‌های مهربانی را به من آموخت.

در پایان از تمام کسانی که در انجام این پژوهش مرا یاری نموده و از هیچ عملی دریغ ننموده‌اند، ولی در اینجا نامی از آن‌ها برده نشده است، ضمن عرض پوزش فراوان صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم و توفیق روزافزون را برایشان خواستارم.

تعهدنامه

اینجانب طاهره اسعدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه استحصال روی از محلول فروشویی کانه کم عیار منطقه ایران کوه با استفاده از استخراج با حلال متعهد می‌شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء:

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایان‌های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش، فرآیند استخراج با حلال روی از محلول سولفات هیدروکسید از فروشویی نمونه‌های اکسیدی-سولفیدی کم عیار با استفاده از دپا و سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروژین در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. محلول فروشویی (فاز آبی) از آزمایش‌های فروشویی در محیط اسید سولفوریک و سولفات فریک تهیه شد. از روش سطح پاسخ (RSM) برای بهینه‌سازی پارامترهای مهم شامل سرعت همزدن، غلظت اسید سولفوریک، نسبت مایع به جامد، نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک و دما استفاده شد. شرایط بهینه فروشویی: غلظت اسید ۱/۱۴ مول بر لیتر، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزدن حدود ۳۲۰ دور بر دقیقه، نسبت اسید به سولفات فریک حدود ۲/۵، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه بدست آمد. تحت این شرایط حداکثر بازیابی روی حدود ۹۴/۳ درصد بدست آمد. در آزمایش‌های استخراج با حلال نیز پارامترهای مختلفی از جمله pH، دما، غلظت حلال آلی، نسبت فاز آلی به فاز آبی و زمان بررسی شد. مطابق با نتایج، دپا کارایی استخراج بالاتری را نسبت به سیانکس ۲۷۲ در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱ نشان داد. غلظت و pH بهینه برای دپا و سیانکس ۲۷۲ به ترتیب ۰/۵ مول بر لیتر و ۲/۵ و ۰/۳۵ مول بر لیتر و ۳/۵ بدست آمد. تحت این شرایط کارایی استخراج برای دپا حدود ۷۵ درصد در مقابل ۴۱ درصد برای سیانکس ۲۷۲ بود. نمودار لگاریتم ضریب توزیع در مقابل لگاریتم غلظت دپا برای تعیین تعداد مول‌های شرکت کننده دپا در سیستم استخراج بکار گرفته شد. نمودار حضور یک مول دپا را در فرم دایمر برای یک مول فلز روی در سیستم استخراج تایید کرد. داده‌های ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند استخراج روی گرماگیر است. از نمودار مک کیب-تیل برای تخمین تعداد مراحل تئوریک استخراج استفاده شد که نتایج نشان داد که ۲ مرحله برای دستیابی به ماکزیمم استخراج روی در نسبت فاز آبی به فاز آلی یک نیاز است. در انتهای این تحقیق تعدادی آزمایش برای بررسی تاثیر سیستم هم-افزایی سیانکس ۲۷۲ و TBP با دپا در غلظت‌های نسبتاً پایین دپا (۰/۲ مول بر لیتر) انجام شد. ترکیب

۸۰٪ دپا و ۲۰٪ سیانکس ۲۷۲، بهترین اثر سینرجیسم را برای استخراج روی با ضریب هم‌افزایی ۱/۰۴ نشان داد.

کلمات کلیدی: کانه اکسیدی-سولفیدی سرب و روی، روش سطح پاسخ، فروشویی، استخراج با حلال، سیستم هم‌افزایی، دپا، سیانکس ۲۷۲.

((لیست مقالات مستخرج از پایان نامه))

Asadi T., Azizi A., Lee j. and Jahani M. (2017) “Leaching of zinc from a lead-zinc flotation tailing sample using ferric sulphate and sulfuric acid media” **Enviromental Chemical Enjineering**.

طاهره اسعدی، اصغر عزیزی و محمد جهانی، مدل‌سازی رفتار فروشویی روی از کانه اکسیدی-سولفیدی روی، دومین سمینار شیمی کاربردی ایران، دانشگاه زنجان، شهریور ۱۳۹۶.

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه و تعریف مساله	۲
۱-۲- معرفی معدن گوشفیل	۵
۱-۳- ضرورت انجام تحقیق	۵
۱-۴- ساختار پایان نامه	۶
فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۷
۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده قبلی	۸
۲-۲- جمع بندی	۱۹
فصل سوم: مواد و روش تحقیق	۲۱
۳-۱- تهیه و آماده سازی نمونه همگن	۲۲
۳-۲- شناسایی نمونه	۲۲
۳-۳- مواد و روش اجرای آزمایش ها	۲۳
۳-۳-۱- لوازم، دستگاه ها و مواد	۲۳
۳-۴- روش انجام آزمایش	۲۴
۳-۴-۱- روش اجرای آزمایش های فروشویی	۲۴
۳-۴-۲- روش اجرای آزمایش های استخراج با حلال	۲۵
فصل چهارم: نتایج و تجزیه و تحلیل	۲۹
۴-۱- مقدمه	۳۰
۴-۲- مدلسازی و بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی اسید سولفوریک	۳۰
۴-۲-۱- روش سطح پاسخ	۳۰
۴-۲-۲- نقش اکسیدکننده ها بر فروشویی	۳۱
۴-۲-۳- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی اسید سولفوریک	۳۳
۴-۲-۳-۱- مدلسازی و تجزیه و تحلیل آماری	۳۳
۴-۲-۳-۲- بهینه سازی پارامترهای فرآیند	۴۰
۴-۳- بررسی پارامترهای استخراج با حلال های آلی	۴۲

۴۲pH تاثیر ۴-۳-۱
۴۵ تاثیر دما ۴-۳-۲
۴۷ بررسی غلظت حلال آلی ۴-۳-۳
۴۹ بررسی اثر نسبت فاز آلی به فاز آبی ۴-۳-۴
۵۰ دیاگرام مک کیب تیل ۴-۴
۵۲ بررسی هم افزایی سیستم‌های دوگانه در استخراج روی ۵-۴
۵۵ فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها ۵۵
۵۶ ۵-۱- نمای کلی تحقیق ۵۶
۵۷ ۵-۲- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه سازی پارامترهای فروشویی ۵۷
۵۷ ۵-۳- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال آلی ۵۷
۵۹ ۴-۵- پیشنهادها ۵۹
۶۱ منابع ۶۱

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. شمای کلی عملیات استخراج با حلال ۴
- شکل ۱-۲. فلوشیت ساده شده استخراج با حلال ۴
- شکل ۱-۳. مراحل اجرای بخش آزمایشگاهی ۲۸
- شکل ۱-۴. تاثیر پارامترهای اصلی بر بازیابی روی در فروشویی با اسیدسولفوریک ۳۷
- شکل ۲-۴. نمودارهای سطح پاسخ نشاندهنده تاثیر دو متغیر بر فروشویی اسید سولفوریک روی: (الف) سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد؛ (ب) غلظت اسید و نسبت مایع به جامد؛ (پ) غلظت اسید و دما؛ (ت) نسبت اسید به سولفات فریک و نسبت مایع به جامد؛ (ث) نسبت اسید به سولفات فریک و دما؛ (ج) نسبت مایع به جامد و دما ۳۸
- شکل ۳-۴. (الف) شرایط بهینه پیشنهادی برای رسیدن به مقدار بیشینه بازیابی در فروشویی روی، (ب) رفتار پارامترها از نقطه بهینه ۴۱
- شکل ۴-۴. تاثیر pH بر درصد استخراج روی ۴۲
- شکل ۴-۵. نمودار pH-log D برای دپا و سیانکس ۲۷۲ (شرایط: ۰/۰۵ مول بر لیتر دپا، ۰/۰۱۵ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، نسبت فاز آلی به آبی ۱ و زمان تماس ۲۵ دقیقه) ۴۵
- شکل ۴-۶. تاثیر دما بر درصد استخراج روی ۴۶
- شکل ۴-۷. ارتباط بین نسبت توزیع (D) و دما (T) (شرایط: ۰/۰۵ مول بر لیتر دپا، ۰/۰۱۵ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲، pH ۲/۵ برای دپا و ۳/۵ برای سیانکس ۲۷۲، نسبت فاز آبی به آلی ۱ و زمان تماس ۲۵ دقیقه) ۴۷
- شکل ۴-۸. تاثیر غلظت دپا و سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج روی ۴۸
- شکل ۴-۹. نمودار لگاریتم D در مقابل لگاریتم غلظت در فرم دیمر دپا (شرایط: دمای ۲ درجه سانتیگراد، pH ۲/۵، نسبت فاز آبی به آلی ۱ و زمان تماس ۲۵ دقیقه) ۴۹
- شکل ۴-۱۰. تاثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی (O/A) بر درصد استخراج روی ۵۰
- شکل ۴-۱۱. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج روی از محلول فروشویی با دپا ۰/۵ مولار در pH ۲/۵، دمای 25 ± 2 درجه و زمان ۲۵ دقیقه ۵۱
- شکل ۴-۱۲. اثر هم‌افزایی دپا و سیانکس ۲۷۲ بر استخراج روی ۵۳
- شکل ۴-۱۳. اثر هم‌افزایی دپا و TBP بر استخراج روی ۵۳
- شکل ۱-۵. طراحی آزمایش‌ها ۵۶

فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از باطله فلوتاسیون کارخانه فرآوری باما ۲۲
- جدول ۳-۲. مشخصات فیزیکی و شیمیایی حلال‌ها ۲۴
- جدول ۳-۳. شرایط انجام آزمایش‌های استخراج باحلال آلی دپا ۲۷
- جدول ۴-۱. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCD در مرحله فروشویی اسید سولفوریک ۳۳
- جدول ۴-۲. ماتریس CCD و مقادیر واقعی و پیشبینی شده نرخ فروشویی روی با اسید سولفوریک و سولفات فریک ۳۵
- جدول ۴-۳. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ با حذف پارامترهای غیر مهم برای پیش بینی بازیابی روی در فروشویی با استفاده از اسید ۳۶
- جدول ۴-۴. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای استخراج کننده‌های دپا و سیانکس ۲۷۲ ۴۷

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه و تعریف مساله

روی یک فلز نقره‌ای رنگ با نقطه ذوب ۴۱۹/۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و دمای جوش ۹۰۷ درجه است که ساختار هگزاگونالی آن غیر قابل تغییر و بسیار قوی است. از مزایای عمده آن می‌توان به مقاومت در برابر خوردگی و موقعیت بالای آن در سری الکتروشیمیایی اشاره کرد که باعث شده از آن به‌عنوان آند خوردگی در فولاد استفاده شود. این فلز رتبه چهارم مصرف جهانی را دارد و پس از آلومینیوم و مس سومین فلز غیر آهنی رایج است (Base Metals Handbook; Wang et al., 2013). روی در تولید آلیاژها، فرآیند گالوانیزه کردن جهت محافظت از ساختارهای فولادی و همچنین بعنوان یک افزودنی شیمیایی در لاستیک و رنگ کاربرد دارد (Ejtemaei et al., 2014). منابع قابل استخراج روی به سه دسته تقسیم می‌شوند (Base Metals Handbook ;Moradi et al., 2011; Lu et al.,) (2014):

۱. کانی‌های سولفیدی: اسفالریت (ZnS) کانی اصلی این گروه است و مهم‌ترین منبع برای تولید روی است به گونه‌ای که حدود ۹۵ درصد روی جهان از این کانی بدست می‌آید.

۲. کانی‌های غیر سولفیدی مانند اسمیت زونیت، همیمورفیت، فرانکلینیت، هیدروزینکیت و زینکیت

۳. کانی‌های کمپلکس سولفیدی - اکسیدی

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه تغلیظ کانی‌های سولفیدی و اکسیدی روی انجام شده است اما تحقیق در زمینه کمپلکس‌های اکسیدی - سولفیدی روی بسیار اندک بوده است. استفاده از روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی امروزه برای بازیابی روی از کانه‌های آن بسیار گسترش یافته است. روش مرسوم تشویه، فروشویی، استخراج با حلال و الکترووینینگ است (Santos et al., 2010). روش استخراج با حلال یکی از روش‌های هیدرومتالورژی است که از لحاظ اقتصادی بسیار بهینه و از لحاظ زیست محیطی قابل قبول است (Haghshenas Fatmehsari., 2009). استخراج با حلال یک

ابزار مهم برای فرآوری منابع کم عیار، پیچیده و ثانویه فلزات غیر آهنی است و در جداسازی فلز، تصفیه، غنی سازی کاربرد دارد. از این فرآیند در مقیاس تجاری برای استخراج و جداسازی مس، نیکل، کبالت، روی، تنگستن، وانادیوم، گالیم، اورانیوم و عناصر نادر از محلول‌های فروشویی، پسماند صنعتی و پساب‌ها استفاده می‌شود بطوریکه امروزه تکنولوژی روش استخراج با حلال آلی گسترش وسیع و مقبولیت خوبی پیدا کرده است. با توجه نکات بیان شده، هدف این تحقیق بازیابی روی از محلول فروشویی بدست آمده از کانه‌های کم عیار اکسیدی-سولفیدی با استفاده از روش استخراج با حلال تعریف گردید. در روش استخراج با حلال معمولاً از یک حلال آلی غیر قابل اختلاط استفاده می‌شود که یون فلز مورد نظر موجود در فاز آبی به فاز آلی منتقل می‌شود. واکنشگرهای تجاری معمول مورد استفاده در فرآیند استخراج با حلال عبارتند از دپا (D2EHPA)^۱، سیانکس ۲۷۲ (Cyanex ۲۷۲) (272)^۲، LIX 84^۳، Lix 65N^۴، LIX 860N^۵، Alamine 336^۶، PC 88A^۷ و تری بوتیل فسفات (TBP)^۸ که در این پایان‌نامه از دپا و سیانکس ۲۷۲ برای فرآیند استخراج با حلال روی از محلول فروشویی استفاده می‌گردد. شکل (۱-۱)، تصویر شماتیکی از بازیابی فلزات با روش استخراج با حلال را توصیف می‌کند (Wilson et al., 2014).

¹ di-2-ethylhexyl phosphoric acid

² bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphoric acid

³ 2-hydroxy-5-nonylaceto phenome oxime

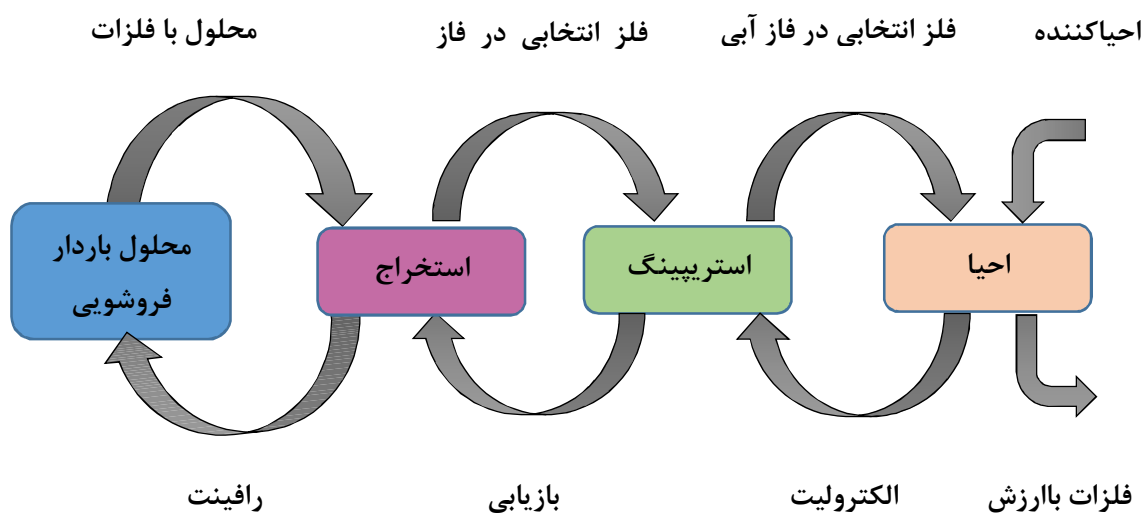
⁴ 2-hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime

⁵ 5-nonylsalicylaloxime

⁶ Tri-octyl/decyl amine

⁷ 2-Ethylhexyl 2- ethylhexyphosphonic acid

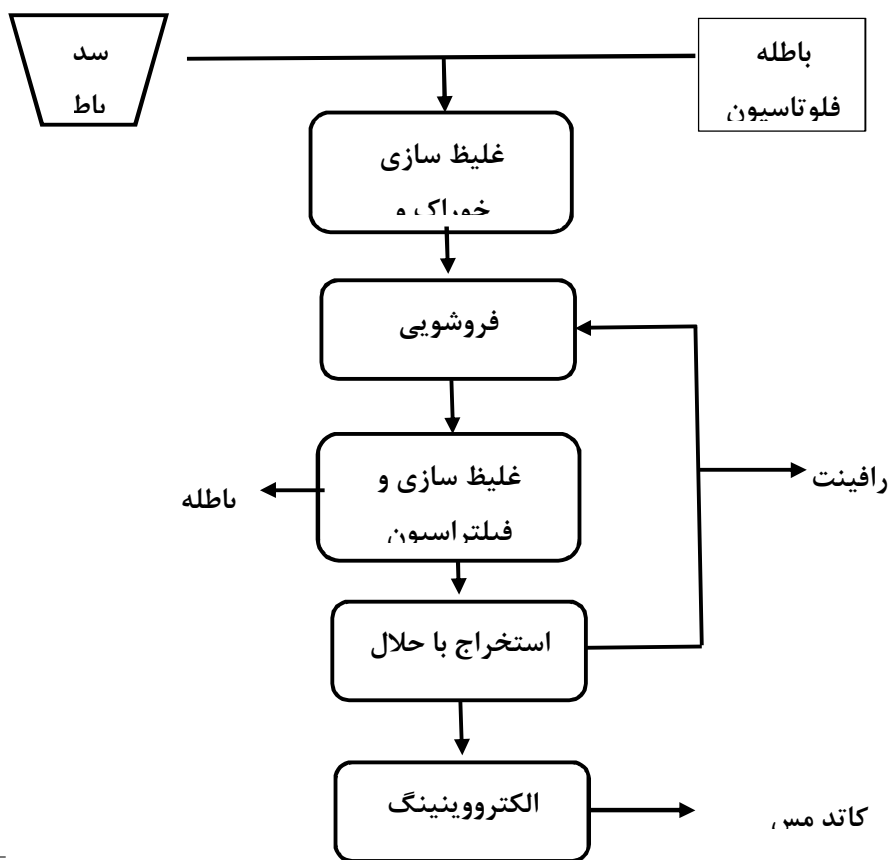
⁸ tributylphosphate



شکل ۱-۱. شمای کلی عملیات استخراج با حلال

شکل (۱-۲) فلوشیت ساده‌ای از بازیابی فلز با روش استخراج با حلال در معادن مس کنکولا

– زامبیا (Konkola Copper Mines, Zambia) را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲. فلوشیت ساده شده استخراج با حلال

۲-۱- معرفی معدن گوشفیل

معدن سرب و روی ایرانکوه به عنوان سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران در منطقه ایرانکوه و در امتداد رشته کوه ایرانکوه در فاصله ۲۰ کیلومتری جنوب غربی استان اصفهان قرار دارد (پایگاه ملی داده‌های علوم زمین کشور ۸۳-۸۲). کانی‌های سرب و روی این منطقه در مهم‌ترین معادن آن که مشتمل بر معدن کلاه دروازه، تپه سرخ و گوشفیل است واقع است. اصلی‌ترین کانی‌های تشکیل دهنده سنگ معدن گوشفیل عبارتند از سولفیدهای روی و سرب و کربنات‌های روی و سرب که بسته به توزیع نسبت کربنات به سولفور توده معدنی به بخش‌های کربناته و سولفوره تقسیم می‌شوند (حاجتی و همکاران، ۱۳۸۳). لازم به ذکر است که در گوشفیل دپوی دو میلیون تنی با عیار روی ۸ درصد به صورت کربناته موجود است که با توجه به اقتصادی شدن استخراج و فرآوری منابع کم عیار یافتن روش مناسب برای استفاده از آن‌ها مدنظر قرار گرفته است (خیرآبادی و همکاران، ۱۳۸۸).

۳-۱- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به اینکه منبع اصلی تولید روی منابع سولفیدی هستند و با استفاده روزافزون از این مواد معدنی با کاهش ذخایر آن‌ها روبرو هستیم، توسعه فناوری‌های جدید برای تولید روی از منابع کم عیار آن در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین علی‌رغم تحقیقات زیادی که در زمینه بازیابی روی از کانه‌های کم عیار سولفیدی و اکسیدی صورت گرفته است، کارهای انجام شده در زمینه کانه سولفیدی - اکسیدی نادر است. از طرفی دیگر روش استخراج با حلال بعنوان یکی از روش‌های هیدرومتالورژی دارای ظرفیت زیاد، مکانیزم شیمیایی و سرعت بالایی است و هزینه متوسط را شامل می‌شود و همچنین برای عناصر زیادی مانند اورانیوم، روی، مس و آهن حتی در عیارهای پایین نیز کاربرد دارد. به همین دلیل هدف این پایان‌نامه، بر بررسی فرآیند استحصال روی از محلول فروشویی بدست آمده از کانه‌های اکسیدی-سولفیدی کم عیار با استفاده از فرآیند استخراج با حلال

متمرکز گردید. در روش استخراج با حلال گاهی استفاده از یک حلال کارایی لازم را ندارد، اما مخلوطی از حلال‌ها قدرت استخراجی و کارایی آن را افزایش می‌دهد. بنابراین در این تحقیق سعی می‌شود تا با یک استخراج کننده مناسب بتوان روی را از محلول لیچ کانه‌های کم عیار روی استخراج نمود. همچنین سعی می‌شود تا در صورت امکان تاثیر هم‌افزایی (سینرجیسم) استخراج کننده‌ها بر بازیابی روی از محلول‌های لیچ مورد بررسی قرار گیرد. ضمناً با توجه به اینکه در معدن گوسفیل دپوی دو میلیون تنی روی وجود دارد که دارای ترکیبات اکسیدی-سولفیدی است، از دپوی این معدن که باطله فلوتاسیون سرب و روی است، بعنوان مطالعه موردی استفاده شد.

۴-۱- ساختار پایان‌نامه

ساختار این پایان‌نامه از پنج فصل تشکیل شده که در ادامه محتوای هر فصل به صورت مختصر آورده شده است. در فصل اول به مقدمه‌ای از تحقیق، ضرورت انجام آن و معرفی معدن مورد مطالعه پرداخته شد. برای به دست آوردن بینش دقیق‌تر و درکی روشن‌تر نسبت به مسئله تحقیق و زوایای آن و نیز شناخت خلأهای پژوهشی، در فصل دوم مروری بر کارهای انجام شده مرتبط با این تحقیق شرح داده شده است. فصل سوم تجهیزات و مواد مورد نیاز و همچنین روش‌های آزمایشگاهی به کار برده شده در این تحقیق را توصیف می‌کند. نتایج آزمایش‌های انجام شده و تجزیه و تحلیل آن موضوع مورد بحث فصل چهارم است و در پایان نتیجه‌گیری و پیشنهادها برای کارهای آتی در فصل پنجم ارائه شد.

فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته

۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی

با توجه به اهداف تحقیق که استخراج روی با حلال از محلول حاصل از فروشویی کانه‌های اکسیدی-سولفیدی کم عیار و ارزیابی پارامترهای موثر بر عملکرد فرآیند است، برخی از مهم‌ترین تحقیقات مرتبط در سال‌های اخیر در ادامه معرفی می‌شوند.

دوی و همکاران (۱۹۹۷) به ارزیابی استخراج و جداسازی روی و منگنز از محلول سولفات‌ها با سیانکس ۲۷۲ پرداختند. طبق گزارش آن‌ها افزایش pH و غلظت حلال باعث افزایش استخراج می‌شود. گونه‌های استخراج شده برای روی ترکیب $ZnA_2 \cdot 3HA$ و برای منگنز ترکیب $MnA_2 \cdot 3HA$ را داشته است. تحت شرایط آزمایشگاهی به کار گرفته شده در این کار هر مول یون هیدروژن جهت استخراج یک مول فلز آزاد می‌گردد. ظرفیت بارگیری روی و منگنز ۰/۱ مولار سیانکس گزارش شد. همچنین تاثیر $NaCl$ ، $NaNO_3$ ، Na_2SO_4 و $NaSCN$ بر استخراج یون‌های فلزی مورد مطالعه قرار گرفت و معلوم شد که حضور Na_2SO_4 باعث کاهش شدید استخراج می‌شود. فاکتور جدایش به pH بستگی داشت (Devi et al., 1997).

جیا و همکاران (۲۰۰۲) در نتایج کار خود که استخراج با سیستم هم‌افزایی با آمین N1923 و سیانکس ۲۷۲ برای جداسازی روی و کادمیوم بوده است بیان کردند که ترکیب این حلال‌ها در استخراج روی تاثیر داشته است و برای استخراج کادمیوم مناسب نیست. همچنین نتایج نشان داد که روی به گونه $(RNH_3Cl)_3 \cdot ZnCl_2$ با سیانکس ۲۷۲ استخراج شد. مکانیزم استخراج، ثابت تعادل و توابع ترمودینامیک تشکیل شد و مورد بحث قرار گرفت. فاکتورهای جدایش روی و کادمیوم نیز محاسبه شد (Jia et al., 2002).

نتایج تحقیق کنگولو و همکاران (۲۰۰۳) نشان داد که روی به عنوان ناخالصی می‌تواند به طور موثر از محلول سولفات‌ها کبالت جدا شود. پسماند برخی طرح‌های مس دارای عناصر بارزش روی و کبالت هستند که می‌توانند استخراج و بازیابی شوند. فروشویی این پسماندها منجر به تولید نرخ بالای

Zn/Co می‌شود. بعلاوه، استخراج با حلال آلی دپا برای جداسازی روی و کبالت از این پسماندها موفق بوده است که با به کارگیری روش‌های مناسب می‌تواند برای فرآوری این عناصر استفاده شود. این روش عمدتاً به این صورت است که مس به صورت انتخابی با LIX 984 استخراج و آهن با ترسیب به وسیله CaCO_3 حذف و روی با دپا استخراج می‌شود و در ادامه با استریپینگ با اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف از هم جدا می‌شوند. استفاده از حلال خاص برای کبالت لازم نیست. بیش از ۹۵ درصد مس از محلول باردار که حاوی ۱ گرم بر لیتر Co^{2+} ، ۲ گرم بر لیتر Cu^{2+} ، ۱۲/۶ گرم بر لیتر Zn^{2+} و ۸/۴ گرم بر لیتر Fe^{2+} است بازیابی شد. روی و کبالت نیز به طور میانگین حدود ۹۰ درصد از محلول خود بازیابی شدند (Kongolo et al., 2003).

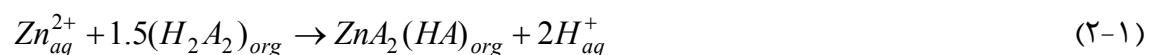
استخراج روی با سیانکس ۲۷۲ از محلول آبی سولفات، کلریدی و نیتراتی موضوع مورد مطالعه علی و همکاران (۲۰۰۶) بود. نتایج کار آن‌ها نشان می‌دهد که استخراج با افزایش غلظت سیانکس ۲۷۲، pH فاز آبی و غلظت سولفات آمونیوم افزایش می‌یابد. استریپینگ با استفاده از HCl و HNO_3 برای روی موثر بوده است. ظرفیت سیانکس ۲۷۲، ۰/۱۰۵ مول Zn(II) بر مول استخراج کننده در چهار مرحله استخراج گزارش شد. نتایج تاثیر دما نشان داد که استخراج سیستم گرماگیر بوده است. آزمایش‌ها در دو مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی انجام شد که کارایی استخراج برای هر سیستم به ترتیب ۹۴ و ۹۶ درصد و بازدهی بخش استریپینگ ۹۶ درصد بدست آمد (A.M.I. Ali et al., 2006).

سیلوا و همکاران (۲۰۰۵) استخراج با حلال و بازیابی فلزات سنگین از محلول فروشویی سولفات از لجن گالوانیزه با استفاده از دپا و سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروم را بررسی کردند. آزمایش‌های اولیه ضرورت حذف روی و نیکل از محلول فروشویی را نشان داد. بنابراین فرآیندها جهت سم‌تاسیون مس و ترسیب کروم انجام شد و در نهایت از محلول باردار با روش استخراج با حلال برای بدست آوردن روی و نیکل استفاده شد. در شرایط آزمایشگاهی مطالعه شده، سیانکس ۲۷۲ بازیابی

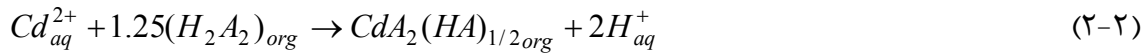
خوبی را برای روی در مرحله استریپینگ با اسید سولفوریک نشان داد اما دپا بازدهی بیشتری را برای روی نسبت به سیانکس ۲۷۲ ارائه داد. وابستگی روش استخراج با حلال به پارامترهایی مثل pH، زمان تماس، غلظت حلال و همچنین غلظت اسید سولفوریک در مرحله استریپینگ مورد بحث قرار گرفت. این بحث همچنین شامل شرایط قبلی برای جداسازی گونه های اصلی فلزات موجود از محلول فروشویی جهت افزایش استخراج و بازیابی روی با روش استخراج با حلال است. هدف نهایی دستیابی به یک محلول خالص برای بازیابی سولفات نیکل بوده است (Silva et al., 2005).

جداسازی Zn(II) و Mn(II) از محلول سولفات با استفاده از دپا، سیانکس ۲۷۲ و PC88A عنوان مورد مطالعه ناتسامارا و همکاران (۲۰۰۶) بوده است. طبق گزارش آن ها استخراج یون های فلزی با افزایش pH محلول و غلظت حلال افزایش یافته است و فاکتور جدایش روی بیشتر از منگنز بدست آمد. استخراج روی از محلول حاوی روی-منگنز و استخراج منگنز از محلول عاری از روی با PC88A ۰/۰۵ مولار و نسبت فاز آلی به آبی یک به یک طی دو مرحله انجام شد. فاز آلی بارگذاری شده نیز با اسید سولفوریک ۰/۰۳ مولار در دو مرحله استریپ شد (Nathsarma et al., 2006).

ملاح و همکاران (۲۰۰۶) بر روی استخراج با حلال روی و کادمیوم از محلول فسفریک اسید با استفاده از حلال آلی دپا کار کردند و تاثیر غلظت حلال، نسبت فاز آلی به آبی و pH تعادلی بر استخراج را بررسی کردند. آن ها آزمایش های استخراج با حلال را جهت تعیین تاثیر پارامترهای ذکر شده انجام دادند و تاثیر متقابل بین پارامترها و بر استخراج روی و کادمیوم با استفاده از طرح فاکتوریل را تعیین کردند. بر مبنای نتایج فوق و در نظر گرفتن این که دپا به فرم دایمر در کرومیزین وجود دارد، استخراج $10^{-1} \times 0.45$ مول بر لیتر روی و $10^{-2} \times 0.05$ مول بر لیتر کادمیوم از محلول ۵/۵ مولار اسید فسفریک با دپا رقیق شده در کرومیزین در حالت تعادلی با واکنش های زیر ارائه شد:



و برای کادمیوم به صورت زیر است:



همچنین ثابت‌های تعادل برای استخراج روی و کادمیوم از محلول فسفریک اسید به ترتیب

$$۱/۲۸ \times ۱۰^{-۲} \text{ mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2} \text{ و } ۳/۵۰ \times ۱۰^{-۴} \text{ mol}^{3/4} \text{L}^{-3/4} \text{ (Mellah et al., 2006).}$$

پیرا و همکاران (۲۰۰۷) جهت بازیابی سولفات روی از پساب صنعتی تولید شده از یک

کارخانه در برزیل که شامل گونه‌های کادمیوم، کبالت، آهن، سرب، کلسیم، منیزیوم، منگنز و نیکل

بوده از روش استخراج با حلال آلی استفاده کردند. این بررسی در دو مرحله اصلی انجام شد: (۱)

استخراج و استریپینگ در مقیاس آزمایشگاهی جهت ارزیابی شرایط عملیاتی مناسب برای بازیابی

مطلوب روی از پساب و (۲) آزمایش‌های پیوسته در مقیاس پایلوت با استفاده از یک مخزن دارای

همزن. در مقیاس آزمایشگاهی، متغیرهای عملیاتی مانند pH (۵-۰/۵)، غلظت دپا (۵-۵۰ درصد

وزنی) و نسبت فاز آلی به آبی (۱:۵-۵:۱) برای استخراج و نسبت فاز آلی به آبی (۱:۱-۱۰:۱) برای

استریپینگ بررسی شدند. آزمایش‌های پایلوت نشان دادند که روی به صورت انتخابی و حدود ۹۸

درصد طی سه مرحله استخراج با غلظت دپا ۲۰ درصد، pH ۲/۵ و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ از پساب

صنعتی حذف شد. محلول نهایی که حاوی ۱۲۵/۷ گرم بر لیتر روی بوده مستقیماً برای الکترووینینگ

به کار گرفته شد (Pereira et al., 2007).

کین و همکاران (۲۰۰۷) فروشویی کانه اکسید روی کم عیار و استخراج انتخابی همزمان روی

با استفاده از لیچینگ ستونی و راکتور مخلوط‌کننده در مقیاس آزمایشگاهی را بررسی نمودند. آن‌ها در

آزمایش‌های خود از دپا به عنوان یک استخراج‌کننده و کروزین به عنوان رقیق‌کننده استفاده نمودند.

نتایج نشان داد که با روش هیپ لیچینگ به طور انتخابی روی لیچ می‌شود. همچنین غلظت روی در

محلول لیچینگ در سیکل اول استخراج ۳۲/۵۷ گرم بر لیتر و در سیکل شانزدهم ۸/۲۷ گرم بر لیتر

بعد از استخراج با حلال به دست می‌آید. علاوه بر این، نتایج نشان داد که محلول سولفات روی باردار

تولید شده از سیکل استریپینگ، برای الکترووینینگ روی مناسب است (Qin et al., 2007).

منصور و همکاران (۲۰۰۸) در حذف انتخابی روی و آهن از اسید هیدروکلریک ضعیف حاصل از فرآیند گالوانیزه کردن در دمای اتاق دو خروجی مجزا را بررسی کردند. جریان اول حاوی ۷۰/۲ گرم بر لیتر Zn، ۹۲/۲ گرم بر لیتر آهن و pH ۰/۶ و جریان دوم حاوی ۳۳/۹ گرم بر لیتر روی، ۲۰۳/۹ گرم بر لیتر آهن و ۲ مولار HCl بوده است. حلال‌های TBP، سیانکس ۲۷۲ و سیانکس ۳۰۱ مقایسه شدند و طبق گزارش آن‌ها TBP و سیانکس ۲۷۲ بهترین جداسازی را داشته‌اند. حدود ۹۲/۵ درصد روی و ۱۱/۲ درصد آهن در یک بار تماس با TBP ۱۰۰ درصد وزنی از جریان ۱ استخراج شدند. با سیانکس ۳۰۱ در pH ۰/۱-۳ از جریان ۲ حدود ۸۰-۹۵ درصد روی و ۱۰ درصد آهن حذف شد. نتیجه استخراج با سیانکس ۲۷۲ برای روی ۷۰ درصد و برای آهن ۲۰ درصد را در pH ۲/۴ نشان داد. سیانکس ۳۰۱ سطوح پایین استخراج فلز و جدایش آهسته فازها را ارائه داده است (Mansur et al., 2008).

کنگ و همکاران (۲۰۰۸) در تحقیق خود جداسازی Cu(II)، Zn(II) و Cd(II) از محلول فروشویی سولفاته با روش استخراج با حلال را مورد بررسی قرار دارند. نتایج آزمایش‌های متعدد آن‌ها نشان داد که حلال LIX 984N جهت استخراج Cu(II) بسیار انتخابی عمل کرده و موثر است. هم‌چنین آنالیز واریانس نشان می‌دهد که توالی پارامترها با توجه به بازدهی جدایش آن‌ها به ترتیب زیر است:

نسبت فاز < غلظت LIX 984N < pH < زمان استخراج

شرایط بهینه برای استخراج مس با غلظت LIX 984N ۲۵ درصد، زمان ۷ دقیقه، نسبت فاز آلی به آبی ۳ به ۲ و pH ۱/۷. جدایش روی و کادمیوم از رافینت پس از استخراج مس انجام شد. تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای با سیستم هم‌افزایی D2EHPA، TBP و HEHEHP در pH ۲ انجام شد. نتایج نشان داد که کارایی استخراج با دپا پس از صابونی شدن با سدیم هیدروکسید بهبود یافته است

و سیستم هم‌افزایی ذکر شده و هم‌چنین HEHEHP قابلیت انتخابی بالاتری برای روی داشته است (Keng et al., 2008).

وحیدی و همکاران (۲۰۰۹) به مطالعه بازیابی روی از پسماند فروشویی صنعتی با روش استخراج با حلال آلی دپا پرداختند. طبق گزارش آن‌ها، این پسماند از لیچ با اسید سولفوریک بدست آمده است که به منظور غنی سازی روی موجود در آن و حذف ناخالصی‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. متغیرهای عملیاتی مانند pH، غلظت دپا، دما، نسبت فاز آبی به آلی، غلظت TBP و سدیم سولفات (Na_2SO_4) در فاز آبی بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهد که تقریباً کل روی از فاز آبی در pH ۲/۵ با ۲۰ درصد وزنی دپا رقیق شده در کروژین استخراج شده است. افزایش غلظت TBP به بالای ۵ درصد و افزایش غلظت Na_2SO_4 به بالای ۰/۲ مولار منجر به افزایش استخراج شده است. دیاگرام مک کیب تیل با نسبت فاز آبی به آلی یک نشان داد که طی یک مرحله روی می‌تواند استخراج شود (Vahidi et al., 2009).

حق شناس و همکاران (۲۰۰۹) بر روی بر هم کنش دپا و TBP در طی فرایند استخراج با حلال Zn، Cd، Mn، Cu، Co و Ni کار کردند. آن‌ها در گزارش خود بیان کردند که حضور M_2EHPA و دپا به عنوان ناخالصی منحنی های pH را به سمت پایین تر انتقال می‌دهد. نتایج تجربی نیز نشان داده که منحنی‌های استخراج نیز به دلیل اضافه کردن TBP و اثر تعادلی M_2EHPA به سمت راست منتقل می‌شود. بر این اساس، غلظت تعادلی دپا با استفاده از TBP به عنوان مدیفایر در طول استخراج با حلال Zn، Cd، Mn، Cu، Co و Ni تعیین می‌گردد. برای بررسی تأثیر TBP بر کاهش موثر غلظت D_2EHPA ، مقادیر این عامل با استفاده از یک روش منحنی برازش داده شده تخمین زده شد (Haghsheenas Fatmehsari et al., 2009).

¹ Mono-(2-ethylhexyl) ester of phosphoric acid

بابا و آدکولا (۲۰۱۱) در پژوهش خود که استخراج با حلال روی با سیانکس ۲۷۲ در اسید هیدروکلریک بوده نشان دادند که با افزایش یون‌های فلز در فاز آبی مصنوعی، استخراج با افزایش pH، غلظت حلال و دما افزایش می‌یابد. استوکیومتری واکنش سیانکس ۲۷۲ با روی هم ۱:۱ گزارش شد. آنتالپی و آنتروپی مولی و انرژی آزاد گیبس همه در حالت استاندارد به ترتیب $26/81 \pm 0/11$ کیلوژول بر مول، $107/63 \pm 0/05$ ژول بر مول کلین و $-5/48 \pm 0/13$ کیلوژول بر مول بدست آمد. این مقادیر نشان می‌دهند که استخراج روی با سیانکس ۲۷۲ از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است. تعداد مراحل تئوریک استخراج روی با دیاگرام مک کیب تیل، شش مرحله بدست آمد. بازدهی استخراج روی با سیانکس ۲۷۲، $0/047$ مولار رقیق شده در کرومیزن از محلول لیچ اسفالریت اولیه که شامل Zn، Sn، Cu، Ag(I)، Pb(II) در ۹۵ درصد گزارش شد. $16/3$ mg/L Pb و $121/4$ mg/L Fe و $603/4$ mg/L Al که کمتر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر بودند ابتدا با دانه‌های روی تحت سم‌نتاسیون قرار گرفتند و جدا شدند و به دنبال آن آهن با محلول آمونیاک ۴ مول بر لیتر در دمای ۲۵ درجه و pH $3/5$ ترسیب شد. اسید هیدروکلریک $0/1$ مولار جهت استریپ روی از فاز آلی به کار گرفته شد که بازبایی این بخش حدود ۹۵ درصد گزارش شد. محلول استریپ شده Zn(II) به صورت اکسید روی (ZnO) با سدیم هیدروکسید با کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه و زمان ۲ ساعت ترسیب شد (Baba and Adekola, 2011).

احمدی پور و همکاران (۲۰۱۱) عملکرد دپا، سیانکس ۲۷۲، TBP و مخلوط آن‌ها در جداسازی و استخراج روی و منگنز از محلول سولفات را مورد بررسی قرار دارند. آزمایش‌ها در pH ۵- و $0/5$ و دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه انجام شد. نتایج کار آن‌ها نشان داد که استخراج روی و منگنز با دپا یا سیانکس ۲۷۲ با افزایش pH و دما افزایش می‌یابد. استخراج با سیستم هم‌افزایی دپا و سیانکس ۲۷۲ نشان داد که مخلوطی از دو حلال توانسته ظرفیت استخراج را بهبود دهد. افزایش نسبت دپا و سیانکس ۲۷۲ در فاز آلی باعث انتقال به سمت راست ایزوترم‌های استخراج می‌شود که این جابجایی با دپا ۵ درصد و سیانکس ۲۷۲، ۱۵ درصد برای منگنز بیشتر از روی است. TBP تاثیری بر استخراج

روی و منگنز نداشته است. ضرایب استوکیومتری با دپا ۵ و ۲۰ درصد و سیانکس ۲۷۲، ۱۵ درصد نیز تعیین شد. فاز آلی با اسید سولفوریک استریپ شد (Ahamadipour et al., 2011).

حسینی و همکاران (۲۰۱۱) به مدلسازی و بهینه سازی اثر هم افزایی دپا و سیانکس ۳۰۲ بر جداسازی روی و منگنز پرداخته اند و ضرایب توزیع را در محدوده pH ۱-۵، دماهای ۲۳، ۴۰ و ۶۰ درجه و نسبت‌های مختلف ترکیبی فاز آلی (سیانکس ۳۰۲+دپا) با رگرسیون خطی چندگانه بررسی کردند. هم‌چنین توانایی مدل با استفاده از یک مطالعه موردی با یک باتری قلیایی ضعیف بررسی شد و تاثیر pH، دما و حجم‌های مختلف فاز آلی نیز برای این مطالعه موردی انجام شد. شرایط عملیاتی بهینه برای ستون استخراج چند مرحله ای با استفاده از الگوریتم ژنتیک به عنوان یک روش بهینه سازی تعیین شد (Hosseini et al., 2011).

پسپیچ و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهش خود که استخراج با حلال انتخابی Zn(II) و Cu(II) از محلول اسیدی کلریده با مخلوطی از سیانکس ۲۷۲ و Aliquat 336 جهت بررسی pH، غلظت اسید هیدروکلریک و کلرید در فاز آبی و هم‌چنین غلظت حلال آلی بوده است بیان کردند که استخراج کامل و انتخابی روی با سیانکس ۲۷۲، ۰/۱ مولار و Aliquat 336، ۰/۰۶ مولار از مس بیشتر بوده است. هم‌چنین استریپینگ روی با اسید سولفوریک ۱ مولار انجام شد. فاکتور جدایش روی و مس در طول استخراج با حلال از NaCl یک مولار در pH ۰/۵ با سیانکس ۲۷۲، Aliquat 336 و مخلوط آن‌ها به ترتیب ۱/۷، ۶۲ و ۳۱۶۲ بدست آمد (Pospiech et al., 2014).

لوم و همکاران (۲۰۱۴) بازیابی سولفات روی از محلول اسیدی ضعیف حاصل از طرح گالوانیزه کردن را بررسی کردند. آن‌ها از دو مرحله استخراج با حلال در این کار استفاده کردند. مرحله اول استخراج با استفاده از TBP جهت استخراج روی کلریدی از محلول اسیدی گالوانیزه انجام شد و در مرحله دوم از دپا جهت استخراج روی به محیط سولفات استفاده شد. محصول نهایی این آزمایش دستیابی به کنسانتره با کلرید کم برای الکترووینینگ بوده زمانی که دپا بارگذاری شده با آب شستشو

شود. شبیه سازی ریاضی جهت توسعه بیشتر فرآیند به کار گرفته شد. طبق خوراک ورودی که شامل ۱۲۰ و ۶۰ گرم بر لیتر روی و آهن و HCl یک مولار بود، شبیه سازی پیش بینی کرده که ۹۹/۲ درصد روی می تواند بازیابی شود (Lum et al., 2014).

عزیزی طرقله و همکاران (۲۰۱۶) در گزارش خود که مطالعه استوکیمتری و ساختار Fe(III) و Zn(II) با روش استخراج با حلال آلی دپا و TBP بوده است اعلام کردند که با نسبت دپا به TBP، ۱ به ۳ که غلظت آن ها نیز به ترتیب ۰/۱۵ و ۰/۵۵ مولار بود $\Delta pH_{0.5}$ تا ۲/۵ و درصد استخراج Fe(III) و Zn(II) به ترتیب ۹۹ و ۸۰ درصد افزایش یافت. اندازه گیری FTIR به منظور شناسایی ویژگی های گونه های استخراجی از فاز آلی انجام شد. نتایج FTIR-ATR وجود پیوند هیدروژنی بین دپا و TBP و گونه استخراجی ZnA₂AH_TBP از فاز آلی را تایید می کند (Azizitorghabeh et al., 2016).

میشرا و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهش خود به استخراج و جداسازی روی، منگنز، کبالت و نیکل از محلول فروشویی لاتریتی نیکل دار با استفاده از سیانکس ۲۷۲ و TOS-99 رقیق شده در کروژین پرداختند. آن ها از روش ترسیب جهت حذف یون های فلزی ناخواسته و استخراج با حلال آلی برای استخراج و جدایش Zn، Mn، Co و Ni استفاده کردند. طبق گزارش آن ها، محلول فروشویی نیکل دار بدست آمده از نمونه باردار کرومیتی بیولیچینگ ۳/۷۲ گرم بر لیتر Fe، ۲/۰۸ گرم بر لیتر Al، ۰/۴۴ گرم بر لیتر Ni، ۰/۰۲ گرم بر لیتر Co، ۰/۱۳ گرم بر لیتر Mn، ۰/۱۴ گرم بر لیتر Zn و ۰/۲۲ گرم بر لیتر Cr بوده است. از این محلول فروشویی، Fe ۱۰۰ درصد، Al ۹۶/۹۸ درصد و Cr ۷۰/۴۲ درصد با ترسیب با استفاده از CaCO₃ در pH ۴/۴ حذف شدند و سپس باقیمانده Al و Cr با آمونیاک ۵۰ درصد در pH ۵/۴ ترسیب شد. سپس، استخراج Zn از محلول فروشویی تهی از Al و Cr با TOS-99 ۰/۱ مولار و در ادامه استخراج Mn با غلظت ۰/۴ مولار این حلال انجام شد و به ترتیب بازیابی ۹۷/۷۷ و ۹۵/۶۳ درصد به دست آمد. در ادامه کبالت با سیانکس ۲۷۲، ۰/۱۲۵ مولار و در انتها

نیکل با TOS-99، ۰/۱۲ مولار به بازیابی ۹۹/۸۴ درصد رسید. استریپینگ فاز آلی بارگذاری شده نیز با H_2SO_4 رقیق شده انجام شد (Mishra et al., 2016).

تحقیق دریابر و همکاران (۲۰۱۷) جهت ارزیابی پتانسیل پرتو التراسونیک در استخراج با حلال فلزات و مقایسه آن با سیستم همزنی مکانیکی انجام شد. آن‌ها استخراج همزمان روی و کادمیوم از محلول سولفات با حلال آلی دپا رقیق شده در کروژین با نسبت فاز آبی به آلی یک و در دمای ۲۵ درجه و تاثیر برخی پارامترها مانند زمان تماس، pH محلول، قدرت تابش پرتو و نسبت روی به کادمیوم را بررسی کردند. طبق گزارش آن‌ها، دپا در هر دو سیستم به صورت انتخابی روی را استخراج کرده و افزایش تابش از ۱۰ به ۱۲۰ وات باعث کاهش جزیی استخراج روی می‌گردد. در حالیکه در تابش‌های کم و خیلی بالا، استخراج کادمیوم به صورت چشمگیری کاهش داشته است. همچنین نتایج نشان دادند که در سیستم همزنی مکانیکی ماکزیموم استخراج روی ۸۸/۷ درصد و کادمیوم ۶۸/۲ درصد در pH ۳، و به ترتیب در زمان‌های ۳ و ۲۰ دقیقه بوده است. با اینکه قابلیت استخراج در سیستم التراسونیک برای هر دو فلز بیشتر بود اما قابلیت انتخابی در سیستم همزنی مکانیکی به خصوص در نسبت بالای روی به کادمیوم بیشتر بوده است. اثر فیزیکی (مانند همزنی) در قدرت تابش کم (کمتر از ۶۰ وات) به طور عمده موجب افزایش میزان استخراج حلال می‌شود، در حالی که عوامل شیمیایی اعمال شده در قدرت‌های تابشی بالاتر باعث کاهش استخراج به خصوص برای کادمیم می‌شود (Daryabor et al., 2017).

درویشی و همکاران (۱۳۸۰) استخراج با حلال روی - کادمیوم از محلول لیچینگ روی با اسید سولفوریک را بررسی کردند. طی گزارش آن‌ها استخراج حلالی یکی از روش‌های تصفیه فلزات از محلول‌ها و پساب صنعتی است که طی آن یون‌های فلزی از یکدیگر جدا می‌شوند. در آزمایش‌های انجام شده تاثیر برخی پارامترهای موثر بر روی روند استخراج همزمان روی و کادمیوم نظیر pH تعادلی محلول، غلظت عامل استخراج کننده و درجه حرارت مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس

نتایج بدست آمده بهترین شرایط جداسازی روی و کادمیوم در محدوده pH از ۰/۳ تا ۰/۸ و D2EHPA ۱۰ تا ۲۰ درصد و دمای ۴۰ تا ۶۰ درجه می‌باشد. این در حالی است که استخراج همزمان روی و کادمیوم به وسیله D2EHPA خالص در یک مرحله استخراج انجام نخواهد گرفت و برای استخراج یک مرحله ای نیاز به استفاده از مدیفایر است (درویشی ۱۳۸۰).

بررسی عوامل موثر بر استخراج حلالی (SX) روی از محلول حاوی یون های آهن و منگنز با استفاده از D2EHPA موضوع مورد بررسی بلورفروش و همکاران (۱۳۸۶) بوده است. در این مقاله محلول باردار حاصل از مرحله لیچینگ کانسنگ اکسیده بخش شرقی معدن روی مهدی آباد یزد مورد عمل تصفیه قرار گرفت که برای این امر از فرآیند استخراج با حلال آلی استفاده شد. دی ۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید یا D2EHPA به عنوان استخراج کننده کرومیزین به عنوان رقیق کننده انتخاب شدند. غلظت بهینه حلال آلی در رقیق کننده و pH بهینه فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت که به ترتیب ۳۰ درصد و ۲/۵ به دست آمد. سپس منحنی ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیب تیل رسم شده و تعداد مراحل استخراج در ۳ مرحله بهینه شد که بازیابی فرآیند استخراج با حلال آلی حدود ۸۷ درصد تعیین شد. در نهایت یک مرحله شستشو با اسید سولفوریک با غلظت ۱۸۰ گرم بر لیتر انجام گرفت که با بازیابی ۹۵ درصد در این مرحله، محلولی عاری از یون های مزاحم و تنها حاوی یون روی به دست آمد. در تمام مراحل میزان غلظت یون های روی، آهن و منگنز اندازه گیری و مورد ارزیابی قرار گرفت (بلورفروش، ۱۳۸۶).

سیدقاسمی (۱۳۹۵) فروشویی روی از کانه‌های اکسیدی کم‌عیار باطله معدن گوشفیل باما اصفهان با عوامل مختلف فروشویی شامل اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک، اسید سیتریک و هیدروکسید سدیم را مورد بررسی قرار داد. هم‌چنین تاثیر افزودنی‌هایی مانند نمک NaCl و Na₂EDTA روی فروشویی هیدروکسید سدیم، اسید سیتریک و اسید هیدروکلریک در

انحلال روی از کانه‌های اکسید کم‌عیار مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج نشان داد که این عوامل تاثیر مثبتی در افزایش انحلال روی و سرب دارند (سیدقاسمی، ۱۳۹۵).

۲-۲- جمع‌بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه استحصال روی از محلول‌های فروشویی مختلف مانند کلرید، سولفات و آمونیوم با استفاده از روش استخراج با حلال بر روی محلول‌های مصنوعی و صنعتی انجام شده است که نشان از راندمان بالا و سریع این فرآیند است. اما علی‌رغم این تحقیقات، همچنان مطالعات در زمینه عمل‌آوری کانه‌های کم‌عیار بویژه محلول‌های فروشویی بدست آمده از کانه‌های ترکیبی اکسیدی-سولفیدی به دلیل پیچیدگی کانی-شناسی این نوع کانه‌ها کم است. از این رو، این پایان‌نامه بر فرآیند استخراج با حلال روی از محلول فروشویی سولفات روی بدست آمده از کانه‌های اکسیدی-سولفیدی کم‌عیار متمرکز شده است.

فصل سوم: مواد و روش تحقیق

۱-۳- تهیه و آماده سازی نمونه همگن

نمونه مورد مطالعه یک نمونه اکسیدی-سولفیدی است که از باطله کارخانه فلوتاسیون باما به اندازه ۵۰ کیلوگرم برداشت شد. آماده‌سازی نمونه‌ها طی دو مرحله خردایش انجام شد. نمونه‌ها در مرحله‌ی اول با سنگ شکن فکی آزمایشگاهی خرد شدند و در مرحله دوم با آسیای گلوله‌ای چند بار آسیا شدند تا ۹۰ درصد ذرات کوچکتر از ۱۵۰ میکرون بدست آید. پس از آن همگن‌سازی و تقسیم نمودن نمونه‌ها با استفاده از تقسیم‌کن ریفل انجام گردید. در نهایت نمونه‌های معرف بدست آمده به آزمایشگاه برای آنالیز شیمیایی ارسال شد.

۲-۳- شناسایی نمونه

آنالیز کمی ترکیب شیمیایی اصلی نمونه‌های معرف توسط فلورسانس اشعه ایکس فیلیپس زونیک II^۱ (۸۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر، کالیبره شده با استاندارد Si) انجام شد. آنالیز نمونه توسط شرکت دی‌پترونیک (DP)^۲ انجام شد که نتایج در جدول ۱-۳ گزارش شدند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان کل روی موجود در نمونه ۸/۲۶ درصد و مهم‌ترین ناخالصی‌های همراه سیلیس، اکسید آهن و آهک است.

جدول ۱-۳. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از باطله فلوتاسیون کارخانه فرآوری باما

CaO	SiO ₂	BaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO	ZnO	ترکیب
۱۶/۷۷	۲۱/۷۵	۱۰/۶۴	۱۸/۹۷	۵/۹۹	۴/۱۸	۸/۲۲	درصد وزنی (%)
L.O.I	SrO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	SO ₃	ترکیب
۰/۰۷	۰/۸۷	۰/۱۷	۱/۲۲	۲/۳۳	۲/۹۱	۳/۹۲	درصد وزنی (%)

¹ Philips X-ray fluorescence apparatus Xunique II

² Daypetronic

۳-۳- مواد و روش اجرای آزمایش‌ها

۳-۳-۱- لوازم، دستگاه‌ها و مواد

در آزمایش‌های فروشویی و استخراج با حلال از لوازم زیر استفاده شد:

- بشر، ارلن، پیپت و بالن حجمی ژوژه (در حجم‌های مختلف)
- استوانه مدرج (۱۰۰ میلی‌لیتری)
- قیف شیشه‌ای
- کاغذ صافی از نوع واتمن (۰/۲۲ میکرون)
- پوآر دستی و خودکار
- ظروف پلاستیکی برای نگهداری نمونه (۶۰ میلی‌لیتری)
- همزن مغناطیسی
- صفحه داغ سه تایی (Hot plate and magnetic stirrer HSD150-03P)
- pH متر
- ترازو

مواد شیمیایی به کار رفته شده نیز شامل موارد زیر است:

- اسید سولفوریک با خلوص ۹۸-۹۶ درصد
- دپا (D2EHPA)
- سیانکس ۲۷۲ (Cyanex 272)
- TBP
- کروزین
- اسید هیدروکلریدریک و سود سوزآور به عنوان تنظیم کننده pH

سیانکس ۲۷۲ از شرکت آلدریچ و دپا، TBP، اسید هیدروکلریدریک و سود سوزآور از مرک خریداری شدند. مشخصات فیزیکی و شیمیایی استخراج کنندگان مورد استفاده در جدول ۲-۳ نشان داده شده است (Ahmadipour et al., 2011):

جدول ۲-۳. مشخصات فیزیکی و شیمیایی حلال‌ها

حلال	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	دانسیته	ظاهر
دپا	$(C_8H_{17}O)_2PO_2H$	۳۲۲/۴	۰/۹۷	بی‌رنگ یا متمایل به زرد، مایع چرب
سیانکس ۲۷۲	$C_{16}H_{35}O_2P$	۲۹۰/۴۲	۰/۹۲	بی‌رنگ یا متمایل به کهربایی
TBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	۲۶۶/۳۲	۰/۹۸۲	کاملاً بی‌رنگ و بی بو

واحد دانسیته گرم بر سانتی‌متر مکعب است.

۳-۴- روش انجام آزمایش

آزمایش‌ها طی دو مرحله انجام شد:

۱. آزمایش‌های فروشویی

۲. آزمایش‌های استخراج با حلال

۳-۴-۱- روش اجرای آزمایش‌های فروشویی

ابتدا اسید سولفوریک در استوانه‌های مدرج به حجم‌های مختلف رسید. سپس، مقدار پنج گرم نمونه معرف به همراه اسید سولفوریک و سولفات فریک با غلظت ثابت ۰/۵ مول بر لیتر به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و با هات پلیت مجهز به همزن مغناطیسی با دور همزنی و دماهای متفاوت طراحی شده انجام شد. دما در طول آزمایش با استفاده از یک دماسنج کنترل شد. نمونه پس از پایان زمان فروشویی با کاغذ فیلتر ۰/۲۲ میکرون صاف شد. سپس، نمونه نهایی برای تعیین غلظت

روی به آزمایشگاه جذب اتمی (AAS)^۱ فرستاده شد. پس از تعیین نتایج آنالیز، با استفاده از فرمول (۳-۱) مقدار بازیابی روی محاسبه شد:

$$R = \frac{c_1 \times v}{c_0 \times m} \times 100 \quad (3-1)$$

که در آن R درصد بازیابی روی، C_0 و C_1 به ترتیب مقدار روی در نمونه معرف (% و غلظت روی در محلول پس از فروشویی (g/L)، V حجم محلول فروشویی (L) و m جرم کانه اکسیدی-سولفیدی روی است.

پس از تعیین شرایط بهینه فروشویی روی با استفاده از اسید سولفوریک و سولفات فریک حدود ۱۰۰ تست آزمایشگاهی تحت این شرایط انجام شد و سپس محلول‌های لیچ با هم مخلوط و در نهایت یک محلول فروشویی کلی بدست آمد که آزمایش‌های استخراج با حلال بر روی این محلول فروشویی انجام گرفت. نتایج آنالیز محلول لیچ مادر نشان داد که محتوی روی برابر "۷۳۹۴ میلی‌گرم بر لیتر" است.

۴-۳-۲- روش اجرای آزمایش‌های استخراج با حلال

محلول حاصل از شرایط بهینه از آزمایش فروشویی به عنوان فاز آبی برای آزمایش‌های استخراج با حلال مورد استفاده قرار گرفت. فاز آلی نیز از رقیق کردن حلال‌های آلی در حجم‌های مختلف در کروژین تهیه شد. فاز آبی و آلی با نسبت‌های مختلف به بشر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شدند اما حجم این دو فاز در تمام آزمایش‌ها ثابت و برابر ۱۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. هم‌چنین دور همزنی ۴۵۰ دور در دقیقه نیز در طول آزمایش‌های استخراج ثابت تعیین شد. پس از اتمام زمان آزمایش‌ها، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته شد تا دو فاز از هم جدا شوند، آنگاه فاز آبی به ظرف

¹ Atomic Absorption Spectrometry

نمونه منتقل و به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد. با استفاده از موازنه جرمی و بدست آوردن اختلاف غلظت فلز قبل از آزمایش و غلظت فلز در فاز آبی می توان به غلظت فلز در فاز آلی رسید.

$$[Zn]_{org} = [Zn]_{initial} - [Zn]_{aq} \quad (3-2)$$

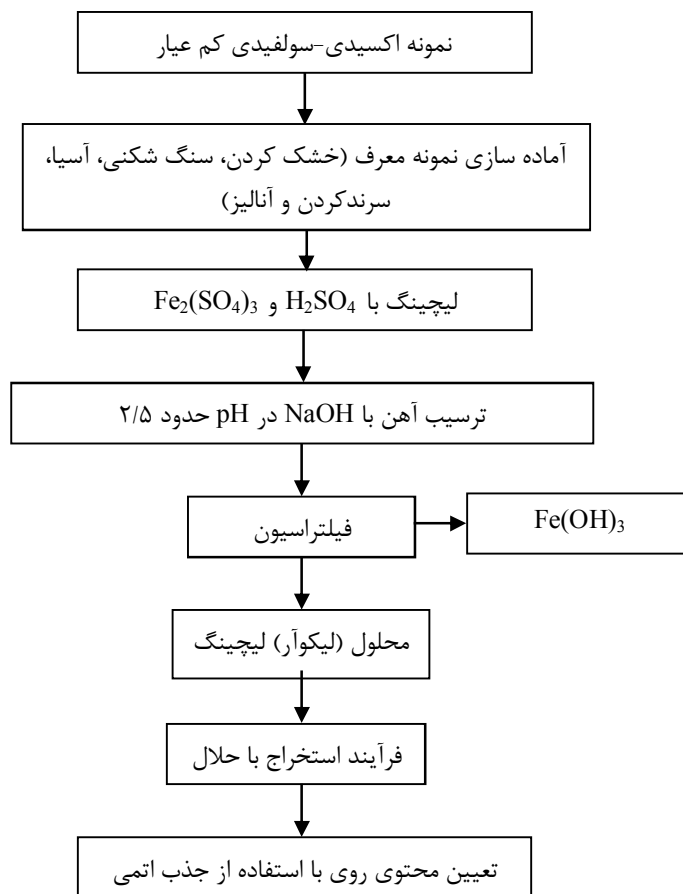
درصد استخراج فلز از فاز آبی به فاز آلی نیز با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$E = \frac{w - w_1}{w} \times 100 \quad (3-3)$$

شرایط انجام آزمایش های استخراج با حلال های آلی (استخراج کننده دپا) در جدول ۳-۳ و مراحل اجرای بخش آزمایشگاهی در شکل ۱-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۳. شرایط انجام آزمایش‌های استخراج باحلال آلی دپا

پارامتر	pH	دما(°C)	غلظت حلال آلی (mol/L)	نسبت فاز آلی به فاز آبی	زمان (دقیقه)
pH	۱/۵				
	۲				
	۲/۵	۲۵	۰/۰۵	۱:۱	۲۵
	۳				
دما	۳/۵				
		۲۵			
	pH بهینه	۳۵	۰/۰۵	۱:۱	۲۵
		۴۵			
		۵۵			
غلظت حلال آلی			۰/۰۵		
			۰/۱		
	pH بهینه	۲۵	۰/۲	۱:۱	۲۵
			۰/۳		
			۰/۴		
			۰/۵		
O/A				۱:۴	
				۱:۱/۵	
	pH بهینه	۲۵	غلظت بهینه	۱:۱	۲۵
				۱/۵:۱	
			۴:۱		



شکل ۳-۱. مراحل اجرای بخش آزمایشگاهی

فصل چهارم: نتایج و تجزیه و تحلیل

۴-۱- مقدمه

از آن جا که هدف استخراج روی با حلال از محلول حاصل از فروشویی نمونه اکسیدی - سولفیدی کم عیار بوده است، این تحقیق در دو فاز کاری انجام شده است. در مرحله اول فروشویی روی از نمونه مورد مطالعه با استفاده از اسید سولفوریک بعنوان عامل فروشویی و سولفات فریک بعنوان عامل اکسنده انجام و به بررسی شرایط بهینه پارامترهای موثر بر آن با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش‌ها و مدل سطح پاسخ (RSM)^۱ پرداخته شد. سپس در مرحله دوم استخراج با حلال روی و بررسی رفتار پارامترهای موثر با استفاده از روش کلاسیک تغییر یک پارامتر در چند محدوده و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، انجام شد. ترتیب بررسی پارامترهای در این مرحله به ترتیب pH، دما، غلظت حلال آلی و نسبت فاز آلی به فاز آبی (O/A) بوده است.

۴-۲- مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی اسید سولفوریک

۴-۲-۱- روش سطح پاسخ

طراحی آزمایش‌ها به دلیل کاهش زمان و هزینه بعنوان یک روش دقیق در فرآوری مواد معدنی در مقیاس آزمایشگاهی تایید شده است. نرم افزار (DX)^۲ یک برنامه قوی و آسان برای طراحی آزمایش‌ها است. تنظیم سریع آزمایش، تجزیه و تحلیل داده و نمایش گرافیکی نتایج از مزایای عمده این نرم افزار بصری است (Golshani et al., 2013).

روش سطح پاسخ (RSM) یک روش آماری است که از داده های تجربی بدست آمده از طراحی آزمایشی مشخص جهت مدلسازی و بهینه سازی هر فرآیندی که در آن یک پاسخ تحت تاثیر چند متغیر قرار می‌گیرد یا برای شناسایی پارامترهای مطلوب و تعیین ارتباط با خروجی‌های قابل اندازه‌گیری و یافتن پاسخ مطلوب استفاده می‌شود (Chatterjee et al., 2012; Ahmed et al., 2016).

¹ Response Surface Methodology

² Design Expert

روش سطح پاسخ روشی سریع و قابل اعتماد است که توانا در یافتن لیستی کوتاه از پارامترهای مهم، درک بهتر ارتباط بین اثرات متقابل پارامترها در سطوح مختلف، کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش هزینه و نویز است (Hung Ha et al., 2014; Yavari et al., 2017). بطور کلی مطابق این روش بهینه سازی در سه مرحله عمده زیر انجام می‌شود:

(۱) طراحی آزمایش‌های آماری

(۲) تخمین ضرایب در مدل ریاضی

(۳) پیش بینی مدل و بررسی مطلوبیت آن

روش سطح پاسخ رابطه‌ی بین متغیرهای خروجی که پاسخ (Y) نامیده می‌شوند و متغیرهای ورودی (X_i) که فاکتور نامیده می‌شوند را بیان می‌کند (Chatterjee et al., 2012).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (4-1)$$

روش RSM شامل طرح‌های مختلفی است که از بین آن‌ها، طرح مرکب مرکزی (CCD)^۱ از روش‌های پرکاربرد و مختص بهینه‌سازی است و اجازه می‌دهد تا به بیشترین مقدار اطلاعات با حداقل آزمایش‌ها دست یافت. از این رو، در این تحقیق از CCD برای بهینه کردن پارامترهای موثر بر فروشویی اسید سولفوریک-سولفات فریک روی استفاده شد.

۲-۲-۴- نقش اکسیدکننده‌ها بر فروشویی

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد با وجود اینکه کارهای زیادی در زمینه فروشویی کانه‌های سولفیدی و اکسیدی روی انجام شده است، اما گزارش کمی از فروشویی کانه ترکیبی اکسیدی - سولفیدی روی وجود دارد. در این نوع کانه‌ها انحلال سولفیدها به دلیل ساختار بلوری کووالانسی آن نسبت به اکسیدها دشوارتر است؛ بنابراین، استفاده از اکسیدکننده‌ها ضروری است. اکسیدکننده‌های مختلفی مانند O_2 ، H_2O ، $Cu(II)$ ، $Fe(III)$ ، Cl_2 ، پرسولفات و ترکیب SO_2/O_2 در فروشویی فلزات در

¹ Central Composite Design

محیط سولفات‌ها یا کلریدی استفاده می‌شوند (Aydogan et al., 2005; Aydogan 2006; Park and Fray, 2009; Kim et al., 2010; Santos et al., 2010; Moradi and Monhemius, 2011; Tuncuk et al., 2012; Yazici and Deveci, 2014; Jia et al., 2016).

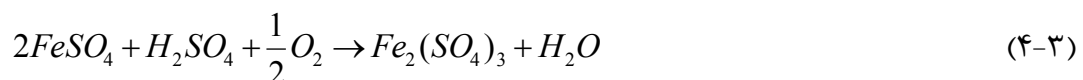
یافته‌ها نشان می‌دهند که سیستم‌های فروشویی اکسیدی در محیط کلریدی برای استخراج فلزات پایه و گرانبها بسیار موثر هستند، اما هزینه‌ی واکنش‌دهنده‌ها و خوردگی، بالاتر و قابلیت انتخاب کم بوده است. درحالی‌که در سیستم سولفات‌ها جهت فروشویی و حذف فلزات پایه از گرانبها انتخابی عمل می‌کند.

در میان اکسیدکننده‌ها، یون فریک (Fe^{+3}) با قیمت پایین اکسیدکننده‌ای قوی بوده و به راحتی در دسترس است و نقش مهمی در اکسید کردن فلزات یا کانی‌ها در محلول‌های سولفات‌ها ایفا می‌کند. هم‌چنین با استفاده از اکسیدکننده مناسب یا باکتری در همان محیط دوباره تولید می‌شود. (Yazici and Deveci., 2014)

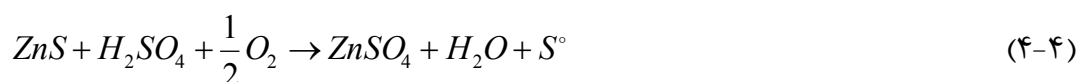
یون فریک اکسیدکننده آنیون سولفید است و آن را به شکل عنصری تبدیل می‌کند و سپس انحلال اسفالریت به شکل سولفات روی می‌گردد. واکنش زیر این فرآیندها را توصیف می‌کنند:



سپس یون فرو با استفاده از اکسیژن طبق معادله زیر به آهن فریک اکسید می‌شود:



معادله (4-4) واکنش کلی فروشویی روی سولفیدی را بیان می‌کند:



هدف از این تحقیق تعیین تاثیر پارامترهای اصلی در فرآیند فروشویی کمپلکس اکسیدی - سولفیدی روی با سولفات فریک و اسید سولفوریک برای ایجاد یک مدل نیمه تجربی بود که بتواند نرخ فروشویی روی را بعنوان تابعی از تاثیر پارامترهای اصلی در فرآیند فروشویی پیش بینی کند.

۳-۲-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی اسید سولفوریک

۳-۲-۳-۱- مدل سازی و تجزیه و تحلیل آماری

عوامل مختلفی بر فروشویی روی تاثیر دارند که از آن بین پارامترهای موثر که قابل کنترل و اندازه گیری بودند شامل غلظت عامل فروشویی، نسبت مایع به جامد (L/S)، دور همزنی، نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک و دما انتخاب شدند و برای مدل سازی و بهینه سازی این مرحله مورد بررسی قرار گرفتند. جدول ۱-۴، فاکتورهای موثر و دامنه تغییرات فاکتورها را بر اساس مقادیر واقعی و کد نشان می دهد. مقادیر کد فاکتورها برای ساده سازی محاسبات و مقایسه یک شکل فاکتورها استفاده شده است که با استفاده از معادله (۴-۵) بدست می آید.

جدول ۱-۴. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCD در مرحله فروشویی اسید سولفوریک

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (-۲)	سطح پایین فاکتوریل (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (+۱)	سطح بالای محوری (+۲)
سرعت همزدن (rpm)	X ₁	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
غلظت اسید (mol/L)	X ₂	۰/۵	۱	۱/۵	۲	۲/۵
نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک	X ₃	۱	۱/۵	۲	۲/۵	۳
نسبت مایع / جامد (mL/g)	X ₄	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
دما (°C)	X ₅	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰

$$x_i = \left(\frac{X_i - X_z}{\Delta X_i} \right) \quad (4-5)$$

که در آن x_i مقدار کد فاکتور، X_i مقدار واقعی فاکتور، X_z مقدار واقعی فاکتور در نقطه مرکزی

و ΔX_i تغییر گام مقدار واقعی متغیر i و $i=1,2,3,\dots,k$ است (Prakash Karan et al., 2016).

همچنین ماتریس طرح آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح مختلف پارامترهای مورد نظر (۳۲ آزمایش) و مقادیر محاسبه شده متغیر پاسخ هر آزمایش (بازیابی روی) در جدول ۴-۲ آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است. در این تحقیق از طرح CCD در پنج سطح و پنج فاکتور که در مجموع شامل ۳۲ آزمایش است استفاده شد. این آزمایش‌ها شامل ۱۰ نقطه محوری، ۱۶ نقطه فاکتوریل و ۶ نقطه تکرار مرکزی است.

به منظور بررسی تاثیر هر پارامتر بر بازیابی فروشویی روی، در ابتدا لازم است که یک مدل مناسب انتخاب شود. بنابراین داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های مختلف ریاضی تطبیق داده شد. سپس جدول آنالیز واریانس (ANOVA)^۱ تشکیل شد. در آنالیز واریانس هدف شناسایی عوامل موثر و ترتیب آن‌ها از نظر اهمیت در پاسخ آزمایش‌ها با انجام یک سلسله عملیات ریاضی است. مدل انتخاب شده بر اساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس باید مدلی معنی‌دار بوده و بالاترین توانایی را در برازش اطلاعات داشته باشد که از لحاظ آماری بدین معنی است که به ترتیب مقدار احتمال P آن کم‌تر از ۰/۰۵ و R^2 آن بیشتر از ۰/۸ باشد. نتایج آنالیز واریانس بوسیله مدل سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی با استفاده از مدل درجه دوم بعد از حذف متغیرهای غیر مهم در جدول ۴-۳ آورده شده است.

مدل درجه دوم که عموماً در مدل‌سازی به کمک روش سطح-پاسخ مورد استفاده قرار می-

گیرد به صورت است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4-6)$$

¹ Analysis of Variance

که در آن k, β_0, β_i, x_i و $x_j, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ و ε به ترتیب نشان‌دهنده تعداد متغیرها، یک حالت ثابت، ضرایب پارامترهای خطی، متغیر، ضرایب پارامتر درجه دوم، ضرایب پارامترهای اثر متقابل و باقی‌مانده در ارتباط با آزمایش‌ها است (Bezera et al., 2008؛ Yi et al., 2010).

جدول ۴-۲. ماتریس CCD و مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده نرخ فروشویی روی با اسید سولفوریک و سولفات فریک

شماره آزمایش	فاکتورها						بازیابی روی (%)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	واقعی	پیش‌بینی شده	
۱	۴۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۵۰	۷۰/۸۲	۷۲/۳۸	
۲	۳۰۰	۱	۱/۵	۲۰	۶۰	۷۴/۴۵	۷۶/۰۲	
۳	۵۰۰	۲	۲/۵	۲۰	۸۰	۷۸/۳۷	۷۹/۴۴	
۴	۴۰۰	۱/۵	۲	۲۵	۷۰	۷۶/۴۲	۷۴/۶۱	
۵	۴۰۰	۱/۵	۳	۱۵	۷۰	۸۶/۲۶	۸۶/۷۷	
۶	۳۰۰	۲	۱/۵	۱۰	۶۰	۵۵/۷۱	۵۷/۱۱	
۷	۵۰۰	۲	۲/۵	۱۰	۶۰	۵۳/۵۷	۵۵/۱۷	
۸	۶۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۷۰	۵۹/۸	۶۲/۳۳	
۹	۴۰۰	۲/۵	۲	۱۵	۷۰	۷۵/۰۲	۷۱/۵۴	
۱۰	۵۰۰	۱	۱/۵	۱۰	۶۰	۵۷/۸۳	۵۵/۳۳	
۱۱	۵۰۰	۱	۲/۵	۱۰	۸۰	۷۹/۷۷	۷۷/۵۹	
۱۲	۵۰۰	۱	۱/۵	۲۰	۸۰	۷۸/۹۸	۷۵/۹۵	
۱۳	۳۰۰	۱	۲/۵	۲۰	۸۰	۶۶/۸۷	۶۷/۶۹	
۱۴	۵۰۰	۲	۱/۵	۲۰	۶۰	۷۱/۴۳	۷۲/۹۱	
۱۵	۴۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۹۰	۸۹/۳۸	۹۱/۴۸	
۱۶	۳۰۰	۱	۱/۵	۱۰	۸۰	۸۵/۰۵	۸۶/۸۸	
۱۷	۴۰۰	۱/۵	۲	۵	۷۰	۶۷/۶۹	۶۸/۷۱	
۱۸	۳۰۰	۲	۲/۵	۱۰	۸۰	۹۴/۳۱	۹۴/۲۳	
۱۹	۳۰۰	۱	۲/۵	۱۰	۶۰	۸۷/۸۶	۸۷/۰۱	
۲۰	۴۰۰	۰/۵	۲	۱۵	۷۰	۷۵/۲۲	۷۷/۹۰	
۲۱	۵۰۰	۲	۱/۵	۱۰	۸۰	۷۰/۳۵	۶۹/۸۹	
۲۲	۳۰۰	۲	۱/۵	۲۰	۸۰	۷۸/۴۷	۸۱/۵۴	
۲۳	۵۰۰	۱	۲/۵	۲۰	۶۰	۸۱/۵	۸۱/۲۶	
۲۴	۴۰۰	۱/۵	۱	۱۵	۷۰	۷۸/۳۶	۷۷/۰۹	
۲۵	۲۰۰	۱/۵	۲	۱۵	۷۰	۷۹/۳۸	۷۶/۰۶	
۲۶	۳۰۰	۲	۲/۵	۲۰	۶۰	۷۲/۳۲	۷۱/۹۹	
۲۷	۴۰۰*	۱/۵*	۲*	۱۵*	۷۰*	۸۳/۱۷*	۸۱/۹۳*	

* میانگین آزمایش‌های ۶ نقطه مرکزی

جدول ۳-۴. آنالیز واریانس مدل توان دوم سطح پاسخ با حذف پارامترهای غیر مهم برای پیش‌بینی بازیابی روی در فروشویی با استفاده از اسید

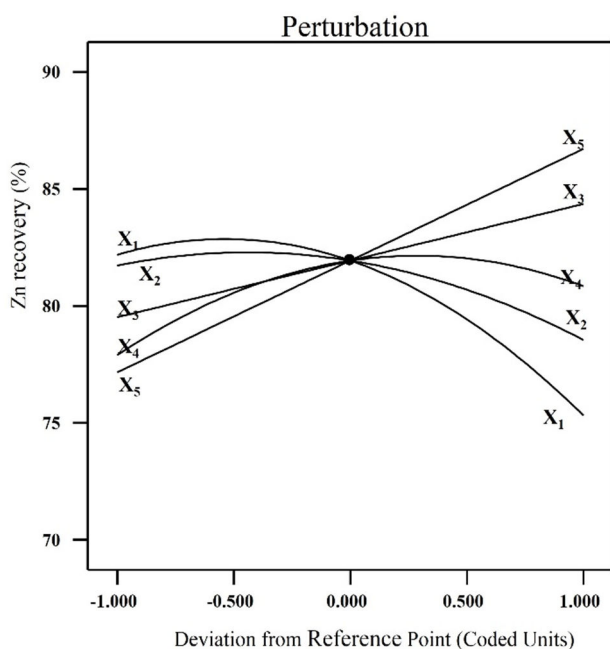
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار F	قابلیت احتمال P مقدار > F	
مدل	۲۷۳۳	۱۴	۱۹۵/۲۱	۲۵/۲۷	<۰/۰۰۰۱	معنادار
X ₁	۲۸۲/۹۱	۱	۲۸۲/۹۱	۳۶/۶۲	<۰/۰۰۰۱	
X ₂	۶۰/۷۴	۱	۶۰/۷۴	۷/۸۶	۰/۰۱۴۱	
X ₃	۱۴۰/۶۵	۱	۱۴۰/۶۵	۱۸/۲	۰/۰۰۰۸	
X ₄	۵۲/۲۲	۱	۵۲/۲۲	۶/۷۶	۰/۰۲۱	
X ₅	۵۴۷/۴۱	۱	۵۴۷/۴۱	۷۰/۸۵	<۰/۰۰۰۱	
X ₁ X ₄	۳۹۵/۸۱	۱	۳۹۵/۸۱	۵۱/۲۳	<۰/۰۰۰۱	
X ₂ X ₄	۷۸/۱۵	۱	۷۸/۱۵	۱۰/۱۱	۰/۰۰۶۷	
X ₂ X ₅	۲۲۰/۸۲	۱	۲۲۰/۸۲	۲۸/۵۸	۰/۰۰۰۱	
X ₃ X ₄	۱۶۱/۵۴	۱	۱۶۱/۵۴	۲۰/۹۱	۰/۰۰۰۴	
X ₃ X ₅	۵۳/۸۸	۱	۵۳/۸۸	۶/۹۷	۰/۰۱۹۴	
X ₄ X ₅	۳۱۹/۶۹	۱	۳۱۹/۶۹	۴۱/۳۸	<۰/۰۰۰۱	
X ₁ ²	۲۷۲/۹۵	۱	۲۷۲/۹۵	۳۵/۳۳	<۰/۰۰۰۱	
X ₂ ²	۸۷/۴۲	۱	۸۷/۴۲	۱۱/۳۱	۰/۰۰۴۶	
X ₄ ²	۱۷۷/۵۴	۱	۱۷۷/۵۴	۲۲/۹۸	۰/۰۰۰۳	
باقیمانده	۱۰۸/۱۷	۱۴	۷/۷۳			
عدم برازش	۹۹/۳۸	۱۲	۸/۲۸	۱/۸۹	۰/۳۹۸۵	بی معنا
خطای خالص	۸/۷۹	۲	۴/۳۹			
Cor. total	۲۸۴۱/۱۷	۲۸				
R ^۲	۰/۹۶۱۹					
Pred. R ²	۰/۷۹۷۶	Adj. R2	۰/۹۲۳۹			
دقت کافی	۱۹/۵۴۲					

بنابراین با توجه به شناسایی پارامترهای مهم و موثر بر درصد بازیابی روی مدل ریاضی

پیشنهادی شامل این پارامترهای مهم بر اساس مقادیر واقعی عبارت است از:

$$\begin{aligned}
 Y_{Zn} = & -63.18898 + 0.071246 \times X_1 - 46.82288 \times X_2 + 49.59667 \times X_3 \\
 & + 6.87238 \times X_4 + 1.43808 \times X_5 + 0.00995 \times X_1 \times X_4 + 0.88400 \times X_2 \times X_4 \\
 & + 0.74300 \times X_2 \times X_5 - 1.27100 \times X_3 \times X_4 - 0.36700 \times X_3 \times X_5 \\
 & - 0.08900 \times X_4 \times X_5 - 0.0003185 \times X_1^2 - 7.20959 \times X_2^2 - 0.10275 \times X_4^2
 \end{aligned}
 \tag{۴-۷}$$

شکل ۴-۱ نمودار حساسیت اثر پارامترهای اصلی را بر بازیابی فروشویی روی نشان می‌دهد که با استفاده از معادله (۴-۷) شبیه سازی شده است. شیب تند یا انحنای در یک پارامتر نشان می‌دهد که پاسخ نسبت به آن پارامتر حساس است. از آنجا که درک تفسیرها و نتایج، با استفاده از سطوح هم تراز که در آن دو فاکتور دو به دو در مقابل پاسخ خروجی رسم می‌شوند بهتر است، نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ بر اساس مدل رگرسیون پیشنهاد شده یعنی معادله (۴-۷) رسم شد.



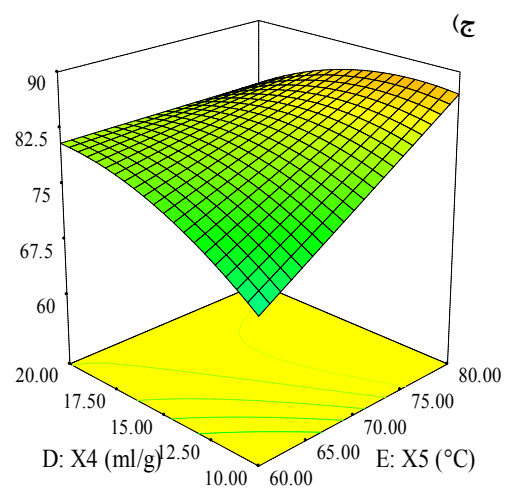
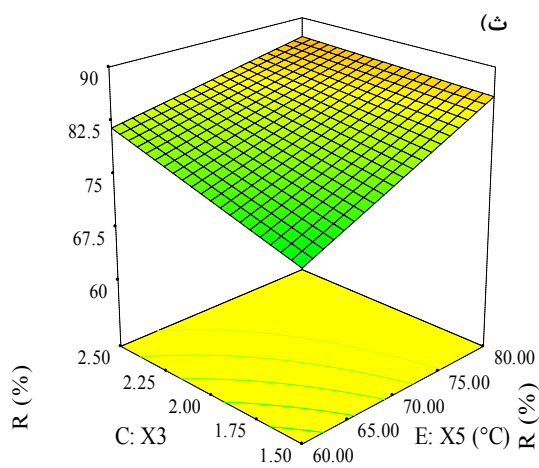
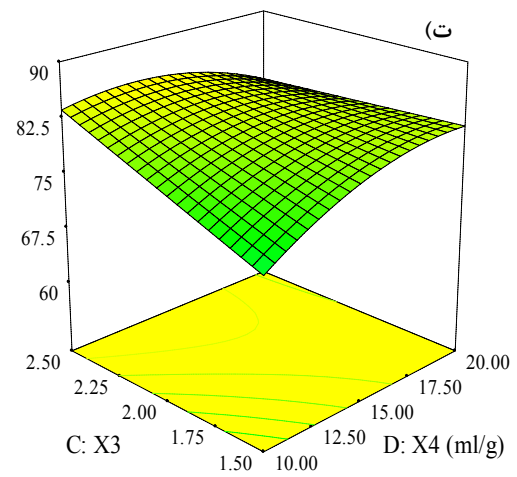
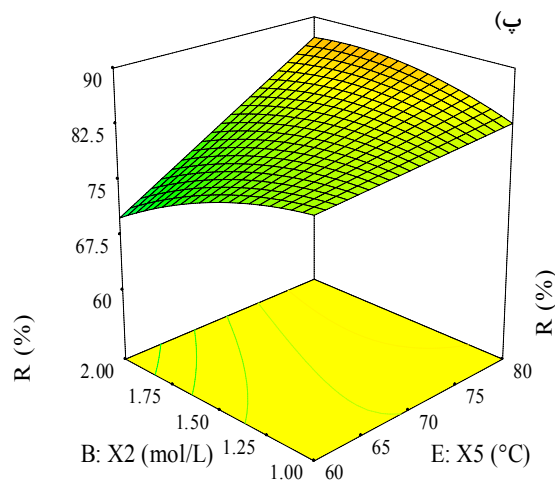
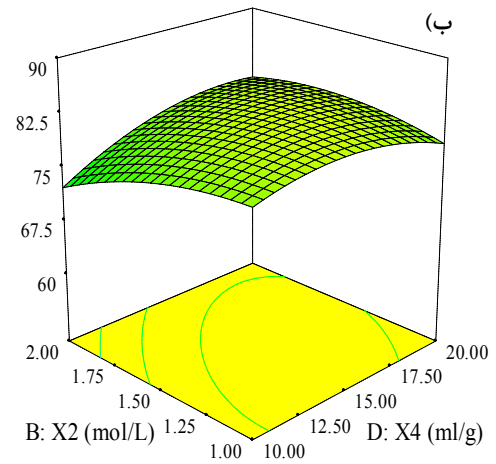
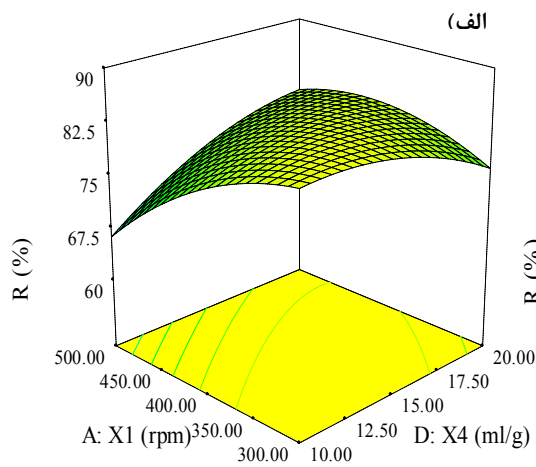
شکل ۴-۱. تاثیر پارامترهای اصلی بر بازیابی روی در فروشویی با اسیدسولفوریک

با توجه به شکل ۴-۲ و مقدار ضرایب رگرسیون (معادله (۴-۷))، مرتبه‌ی تاثیر عوامل مهم روی نرخ

$$\text{فروشویی روی عبارت است از: } X_5 > X_1^2 > X_4^2 > X_3 > X_2^2$$

شکل‌های ۴-۲ (الف - ج) نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی را برای ارتباط بین دو پارامتر

نشان می‌دهد زمانی که دو پارامتر دیگر در سطوح مرکز خود قرار دارد.



شکل ۴-۲. نمودارهای سطح پاسخ نشان دهنده تاثیر دو متغیر بر فروشویی اسید سولفوریک روی: (الف) سرعت همزدن و نسبت مایع به جامد؛ (ب) غلظت اسید و نسبت مایع به جامد؛ (پ) غلظت اسید و دما؛ (ت) نسبت اسید به سولفات فریک و نسبت مایع به جامد؛ (ج) نسبت مایع به جامد و دما؛ (ث) نسبت اسید به سولفات فریک و دما.

شکل‌های ۱-۴ و ۲-۴-ث نشان می‌دهند که انحلال روی به طور عمده با افزایش نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک و دمای واکنش افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان دریافت که دمای فروشویی، پارامتر بسیار موثری است و نقش مهمی در فرآیند انحلال روی دارد. این اثر ممکن است به دلیل مسدود شدن منافذ، انباشت ذرات جامد فروشویی یا جذب روی بر کانی‌های باطله رخ دهد.

همان‌طور که مشخص است در سطوح پایین نسبت مایع به جامد، افزایش دور همزنی و غلظت اسید منجر به کاهش بازیابی روی می‌شود (شکل ۲-۴-الف و ب). در حالی که در سطوح بالای نسبت مایع به جامد، افزایش دور همزنی و غلظت اسید منجر به افزایش کمی در بازیابی روی می‌شود. اثر نسبت مایع به جامد بر بازیابی فروشویی روی نشان می‌دهد که بازیابی روی با افزایش نسبت مایع به جامد تا مقدار معینی افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر، بازیابی روی کاهش می‌یابد. افزایش بازیابی روی می‌تواند به این علت باشد که افزایش نسبت مایع به جامد تنها نمی‌تواند دانسیته سوسپانسیون را کاهش دهد اما باعث کاهش ویسکوزیته کل سیستم می‌شود (Rao et al., 2015).

با توجه به جدول ۳-۴ و شکل ۲-۴، تاثیرات متقابل نسبت مایع به جامد و سرعت همزنی (شکل ۲-۴-الف) و دما (شکل ۲-۴-ج) دارای بیشترین اثر پس از دما بر بازیابی روی هستند. این نتایج نشان می‌دهد که واکنش شیمیایی سطح و فرآیندهای انتقال (نفوذ) می‌تواند بعنوان گام کنترل‌کننده در سیستم فروشویی مورد بررسی قرار گیرد.

شکل ۲-۴-پ نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین اسید (1 mol/L)، افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر انحلال کمپلکس سولفیدی - اکسیدی ندارد، در حالی که در غلظت‌های بالای اسید (2 mol/L) افزایش دما منجر به افزایش بازیابی روی شد. اثر نسبت اسید به Fe(III) در زمان نسبت مایع به جامد (شکل ۲-۴-ت) و دمای (شکل ۲-۴-ث) کم، نمود بیشتری داشته است. در کل می‌توان از مدل ارائه شده و نمودارهای سطح پاسخ به این نتیجه رسید که بازیابی فروشویی روی بیشتر به تاثیر متقابل بین پارامترها بستگی دارد.

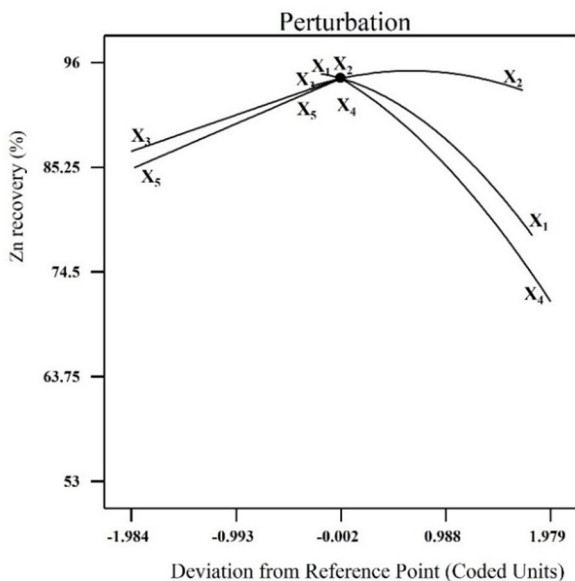
۲-۳-۲-۴- بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند

پس از مدلسازی و تعیین ارتباط بین پارامترها و درصد بازیابی روی، بهینه‌سازی پارامترها برای رسیدن به بازیابی حداکثر با استفاده از نرم افزار Design Expert 7 انجام شد. پارامترهای بهینه‌ی پیشنهاد شده با نرم افزار در شکل ۳-۴ قابل مشاهده است. تحت این شرایط بازیابی به $94/3\%$ رسید. شکل ۳-۴-الف سطوح بهینه پارامترها و شکل ۳-۴-ب رفتار پارامترها را نسبت به نقطه بهینه نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳-۴، تغییر پارامترها به سمت نقطه بهینه باعث کاهش بازیابی روی می‌شود که علت آن در ادامه بیان شد. با افزایش سرعت همزنی و رسیدن به نقطه 320 rpm بازیابی روی کاهش یافته است. علت آن ممکن است این باشد که هنگام افزایش سرعت همزنی تا 320 rpm این افزایش باعث کاهش مقاومت لایه مرزی برای انتقال جرم می‌گردد و در ادامه به واکنش‌دهنده‌های نفوذی اجازه می‌دهد تا از محلول به سطح کانی منتقل شده و نرخ فروشویی را افزایش دهد، اما زمانی که سرعت همزنی به بالای 320 rpm می‌رسد، این سرعت ممکن است حرکت نسبی بین ذرات کانی و محلول فروشویی را افزایش دهد و مانع انجام فرآیند فروشویی شود (Rao et al. 2015; Song et al. 2015). بعلاوه، طبق گزارش Larba و همکاران (۲۰۱۳) علت آن ممکن است به اثر مکانوشیمیایی همزن مغناطیسی مربوط شود.

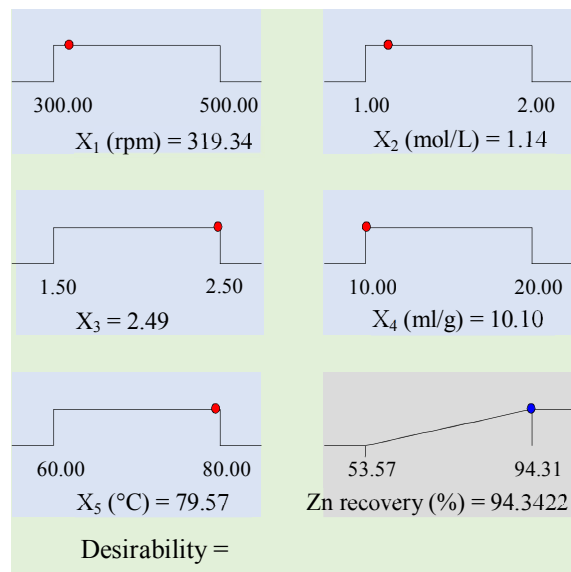
نرخ فروشویی با افزایش غلظت اسید تا یک سطح بیشینه (در اینجا $1/14\text{ mol/L}$) افزایش می‌یابد. این ممکن است به دلیل کاهش تعداد یون‌های هیدروژن در محیط باشد. در نتیجه، با افزایش غلظت اسید در محلول فروشویی و اشباع اسید در نزدیکی ذرات جامد، یک لایه فیلم سخت در اطراف ذرات تشکیل می‌شود.

افزایش نسبت L/S باعث افزایش درصد بازیابی فروشویی می‌شود اما در نسبت‌های بالاتر آن منجر به رقیق شدن محلول و مصرف زیاد واکنش‌دهنده‌ها می‌گردد. در نتیجه، بهینه‌سازی این پارامتر حائز اهمیت است. در این تحقیق، نسبت بهینه L/S حدود 10 ml/g بدست آمد.

بیشترین بازیابی فروشویی در دمای ۸۰ درجه حاصل شد زیرا با افزایش دما انرژی لازم برای برخورد های اتمی و مولکولی افزایش می یابد. در حالیکه دلایل ممکن برای کاهش اثر دما ممکن است در اثر تغییر مکانیسم واکنش شیمیایی به مکانیزم نفوذ (انتشار) در دماهای بیش از ۸۰ درجه سانتیگراد باشد.



(ب)



(الف)

شکل ۳-۴. (الف) شرایط بهینه پیشنهادی برای رسیدن به مقدار بیشینه بازیابی در فروشویی روی، (ب) رفتار پارامترها از نقطه بهینه.

لازم به ذکر است که تحت شرایط پیشنهادی یعنی سرعت همزنی ۳۱۹/۳۴ دور بر دقیقه،

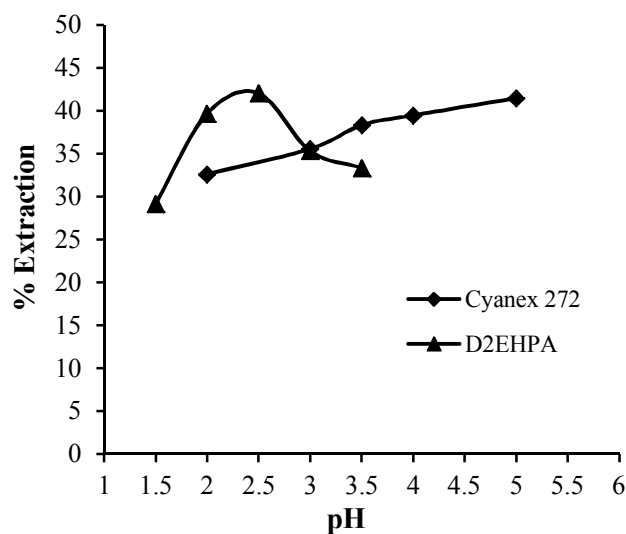
غلظت اسید ۱/۱۴ مولار، نسبت اسید به سولفات فریک ۲/۵، نسبت مایع به جامد ۱۰ و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد یک آزمایش با سه بار تکرار انجام شد، که میزان متوسط بازیابی بدست آمده برابر ۹۴/۰۶ درصد بود. بعد از تایید شرایط بهینه، در نهایت تحت شرایط انتخاب شده، ۱۰۰ تست فروشویی انجام شد و محلول های حاصل مخلوط و یک محلول مادر حاوی روی (۷/۳۹۴ گرم بر لیتر) برای بررسی روش استخراج با حلال بدست آمد.

۳-۴- بررسی پارامترهای استخراج با حلال‌های آلی

۱-۳-۴- تاثیر pH

حلال‌های آلی دپا و سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کروزین به عنوان استخراج کننده‌ی روی از کانه سولفیدی - اکسیدی روی در pHهای مختلف با غلظت ثابت استفاده شدند و برای هر حلال پس از تعیین درصد استخراج و ضریب توزیع، pH بهینه مشخص شد. لازم به ذکر است که محدوده‌ی pH و غلظت اولیه حلال‌ها طبق مطالعات انجام شده از کارهای سایر محققان در نظر گرفته شد.

از حلال آلی دپا با غلظت ۰/۰۵ مولار در pHهای ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳ و ۳/۵ و از سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۱۵ مول بر لیتر در pHهای ۲، ۳، ۳/۵، ۴ و ۵ استفاده شد. حجم‌های یکسان فاز آبی و آلی برابر ۱۰ میلی لیتر با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد برای ۲۵ دقیقه مخلوط شدند. سپس محلول به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته شد تا دو فاز از هم جدا شوند. پس از جداسازی فازها، فاز آبی تعیین مقدار روی موجود در آن به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد. غلظت روی در فاز آلی با استفاده از اختلاف غلظت آن در فاز آبی قبل و بعد از استخراج، با استفاده از موازنه جرم محاسبه شد. پس از محاسبه نسبت توزیع و درصد استخراج، نمودار درصد استخراج نسبت به pH رسم شد.



شکل ۴-۴. تاثیر pH بر درصد استخراج روی

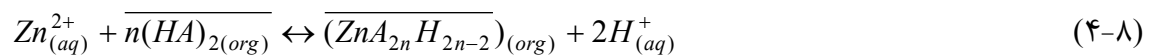
با توجه به شکل ۴-۴ که تاثیر pH بر درصد استخراج روی با حلال‌های آلی را نشان می‌دهد، درصد استخراج با افزایش pH از ۱/۵ تا ۲/۵ دارای روند صعودی است و در pH ۲/۵ به بیشینه مقدار خود رسیده است و از این نقطه به بعد تا pH ۳/۵ با کاهش درصد استخراج مواجه است. ازین‌رو، ۲/۵ بعنوان pH بهینه در ادامه‌ی کار مورد استفاده قرار گرفت. این مساله حائز اهمیت است که در حضور استخراج‌کننده‌های اسیدی مانند D2EHPA به دلیل آزاد شدن یون‌های هیدروژن در محلول طی واکنش (۴-۸)، مقدار استخراج با افزایش اسیدیته کاهش می‌یابد (طبق اصل لوشاتلیه)، بنابراین افزایش pH محلول باعث افزایش استخراج می‌گردد اما در pH‌های بالاتر به دلیل تشکیل فاز سوم پس از جداسازی دو فاز آلی و آبی از هم کاهش استخراج اتفاق می‌افتد (Daryabor et al., 2017; Bidari et al., 2013; Mellah et al., 2006).

شکل ۴-۴ همچنین تاثیر پارامتر pH را بر درصد استخراج روی با استفاده از حلال آلی سیانکس ۲۷۲ را نشان می‌دهد. این بررسی نشان داده که با افزایش pH از ۲ تا ۵ درصد استخراج روی از ۳۲ درصد تا حدود ۴۱ درصد افزایش داشته است. به طور کلی اگر رفتار دپا و سیانکس ۲۷۲ به عنوان حلال مقایسه شود، می‌توان اشاره کرد که سیانکس ۲۷۲ به pH بالاتری جهت استخراج یون-های فلز مشابه نیاز دارد زیرا مشتقات اسید فسفونیک نسبت به نوع فسفریک آن ضعیف‌تر هستند (Silva et al., 2005). در حلال‌های کاتیونی اسیدی مانند سیانکس ۲۷۲ کاهش غلظت پروتون (کاهش اسیدیته) باعث افزایش استخراج می‌شود به عبارتی دیگر افزایش pH باعث افزایش استخراج می‌گردد (Mansur et al., 2008).

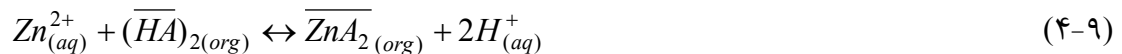
همچنین اثر pH بر استخراج روی را می‌توان به صورت نمودار لگاریتم ضریب توزیع در مقابل pH نمایش داد (شکل ۴-۵). همانطور که در شکل (۴-۵) مشاهده می‌شود، نمودار $\text{pH}-\log D$ برای دپا در pH ۱/۵ تا ۲/۵ و سیانکس ۲۷۲ در محدوده‌ی pH مورد مطالعه خطوط راست با یک شیب

مثبت را نشان می‌دهد. چنین رفتاری جزء ویژگی‌های استخراج‌کننده‌های اسیدی کاتیونی مانند دپا و سیانکس ۲۷۲ است (Baba and Adekola, 2011).

بطور کلی استخراج‌کننده‌های اسیدی کاتیونی (HA) مانند دپا یا سیانکس ۲۷۲ اغلب در فرم دایمر^۱ وجود دارند و واکنش آن‌ها با یون‌های فلزی مانند Zn^{+2} مطابق زیر است (Tait, 1993; Cole and Sole, 2003; Kursunoglu et al., 2017):



برای $n=1$ معادله (۴-۸) بصورت زیر بیان می‌شود:



ثابت تعادل (K) واکنش (۴-۸) نیز از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$K = \frac{[\overline{ZnA_{2n}H_{2n-2}}]_{(org)} [H^+]_{(aq)}^2}{[Zn^{+2}]_{(aq)} [(HA)_2]_{(org)}^n} \quad (4-10)$$

با فرض $n=1$ یعنی واکنش (۴-۹) و گرفتن لگاریتم از دو طرف معادله (۴-۱۰)، معادله فوق بصورت معادله (۴-۱۱) بیان می‌شود:

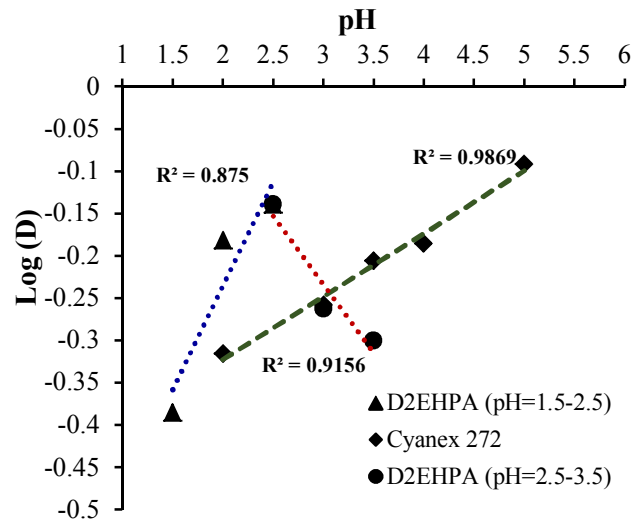
$$\log(K) = \log(D) - \log[(HA)_2]_{(org)} + 2 \log[H^+]_{(aq)} \quad (4-11)$$

$$.D = \frac{[\overline{ZnA_2}]_{(org)}}{[Zn^{+2}]_{(aq)}} \quad \text{که}$$

مقادیر لگاریتم K برای فلز روی به دو روش مختلف می‌تواند بدست آید (Baba and Adekola, 2011). در روش اول مقدار pH ثابت (pH برای دپا ۲/۵ و برای سیانکس ۳/۵) و میزان غلظت استخراج‌کننده تغییر داده می‌شود. در روش دوم میزان غلظت حلال ثابت (میزان غلظت برای

¹ Dimer

دپا ۰/۰۵ مول بر لیتر و برای سیانکس ۰/۰۱۵ مول بر لیتر) و میزان pH تغییر داده می‌شود. میزان متوسط لگاریتم K در دو حالت برای دپا و سیانکس ۲۷۲، بترتیب ۳/۲۱۴- و ۳/۸۶۷- بدست آمد.



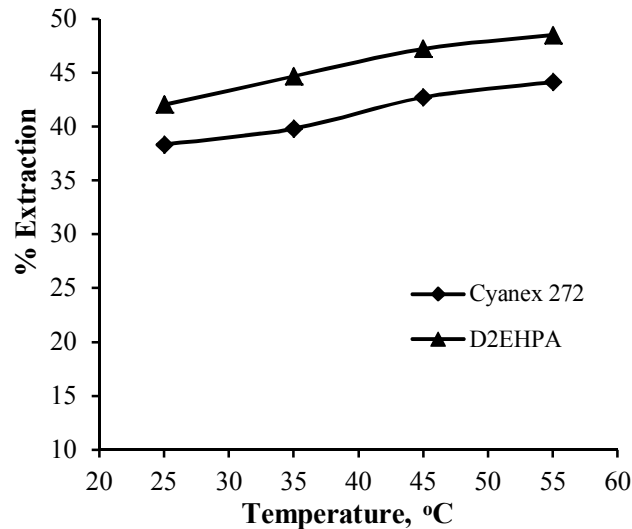
شکل ۴-۵. نمودار pH-log D برای دپا و سیانکس ۲۷۲ (شرایط: ۰/۰۵ مول بر لیتر دپا، ۰/۰۱۵ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نسبت فاز آلی به آبی ۱ و زمان تماس ۲۵ دقیقه)

۲-۳-۴- تاثیر دما

تاثیر دما بر فرآیند استخراج روی در pH بهینه ۲/۵ برای دپا و pH ۳/۵ برای سیانکس ۲۷۲ در دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۴-۶ آورده شده است. مشابه مرحله‌ی قبل حجم‌های مساوی از فاز آلی و آبی و برابر ۱۰ (ml) با دپا و سیانکس ۲۷۲ به ترتیب با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۰۱۵ مول بر لیتر برای ۲۵ دقیقه بر روی هات پلیت با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه مخلوط شدند و سپس برای جدایی دو فاز ۱۰ دقیقه فرصت داده شد و در انتها فاز آبی برای آنالیز جذب اتمی فرستاده شد.

شکل ۴-۶ نشان می‌دهد که دپا توانسته درصد استخراج را از ۴۲ درصد در دمای اتاق به ۴۸/۵ درصد در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و سیانکس ۲۷۲ از ۳۸/۳۳ درصد تا ۴۴/۱۴ درصد در دماهای مذکور افزایش دهد. در واقع، افزایش دما می‌تواند موجب افزایش برخورد بین مولکول‌های واکنش دهنده و میزان انتقال جرم شود، در نتیجه باعث افزایش واکنش شیمیایی می‌گردد (Jia et

al., 2016). از آنجاییکه میزان تغییرات درصد استخراج با تغییر دما کم بویژه برای دماهای بالا کم بوده است، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای ادامه کار برای هر دو استخراج کننده انتخاب شد.



شکل ۴-۶. تاثیر دما بر درصد استخراج روی

همچنین به منظور فهم بهتر فرآیند استخراج پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی (ΔH)، آنتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) با استفاده از معادله وانت هوف محاسبه شدند.

$$\frac{\Delta \log D}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (4-12)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4-13)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4-14)$$

که R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دما بر حسب کلوین است.

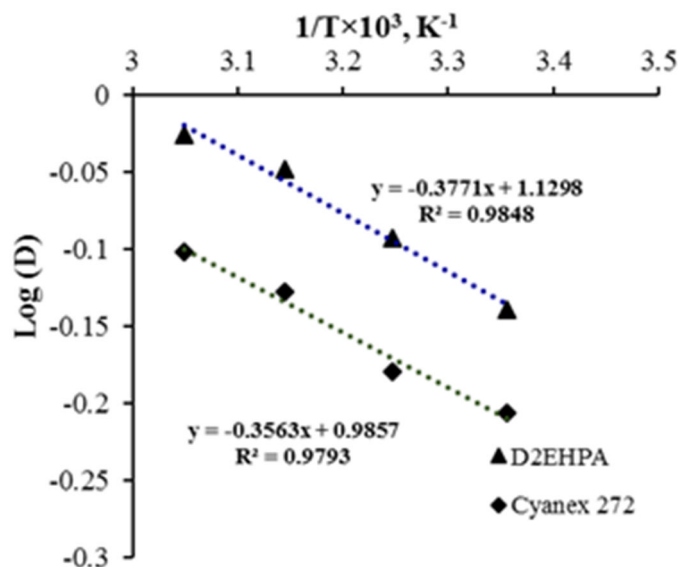
نمودار معادله (۴-۱۲) بصورت $\log(D)$ در مقابل $1/T$ رسم و از شیب خطوط راست نمودار که

برابر $\frac{-\Delta H}{2.303R}$ است، تغییرات آنتالپی محاسبه شد (شکل (۴-۷)). در نهایت با داشتن K ثابت تعادل

که در مرحله قبل محاسبه گردید و معادلات (۴-۱۳) و (۴-۱۴) تغییرات آنتروپی و انرژی آزاد گیبس

تعیین شدند که نتایج در جدول ۴-۴ آورده شده است. مقادیر مثبت تغییرات آنتالپی ($7/22$ کیلوژول

بر مول برای دپا و ۶/۸۲ کیلوژول بر مول برای سیانکس ۲۷۲) نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرآیند استخراج است یعنی با افزایش دما درصد استخراج هم افزایش می‌یابد. مقادیر منفی آنترپی هم نشان می‌دهد که فرآیند استخراج در سیستم مورد بررسی کمتر در طبیعت بحالت تصادفی است.



شکل ۴-۷. ارتباط بین نسبت توزیع (D) و دما (T) (شرایط: ۰/۰۵ مول بر لیتر دپا، ۰/۰۱۵ مول بر لیتر سیانکس ۲۷۲، pH ۲/۵ برای دپا و ۳/۵ برای سیانکس ۲۷۲، نسبت فاز آبی به آلی ۱ و زمان تماس ۲۵ دقیقه)

جدول ۴-۴. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای استخراج کننده‌های دپا و سیانکس ۲۷۲

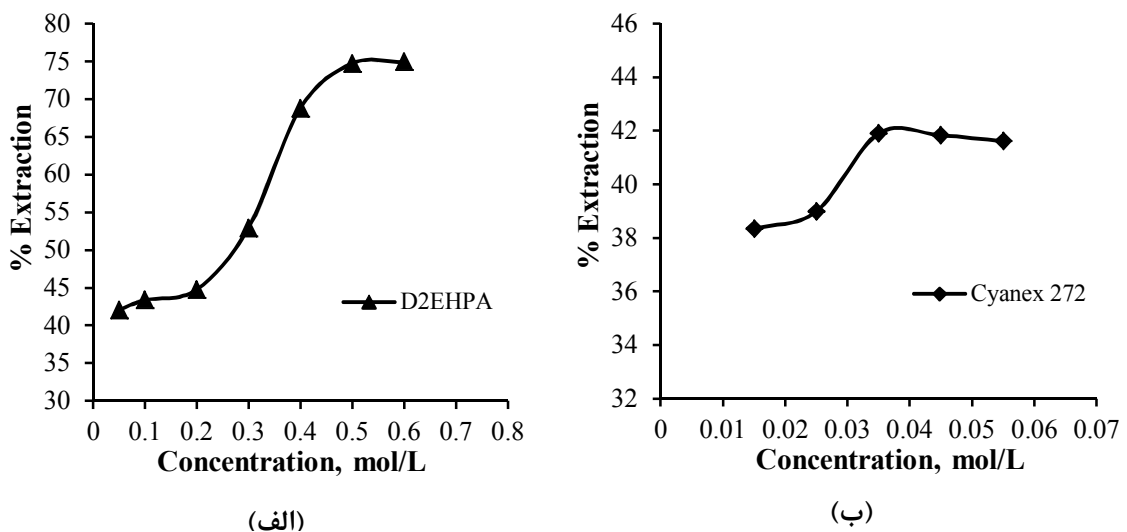
مقادیر محاسبه شده		پارامترهای ترمودینامیکی
سیانکس ۲۷۲	دپا	
+۶/۸۲	+۷/۲۲	تغییرات آنتالپی (kJ/mol)
+۲۲/۰۶	+۱۸/۳۴	تغییرات انرژی آزاد گیبس (kJ/mol)
-۵۱/۱۵	-۳۷/۳	تغییرات آنترپی (J/mol K)

۳-۳-۴- بررسی غلظت حلال آلی

به منظور بررسی اثر غلظت دپا و سیانکس ۲۷۲ آزمایش‌ها در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۵۰ دور در دقیقه و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ انجام شد. تاثیر دپا در محدوده ۰/۰۵-۰/۰۶ و در pH ۲/۵ و محدوده ۰/۰۵۵-۰/۰۱ برای سیانکس ۲۷۲ در pH ۳/۵ انجام شد. حجم‌های مساوی از فاز

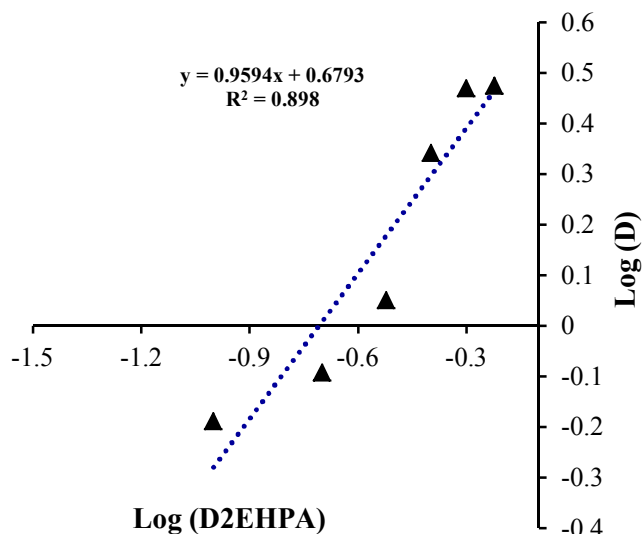
آلی و آبی (۱۰ ml) به مدت ۲۵ دقیقه با همزن مغناطیسی مخلوط شده و پس از استخراج، فاز آبی از فاز آلی جدا و فاز آبی آنالیز شد. نتایج در شکل (۴-۸) آمده است.

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل زیر، درصد استخراج با افزایش مقدار حلال افزایش می یابد. همچنین D2EHPA استخراج بیشتر و قابل توجهی را نسبت به Cyanex 272 ارائه داده است. شکل (الف) نشان می دهد که با دپا ۰/۵ مول بر لیتر حدود ۷۵ درصد Zn با شرایط ذکر شده استخراج می شود. در حالی که حداکثر کارایی استخراج روی در حدود ۴۱ درصد با سیانکس ۲۷۲ به دست می آید. این رفتار به دلیل مقادیر pH نسبتاً بالا برای استخراج روی با سیانکس ۲۷۲ است.



شکل ۴-۸. تاثیر غلظت دپا و سیانکس ۲۷۲ بر درصد استخراج روی

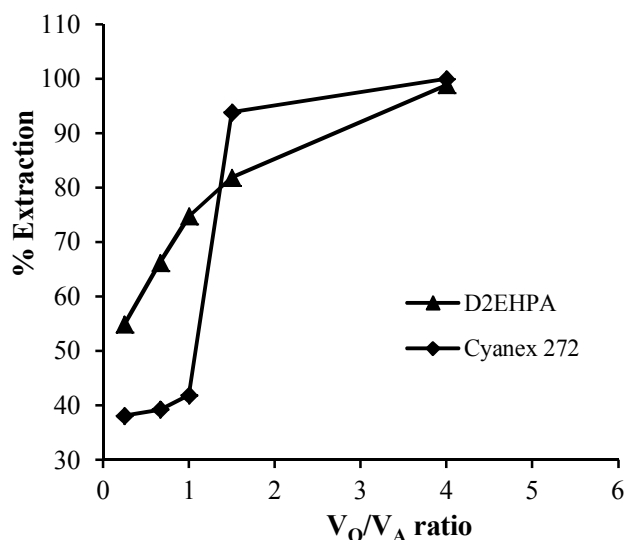
با توجه به نتایج بهتر دپا نسبت به سیانکس ۲۷۲، نمودار لگاریتم ضریب توزیع در مقابل لگاریتم غلظت دپا در فرم دیمر برای تعیین تعداد مول های شرکت کننده دپا رسم شد که نتایج در شکل ۴-۹ ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود، نمودار یک خط راست (۰/۸۹۸) با شیب ۰/۹۶ (۱ ~) را نشان می دهد. این نتیجه، مکانیزم استخراج پیشنهادی روی در واکنش (۴-۹) را تایید می کند و نشان دهنده آن است که یک مول دپا در فرم دیمر با یک مول یون فلزی روی در سیستم استخراج مورد بررسی واکنش می دهد.



شکل ۴-۹. نمودار لگاریتم D در مقابل لگاریتم غلظت در فرم دیمر دپا (شرایط: دمای ۲ درجه سانتی‌گراد، pH ۲/۵، نسبت فاز آبی به آلی ۱ و زمان تماس ۲۵ دقیقه).

۴-۳-۴- بررسی اثر نسبت فاز آلی به فاز آبی

تاثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی در محدوده ۱:۴ تا ۴:۱ در استخراج روی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور حلال آلی دپا با غلظت ۰/۵ مول بر لیتر در pH ۲/۵ و سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۳۵ مول بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با نسبت‌های طراحی شده فازهای آلی و آبی با همزن مغناطیسی با دور ۴۵۰ دور بر دقیقه مخلوط شدند. پس از جداسازی دو فاز از هم، فاز آبی برای آنالیز فرستاده و نتایج در شکل ۴-۱۰ گزارش شد. واضح است که درصد استخراج با افزایش نسبت V_O / V_A افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱۰. تاثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی (O/A) بر درصد استخراج روی

۴-۴- دیاگرام مک کیب-تیل

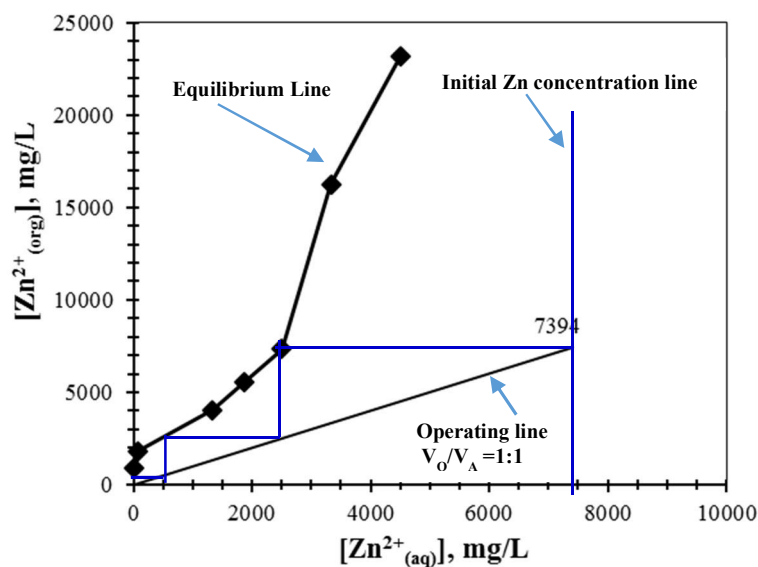
استخراج کامل یک ماده حل شده وقتی در یک مرحله امکان پذیر است که حجم بی نهایت بزرگی از حلال به کار گرفته شود. استخراج چند مرحله ای به همین دلیل استفاده می شود زیرا با استفاده از یک حجم محدود از ماده حلال بازیابی کامل میسر می شود. در یک سیستم استخراج با حلال، دیاگرام مک کیب-تیل (McCabe-Thiele) برای تخمین تعداد مراحل تئوریک استخراج برای به دست آوردن نتایج مورد نظر مورد استفاده قرار می گیرد. برای رسم این دیاگرام به خط بهره برداری و ایزوترم استخراج نیازمندیم. ایزوترم استخراج را می توان به دو روش رسم نمود:

- حجم معینی از یک فاز آبی حاوی یک مقدار مشخص از یون فلز با حجم معینی از یک فاز آلی مخلوط و بهم زده می شود تا دو فاز به حالت تعادل برسند، سپس غلظت یون های فلز در هر دو فاز تعیین می شود. این فرآیند، با حجم های متغیر از فاز آلی حداقل برای ۵ نوبت تکرار می شود.
- فرآیند مانند حالت قبل تکرار می شود اما نسبت فاز آلی به آبی ثابت نگهداشته شده و غلظت اولیه یون فلز در فاز آبی تغییر می کند.

خط بهره برداری بر اساس موازنه جرمی بنا شده است. بنابراین، غلظت ماده حل شده در فاز آبی در ورود به هر مرحله و غلظت آن در فاز آلی در خروج از هر مرحله مختصات نقاط روی خط بهره برداری اند. این خط مستقیم، خط عامل یا خط بهره برداری با فرمول زیر قابل محاسبه است (شفایی تنکابنی و عبداللهی، ۱۳۸۰):

$$y_1 = \frac{A}{O}(x_o - x_n) + y_{n+1} \quad (۱۵-۴)$$

از آنجا که دپا نتایج بهتری را نسبت به سیانکس ۲۷۲ در استخراج روی از محلول مورد مطالعه ارائه کرده است، دیاگرام مک کیب تیل با استفاده از این حلال رسم شده است. این نمودار با تماس حجم‌های مختلف فاز آبی و آلی از ۱:۴ تا ۴:۱ بدست آمده است. شکل ۴-۶ نشان می‌دهد که دو مرحله استخراج لازم است تا بیشتر روی موجود در خط بهره برداری با نسبت فاز آلی به آبی یک و غلظت دپا ۰/۵ مولار استخراج شود. بدین منظور یک آزمایش دو مرحله ای شبیه سازی با دپا ۰/۵ مولار، pH ۲/۵، نسبت حجم فاز آلی به آبی یک، دمای ۲۵ درجه، سرعت همزنی ۴۵۰ دور در دقیقه و در زمان ۲۵ دقیقه انجام شد و در این شرایط بازیابی حدود ۸۸ درصد حاصل شد.



شکل ۴-۱۱. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج روی از محلول فروشویی با دپا ۰/۵ مولار در pH ۲/۵، دمای 25 ± 2 درجه و زمان ۲۵ دقیقه

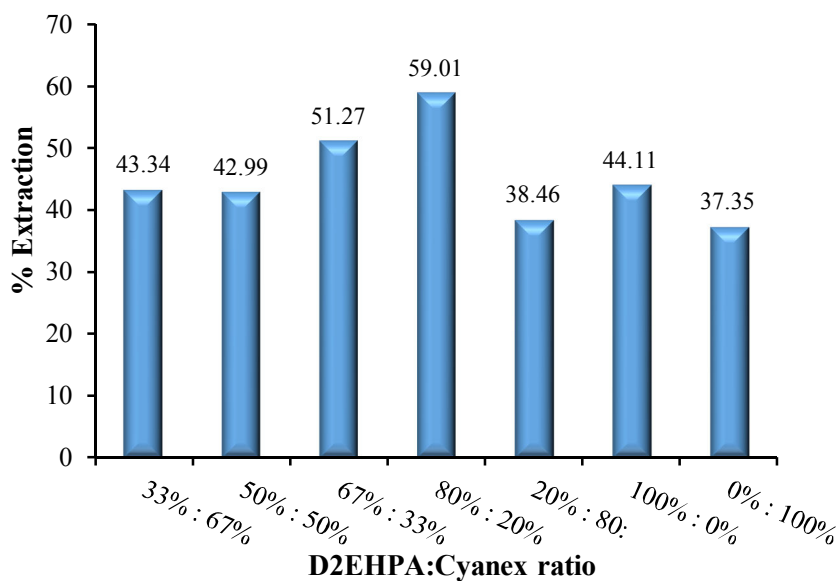
۴-۵- بررسی هم افزایی سیستم‌های دوگانه در استخراج روی

در قسمت پایانی این تحقیق حجم‌های مختلف از حلال‌های آلی (دپا، سیانکس ۲۷۲ و TBP) برای بررسی سیستم هم‌افزایی در دمای ۲۵ درجه، pH ۳، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱، سرعت همزنی ۴۵۰ دور در دقیقه و زمان تماس ۲۵ دقیقه با دپا ۰/۲ مولار، سیانکس ۲۷۲ با غلظت ۰/۰۲۵ مولار و TBP ۱ مولار با نسبت حجمی مختلف حلال‌ها انجام شد. به علت برابر بودن نسبت دو فاز آلی به آبی، مجموع حجم برداشت شده از دو فاز آلی با حجم فاز آبی برابر است. نتایج در شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳ نمایش داده شده است.

با توجه به شکل ۴-۱۲ نسبت دپا به سیانکس ۲۷۰، ۴:۱ بهترین کارایی جدایش را ارائه داده است. بنابراین ترکیب ۸۰ درصدی دپا و ۲۰ درصدی سیانکس ۲۷۲ مناسب‌ترین سیستم ترکیبی حلال‌ها برای استخراج روی است. هم‌چنین، جهت بررسی دقیق‌تر، ضریب هم‌افزایی (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{D_{mix}}{D_{D2EHPA} + D_{Cyanex272}} \quad (۴-۱۶)$$

جاییکه R بیشتر از یک باشد می‌توان نتیجه گرفت استفاده از سیستم هم‌افزایی باعث افزایش استخراج خواهد شد (Azizitorghabeh et al., 2016). با نسبت دپا:سیانکس ۲۷۲، ۴:۱ ضریب هم-افزایی ۱/۰۴ بدست آمد که تاثیر این سیستم را بر استخراج روی تایید می‌کند.

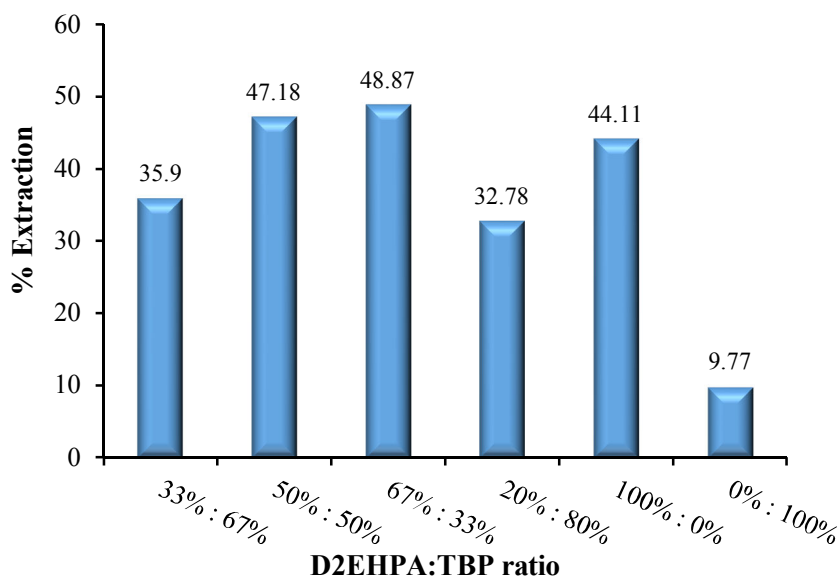


شکل ۴-۱۲. اثر هم‌افزایی دپا و سیانکس ۲۷۲ بر استخراج روی

شکل ۴-۱۳ نتایج حجم‌های مختلف سیستم دوگانه دپا و TBP را نشان می‌دهد. نتایج نشانگر

آن است که این سیستم تغییر مطلوبی بر استخراج نداشته است. تحت این شرایط استخراج روی با TBP مناسب نبوده و این حلال به تنهایی توانایی استخراج را ندارد. واضح است که در این سیستم

ترکیبی، دپا تاثیرگذارتر بوده و TBP بیشتر بعنوان تنظیم کننده عمل کرده است.



شکل ۴-۱۳. اثر هم‌افزایی دپا و TBP بر استخراج روی

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۱-۵- نمای کلی تحقیق

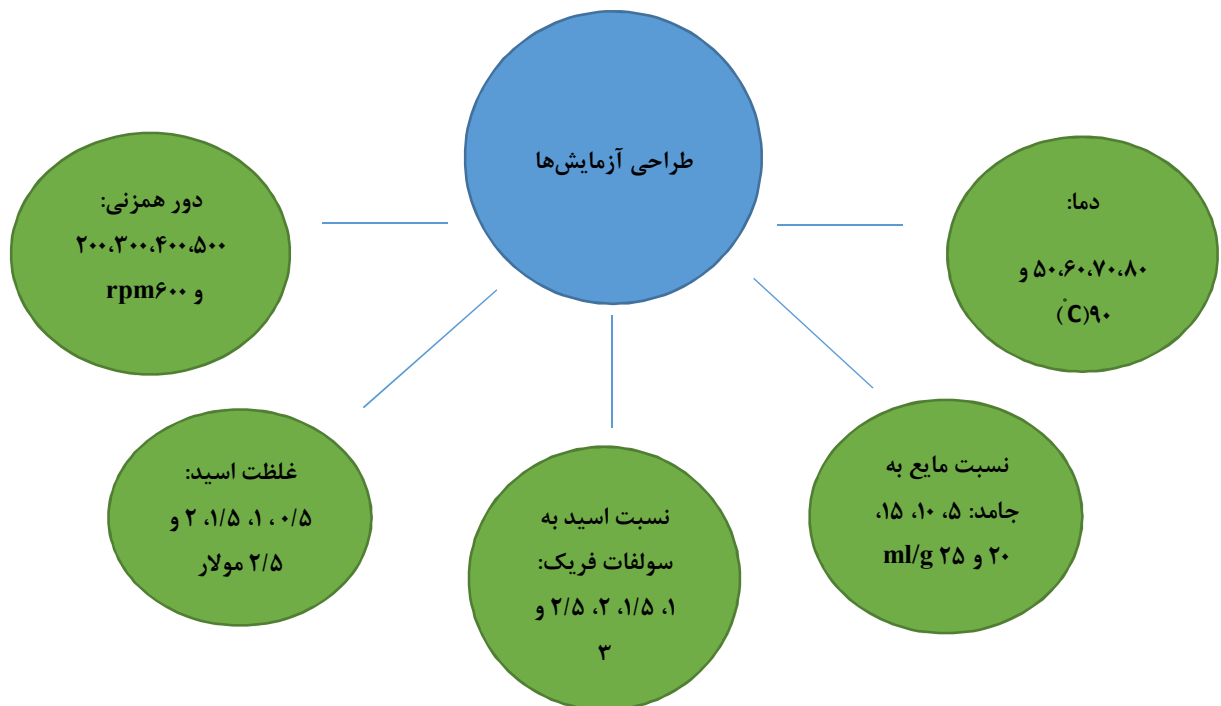
هدف اصلی این تحقیق، بررسی توانمندی روش‌های هیدرومتالورژی (فروشویی و استخراج با حلال) در بازیابی فلز روی از یک نمونه باطله اکسیدی-سولفیدی بود. به منظور دستیابی به این هدف، برنامه تحقیقاتی به سه دسته تقسیم شد:

i. شناخت خصوصیات نمونه و آماده‌سازی آن در آزمایشگاه

ii. فروشویی

iii. بازیابی نهایی فلز با روش استخراج با حلال

بر مبنای مطالعات و نتایج قسمت اول، فاز دوم عملیات به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فروشویی و رسیدن به بیشینه بازیابی طراحی شد. اسید سولفوریک به عنوان عامل فروشویی و سولفات فریک به عنوان عامل اکسیدی انتخاب شد. پارامترهای موثر بر فروشویی روی مانند دما، نسبت مایع به جامد، دور همزنی، غلظت اسید سولفوریک و نسبت سولفات فریک به اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. جزییات این مرحله در شکل ۱-۵ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۵. طراحی آزمایش‌ها

در مرحله سوم با استفاده از محلول بدست آمده از مرحله قبل که حاصل شرایط بهینه بوده است آزمایش‌های استخراج با حلال انجام شد.

۲-۵- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه‌سازی پارامترهای فروشویی

مدلسازی و بهینه‌سازی پارامترهای مهم موثر بر عملکرد فروشویی روی از کانه اکسیدی-سولفیدی کم عیار با استفاده از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی انجام شد. نتایج نشان داد:

(۱) ماکزیموم بازیابی روی در فروشویی با اسید سولفوریک و سولفات فریک تحت شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک ۱/۱۴ مول بر لیتر، سرعت همزنی ۳۲۰ دور بر دقیقه، نسبت اسید سولفوریک به سولفات فریک ۲/۴۹، نسبت مایع به جامد ۱۰/۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و دمای ۸۰ درجه حدود ۹۴/۳ درصد بدست می‌آید. قابل ذکر است که غلظت سولفات فریک ۰/۵ مول بر لیتر و زمان ۶۰ دقیقه در آزمایش‌های فروشویی ثابت در نظر گرفته شد.

(۲) مدلسازی فرآیند فروشویی روی به منظور ارتباط ریاضی بین پارامترها با نرخ فروشویی و تعیین اثر متقابل فاکتورها انجام شد و نهایتاً مدل رگرسیون پیشنهادی زیر ارائه شد:

$$Y_{Zn} = -63.18898 + 0.071246 \times X_1 - 46.82288 \times X_2 + 49.59667 \times X_3 + 6.87238 \times X_4 + 1.43808 \times X_5 + 0.00995 \times X_1 \times X_4 + 0.88400 \times X_2 \times X_4 + 0.74300 \times X_2 \times X_5 - 1.27100 \times X_3 \times X_4 - 0.36700 \times X_3 \times X_5 - 0.08900 \times X_4 \times X_5 - 0.0003185 \times X_1^2 - 7.20959 \times X_2^2 - 0.10275 \times X_4^2$$

(۳) نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ نشان داد که برهم کنش و تاثیر متقابل بین پارامترها بسیار حائز اهمیت بوده است.

۳-۵- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال آلی

استخراج با حلال آلی محلول سولفات‌های روی که از فروشویی نمونه اکسیدی-سولفیدی کم عیار روی بدست آمده است با استخراج کننده‌های آلی دپا و سیانکس ۲۷۲ رقیق شده در کرومیزین بررسی

شد. در این مرحله pH، دما، غلظت حلال و نسبت فاز آلی به فاز آبی مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر هر پارامتر بر درصد استخراج بدست آمد که نتایج در ادامه گزارش می‌شود.

۱. تاثیر pH بر درصد استخراج روی با حلال آلی دپا نشان داد که درصد استخراج با افزایش pH تا ۲/۵ افزایش می‌یابد و در pH ۲/۵ به بالاترین مقدار خود می‌رسد و با افزایش بیشتر کاهش می‌یابد. در حالیکه برای سیانکس ۲۷۲، فرآیند استخراج در pHهای بالاتر مناسب‌تر بود. هرچند pH ۳/۵ بعنوان pH مناسب برای بررسی پارامترهای موثر دیگر انتخاب شد. این رفتار به دلیل طبیعت این نوع استخراج کننده کاتیونی اسیدی است. چراکه در سیانکس ۲۷۲ مشتقات اسید فسفونیک نسبت به نوع فسفریک آن ضعیف‌تر هستند.

۲. مقادیر لگاریتم ثابت تعادل واکنش استخراج کننده‌های دپا و سیانکس ۲۷۲ با یون فلزی روی در pH ثابت و غلظت‌های مختلف و نیز در غلظت ثابت و pHهای متغیر بدست آمد. نتایج نشان داد میزان متوسط لگاریتم ثابت تعادل برای دپا و سیانکس ۲۷۲ به ترتیب ۳/۲۱۴- و ۳/۸۶۷- است.

۳. تاثیر دما بر فرآیند استخراج روی نشان داد که با افزایش دما میزان استخراج روی افزایش می‌یابد و این افزایش برای هر دو استخراج کننده در حدود ۰/۶٪ درصد است.

۴. پارامترهای ترمودینامیکی به منظور فهم بهتر فرآیند استخراج مورد بررسی قرار گرفتند. میزان تغییرات آنتالپی برای دپا و سیانکس ۲۷۲ به ترتیب مقادیر مثبت ۷/۲۲ و ۶/۸۶ کیلوژول بر مول بدست آمد که نشان دهنده‌ی گرماگیر بودن فرآیند استخراج است. میزان تغییرات انرژی آزاد گیبس مقادیر مثبت ۱۸/۳۴ و ۲۲/۰۶ برای دپا و سیانکس ۲۷۲ بدست آمد که نشان از غیر خودبخودی بودن فرآیند استخراج در سیستم مورد بررسی بود.

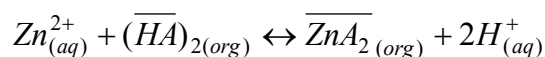
۵. درصد استخراج با افزایش مقدار حلال آلی افزایش یافت. میزان غلظت مطلوب برای دپا ۰/۵ مول بر لیتر و برای سیانکس ۲۷۲، ۰/۰۳۵ مول بر لیتر بدست آمد. میزان کارایی استخراج تحت این شرایط یعنی غلظت ۰/۵ مول بر لیتر برای دپا و ۰/۰۳۵ مول بر لیتر برای سیانکس، pH ۲/۵ برای

دپا و ۳/۵ برای سیانکس، دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) و نسبت فاز ۱، حدود ۷۵ درصد برای دپا و ۴۱ درصد برای سیانکس ۲۷۲ بدست آمد.

۶. تاثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی در محدوده ۱:۴ تا ۴:۱ در استخراج روی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۹۸/۸۷ درصد روی برای دپا و ۱۰۰ درصد برای سیانکس ۲۷۲ در نسبت فاز آلی به آبی ۴ به ۱ در مدت زمان واکنش ۲۵ دقیقه استخراج می‌گردد.

۷. با توجه به اینکه دپا عملکرد بهتری در استخراج روی داشته است برای رسم دیاگرام مک کیب تیل از داده‌های دپا استفاده شد و تعداد مراحل تئوریک لازم برای استخراج روی دو مرحله تخمین زده شد. که تحت این شرایط حدود ۸۸ درصد روی استخراج شد که با ۷۵ درصد بدست آمده در یک مرحله استخراج قابل مقایسه بود.

۸. از نمودار لگاریتم ضریب توزیع در مقابل لگاریتم غلظت دپا در فرم دیمر برای تعیین تعداد مول-های شرکت کننده دپا برای واکنش با یون فلز روی استفاده گردید. نتایج نشان داد که یک مول دپا در فرم دیمر برای استخراج یک مول یون فلزی روی مطابق با واکنش زیر در سیستم استخراج مورد بررسی نیاز است.



۹. از سیستم ترکیبی دپا + سیانکس ۲۷۲ و دپا + TBP برای تعیین تاثیر هم‌افزایی بر درصد استخراج روی استفاده شد. نتایج سیستم هم‌افزایی ترکیب (۰.۸۰) دپا + (۰.۲۰) سیانکس ۲۷۲ را تایید نمود. همچنین نتایج نشان داد که TBP بعنوان تنظیم کننده در ترکیب با دپا عمل می‌کند.

۵-۴- پیشنهادها

(۱) با توجه به عملکرد خوب سیستم فروشویی اسید سولفوریک-سولفات فریک و در پی آن استخراج روی از محلول سولفات بدست آمده با استفاده از استخراج کننده دپا و نیز سیستم

ترکیبی دپا-سیانکس ۲۷۲، این فرآیند برای نمونه‌های اکسیدی-سولفیدی کم عیار و باطله-های مشابه پیشنهاد می‌گردد.

(۲) با توجه به مطالعات مروری و نتایج آزمایشگاهی ارائه شده، سیستم هم‌افزایی می‌تواند تاثیر مطلوبی بر استخراج روی داشته باشد، در این مطالعه سیستم ترکیبی سیانکس ۲۷۲ و TBP با دپا با تغییر تنها نسبت حلال مورد بررسی شد. پیشنهاد می‌شود که سیستم هم‌افزایی (سینرجیسم) حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق به طور جزئی‌تر مورد بررسی قرار گیرند. عبارتی پیشنهاد می‌شود پارامترهای تاثیرگذاری مانند pH، دما، غلظت حلال‌ها و سرعت همزدن در سطوح مختلف بررسی شوند یا تاثیر این پارامترها با روش طراحی آزمایش بهینه گردد.

(۳) پیشنهاد می‌شود که قدرت استخراجی ترکیب‌های آلی دیگر مانند هیدروکسی کوبولین، سیانکس ۳۰۱ به تنهایی و همچنین در سیستم هم‌افزایی (سینرجیسم) با حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق مورد بررسی قرار گیرند.

(۴) آهن مهم‌ترین ناخالصی همراه روی است و به شدت روی استخراج روی تاثیر می‌گذارد و حتی ممکن است که قبل از روی استخراج گردد. در این تحقیق میزان آهن قبل از فرآیند استخراج با حلال با اضافه کردن NaOH و تنظیم pH و دما با توجه به تحقیقات پیشین تا حدودی حذف شد. از این رو پیشنهاد می‌شود که فرآیند جدایش آهن و روی در طی فرآیند استخراج با حلال‌های آلی مورد مطالعه (دپا، سیانکس و TBP) بررسی گردد.

(۵) در این پروژه از کروزمین بعنوان رقیق کننده استفاده شده است. از آنجاییکه نوع رقیق کننده می‌تواند تاثیر بسزایی بر قدرت استخراجی استخراج کننده داشته باشد، پیشنهاد می‌شود که انواع دیگری از رقیق کننده‌ها مانند بنزن نیز مورد بررسی قرار گیرد.

منابع

درویشی د، کشاورز علمداری ا، صدرنژاد خ، مصحفی شبستری ز، اکبری م. و سلیمی م.، (۱۳۸۰) "استخراج همزمان روی - کادمیوم از محلول لیچینگ روی توسط اسید سولفوریک"، پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسیین متالورژی ایران، دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت دانشگاه صنعتی.

حاجتی ع، سمیعی ع، سراجیان س. و خدادادی ا، (۱۳۸۳) "تعیین درجه آزادی کانی‌های اکسیده روی در معدن روی و آهن گوشفیل ایران"، کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس.

بلورفروش م، اولیازاده م. و غریبی خ، (۱۳۸۶) "بررسی عوامل موثر بر استخراج حلالی (SX) روی از محلول حاوی یون‌های آهن و منگنز با استفاده از D2EHPA"، نشریه علمی پژوهشی مهندسی معدن

خیر آبادی ا، نوع پرست م، اصلانی س. و قربانی ع، (۱۳۸۸) "تاثیر شرایط مختلف فلوتاسیون بر بازیابی کانه‌های اکسیده سرب و روی معدن گوشفیل"، نشریه دانشکده فنی، شماره ۳، دوره ۴۳، صفحه ۲۴۹-۲۵۷.

سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور پایگاه ملی داده های علوم زمین کشور، (۸۳-۸۲) "شرح مختصر کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی"

سیدقاسمی س.م، (۱۳۹۵)، پایان نامه ارشد: "استحصال روی از کانه‌های کم‌عیار اکسید روی معدن باما (گوشفیل) اصفهان با استفاده از روش‌های فروشویی اسیدی و بازی"، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

عبداللهی م، شفایی س.ض، (۱۳۸۰) "هیدرومتالورژی" جلد دوم، چاپ دوم، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود.
Aydogana S., Arasa A. and Canbazoglu M. (2005) "Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching" **Chemical Engineering Journal**, 114, pp 67-72.

Aydogan S. (2006) "Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium" **Chemical Engineering Journal**, 123, pp 65-70.

Ahmed E. and Owais A. (2016) "Optimization of packed bed electrolysis of zinc anode casing of spent dry cell batteries" **Hydrometallurgy**, 163, pp 176-191.

Ahmadipour M., Rashchi F., Ghafarizadeh B. and Mostoufi N. (2011) "Synergistic Effect of D2EHPA and Cyanex 272 on Separation of Zinc and Manganese by Solvent Extraction" **Separation Science and Technology**, 46, pp 2305-2312.

Ali A.M.I., Ahmad I.M. and Daoud J.A. (2006) "CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using a mixer-settler unit" **Separation and Purification Technology**, 47, pp 135-140.

Azizitorghabe A., Rashchi F. and Babakhani A. (2016) "Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP" **Separation and Purification Technology**, 171, pp 197-205.

Baba A.A and Adekola F.A. (2011) "Beneficiation of a Nigerian sphalerite mineral: Solvent extraction of zinc by Cyanex®272 in hydrochloric acid" **Hydrometallurgy**, 109, pp 187-193.

Bidari E., Irannejad M. and Gharabaghi M. (2013) "Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution" **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **1**, pp 1269-1274.

Chatterjee S., Kumara A., Basub S. and Dutta S. (2012) "Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent" **Chemical Engineering Journal**, **181**, pp 289-299.

Cole P.M. and Sole K.C. (2003) "Zinc solvent extraction in the process Industries" **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, **24**, pp 91-137.

Daryabor M., Ahmadi A. and Zilouei H. (2017) "Solvent extraction of cadmium and zinc from sulphate solutions: comparison of mechanical agitation and ultrasonic irradiation" **Ultrasonics Sonochemistry**, **34**, pp 931-937.

Devi N.B., Nathsarma K.C. and Chakravorty V. (1997) "Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272" **Hydrometallurgy**, **45**, pp 169-179.

Ejtemaei M., Gharabaghi M. and Irannejad M. (2014) "A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method" **Advances in Colloid and Interface Science**, **206**, pp 68-78.

Golshani T., Jorjani E., Chelgani S. Ch., Shafaei S.Z. and Nafechi Y. H. (2013) "Modeling and process optimization for microbial desulfurization of coal by using a two-level full factorial design" **International Journal of Mining Science and Technology**, **23**, pp 261-265.

Haghshenas Fatmehsari D., Darvishi D., Etemadi S., Eivazi Hollagh A.R., Keshavarz Alamdari E. and Salardini A.A. (2009) "Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach" **Hydrometallurgy**, **98**, pp 143-147.

Hosseini T., Mostofi N., Daneshpayeh M. and Rashchi F. (2011) "Modeling and optimization of synergistic effect of Cyanex 302 and D2EHPA on separation of zinc and manganese" **Hydrometallurgy**, **105**, pp 277-283.

Hung Ha V., Lee J., Hai Huynh T., Jeong J. and Pandey B.D. (2014) "Optimizing the thiosulphate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone" **Hydrometallurgy**, **149**, pp 118-126.

Jia N., Wang H.G., Zhang M. and Guo M. (2016) "Selective and efficient extraction of zinc from mixed sulfide-oxide zinc and lead ore" **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, **37**, pp 418-426.

Jia Q., Li D. and Niu Ch. (2002) "Synergistic extraction of Zinc(II) by mixtures of primary AMINE N1923 and Cyanex272" **Solvent Extraction and Ion Exchange**, **20**, pp 751-764.

Lu D., Jin Z., Shi L., Tu G., Xie F. and Asselin E. (2014) "A novel separation process for detoxifying cadmium-containing residues from zinc purification plants" **Minerals Engineering**, **64**, pp 1-6.

Larba R., Boukerche I., Alane N., Habbache N., Djerad S. and Tifouti L. (2013) "Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution" **Hydrometallurgy**, **134-135**, pp 117-123.

Lum K.H., Stevens G.W. and Kentish S.E. (2014) "Development of a process for the recovery of zinc sulphate from hot-dip galvanizing spent pickling liquor via two solvent extraction steps" **Hydrometallurgy**, **142**, pp 108-115.

Kumar V., Sahu S.K. and Pandey B.D. (2010) "Prospects for solvent extraction processes in the Indian context for the recovery of base metals. A review" **Hydrometallurgy**, **103**, pp 45-53.

Kongolo K., Mwema M.D., Banza A.N. and Gock E. (2003) "Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction" **Minerals Engineering**, **16**, pp 1371-1374.

Keng X., Jiankang W., Yixin H. and Renman R. (2008) "Selective separation of Cu(II), Zn(II), and Cd(II) by solvent extraction" **RARE METALS**, **27**, pp 228.

Kim E., Kim M., Lee J., Jeong J., and Pandey B.D. (2010) "Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution" **Hydrometallurgy**, **100**, pp 95-102.

Kursunoglu S., Ichlas Z.T. and Kaya M. (2017) "Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study" **Hydrometallurgy**, **169**, pp 135-141.

Mansur M.B., Rocha S.D.F., Magalhães F.S. and Benedetto J.S. (2008) "Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction" **Hazardous Materials**, **150**, pp 669-678.

Mishra R.K., Routi P.C., Sarangi K. and Nathsarma K.C. (2016) "Solvent extraction of zinc, manganese, cobalt and nickel from nickel laterite bacterial leach liquor using sodium salts of TOPS-99 and Cyanex 272" **Transactions Nonferrous Metals Society China**, **26**, pp 301-309.

Moradi S. and Monhemius A.J. (2011) "Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores: Problems and solutions" **Minerals Engineering**, **24**, pp 1062-1076.

Mellah A and Benachour D. (2006) "The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent" **Chemical Engineering and Processing**, **45**, pp 684-690.

Nathsartha K.C. and Devi N. (2006) "Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272" **Hydrometallurgy**, **84**, pp 149-154.

Niroomanesh M., Ehsani M.R., Ghadiri M., Arabi Shamsabadi A. and Laki S. (2016) "Solvent Extraction of Mn(II) by Mixture of MEHPA and DEHPA (MDEHPA) from Sulfate Solution" **Transactions of the Indian Institute of Metals**, **69**, pp 1563-1569.

Park Y.J. and Fray D.J. (2009) "Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards" **Journal of Hazardous Materials**, **164**, pp 1152-1158.

Prakash Maran j., Vigna Nivetha C., Priya C., Al-Dhabi N.A., Ponnurugan K. and Manoj j. (2016) "Modeling of polysaccharide extraction from gossypium arboreum L seed using central composite rotatable design" **International Journal of Biological Macromolecules**, **86**, pp 857-864.

Pospiech B. and Changes A. (2014) "Highly selective solvent extraction of Zn(II) and Cu(II) from acidic aqueous chloride solutions with mixture of Cyanex 272 and Aliquat 336" **Separation Science and Technology**, **50**, pp 1302-1309.

Pereira D.D., Rocha S.D.F. and Mansur M.B. (2007) "Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)" **Separation and Purification Technology**, **53**, pp 89-96.

Qin W.Q., Li W.Z., Lan Z.Y. and Qiu G.Z. (2007) "Simulated small-scale pilot heap leaching of low-grade oxide zinc ore with integrated selective extraction of zinc" **Minerals Engineering**, **20**, pp 694-700.

Rao S., Yang T., Zhang D., Liu W., Chen L., Hao Z., Xiao Q. and Wen J. (2015) "Leaching of low grade zinc oxide ores in $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ solutions with nitrilotriacetic as complexing agents" **Hydrometallurgy**, **158**, pp 101-106.

Santos F.M.F., Peina P.S., Porcaro A., Oliviera V.A., Silva C.A. and Leão V.A. (2010) "The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide" **Hydrometallurgy**, **102**, pp 43-49.

Santos S.M.C., Machado R.M., Correia J.N., Reis M.T.A., Ismael M.R.C. and Carvalho J.M.R. (2010) "Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate" **Minerals Engineering**, **23**, pp 606-615.

Sethurajan M., Huguenot D., Jain R., Lens P.N.L., Horn H.A., Figueiredo L.H.A. and Hullebusch E.D. (2016) "Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues" **Journal of Hazardous Materials**, **324**, pp 17-82.

Song K., Yuan J., Shen P., Yan Sh., Li F. and Liu D. (2015) "Leaching performance of low grade zinc oxide ore in the system of $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ " **4th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering**, pp 398-403.

Silva J.E., Paiva A.P., Soares D., Labrincha A. and Castro F. (2005) "Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge" **Journal of Hazardous Materials**, **B120**, pp 113-118.

Tait B.K. (1993) "Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272" **Hydrometallurgy**, **32**, pp 365-372.

Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y. and Deveci H. (2012) "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling" **Minerals Engineering**, **25**, pp 28-37.

Vahidi E., Rashchi F and Moradkhani D. (2009) "Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA" **Minerals Engineering**, **22**, pp 204-206.

Wilson A. M., Bailey P. J., Tasker P. A., Turkington J. R., Grant R. A. and Love, J. B. (2014) "Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy" **Chemical Society Reviews**, **43(1)**, pp 123-134.

Wang X., Srinivasakannan C., Xin-hui D., Jin-hui P., Da-jin Y. and Shao-hua J. (2013) "Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound" **Separation and Purification Technology**, **115**, pp 66-72.

Yazici E.Y. and Deveci H. (2014) "Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards" **International Journal of Mineral Processing**, **133**, pp 39-45.

Yavari S., Malakahmad A., Sapari N.B. and Yavari S. (2017) "Sorption Properties Optimization of Agricultural Wastes-Derived Biochars using Response Surface Methodology" **Process Safety and Environment Protection**, **109**, pp 509-519.

Yi S., Su Y., Qi B., Su Z. and Wan Y. (2010) "Application of response surface methodology and central composite rotatable design in optimizing the preparation conditions of vinyltriethoxsilane modified silicate/polydimethylsiloxane hybrid pervaporation of membranes" **Separation and Purification Technology**, **71**, pp 252-262.

Abstract

In this research, solvent extraction process of zinc from sulphate solution obtained from the leaching of low grade sulphide-oxide samples was investigated using D2EHPA and Cyanex 272 diluted in kerosene in a batch reactor. The leaching liquor (aqueous phase) was achieved from ferric sulfate and sulfuric acid sulfate media. Response surface modeling (RSM) was employed to optimize the important parameters including stirring speed, sulphuric acid concentration, acid to ferric sulphate ratio, liquid to solid ratio and temperature. The optimum conditions were found to be a stirring speed of about 320 rpm, 1.14 mol/L sulphuric acid concentration, 2.5 acid/ferric sulphate ratio, 10 ml/g liquid/solid ratio and 80 °C temperature. Under these conditions, the highest recovery of zinc was achieved of approximately 94.3%. In solvent extraction experiments, various parameters such as pH, temperature, organic solvent concentration, organic phase to aqueous phase and time were investigated. According to the results, D2EHPA exhibited the higher extraction efficiencies than Cyanex 272 at the organic/aqueous ratio of 1:1. The optimum concentration and pH for D2EHPA and Cyanex 272 were distinguished to be 0.5 mol/L and 2.5, and 0.035 mol/L and 3.5, respectively. Under these conditions, extraction efficiency was found to be ~75% for D2EHPA against 41% for Cyanex 272. The plot of log D versus log [D2EHPA] was applied to determine the number of moles of D2EHPA participating in the extraction system. The plot confirmed the presence of 1 mole D2EHPA in dimeric form for 1 mole Zn in the extraction system. Thermodynamic data showed that the zinc extraction process is endothermic. The McCabe–Thiele diagram was also used to estimate the theoretical stages number of extraction, which the results showed that two stages are required to achieve the maximum extraction of zinc in an organic to aqueous phase ratio of 1. At the end of this research, a number of experiments were carried out to investigate the effect of the synergism system of Cyanex 272 and TBP with D2EHPA at the slightly lower concentration value of D2EHPA (0.2 mol/L). It was found that the mixture of 80% D2EHPA and 20% Cyanex 272 exhibited the best synergistic effect for Zn-extraction with a synergistic coefficient of 1.04.

Keywords: Sulphide–oxide lead and zinc ore; Response surface methodology; Leaching; Solvent extraction; Synergism system; D2EHPA; Cyanex 272.



Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

M.Sc. Thesis in Mineral Processing

**Zinc extraction from leaching solutions of low grade ore of Iran Kouh
area using solvent extraction**

By: Tahere Asadi

Supervisor:

Dr. A. Azizi

Advisor:

Dr. M. Jahani

September 2017