

بررسی لیچینگ اکسیدی اسفالریت توسط پیرولوژیت در محیط های کلریدی و سولفات

محمود تیرغم^۱، حسین کامران حقیقی^{۱*}، و مهدی ایران نژاد^۱

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: حسین کامران حقیقی (h.kamram.h@aut.ac.ir)

چکیده:

مهم ترین منبع برای استحصال فلز روی را کانی های سولفیدی از جمله اسفالریت تشکیل می دهد که چالش اصلی در این زمینه عدم انحلال مناسب روی در اسیدهای معدنی به دلیل وجود لایه غیر فعال گوگردی در سطح آن است. تحقیقات وسیعی در جهت انحلال اسفالریت در محیط اسیدی به کمک اکسنده های مختلف نظیر اکسیژن انجام شده است که در اکثر این تحقیقات، معایبی نظیر هزینه بالای تولید اکسنده، هزینه سرمایه گذاری بالا، استهلاک زیاد تجهیزات و مخاطرات زیست محیطی مشاهده می شود. از این رو در این تحقیق، انحلال اسیدی کنسانتره اسفالریت که حاوی ۴۱/۲۴ درصد روی، ۲۶/۲۴ درصد گوگرد و ۶/۶ درصد آهن است، توسط پیرولوژیت در محیط های سولفاتی و کلریدی، مورد بررسی قرار گرفت. پیرولوژیت به دلیل ارزان و قابل دسترس بودن از جمله اکسنده هایی است که قابلیت استفاده صنعتی خوبی دارد. پارامترهای مورد بررسی شامل غلظت پیرولوژیت، غلظت اسید، دما و نسبت جامد به مایع است که مورد بررسی قرار گرفته اند. طبق نتایج، درصد بازیابی روی با افزایش دما از ۲۵ به ۸۵ درجه سلسیوس، به ۸۵ درصد می رسد. با کاهش نسبت جامد به مایع از ۱۵۰ به ۵۰ گرم بر لیتر، بازیابی روی به ۹۹/۷۸ درصد می رسد. همچنین، محیط انحلال سولفاتی نسبت به کلریدی دارای بازیابی بیش تری است، به طوری که در محیط انحلال کلریدی، بازیابی روی در شرایط یکسان ۲۲ درصد کاهش یافته است. در این بررسی، بازیابی روی در حالت بهینه و در مدت زمان ۵ ساعت، ۹۹/۸۷ درصد حاصل شده است.

کلمات کلیدی:

لیچینگ اتمسفری، اسفالریت، پیرولوژیت، اکسیدی، کلراید، سولفات

فلز روی دارای کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف است و این امر باعث شده به یکی از فلزات پرمصرف در جهان تبدیل شود. این فلز پس از آهن، آلومینیوم و مس، در رتبه چهارم فلزات پرکاربرد دنیا قرار دارد. یکی از مهم‌ترین منابع تأمین فلز روی از کانی اسفالریت می‌باشد که طبق گزارش‌ها، حدود ۷۰ درصد فلز روی در جهان از این کانی تأمین می‌شود [۱-۳]. کانی‌های سولفیدی روی به دلیل وجود لایه رویین (Passive Layer) در اسیدهای متداول انحلال‌ناپذیری دارد [۱، ۴، ۵].

روش‌های موجود تولید روی از اسفالریت را می‌توان به‌طور کلی به پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و تلفیقی از آن‌ها تقسیم‌بندی کرد. فرآیندهای پیرومتالورژی شامل پخت کنسانتره اسفالریت در داخل کوره بوده که باعث گوگردزدایی آن شده و در مرحله بعدی بوسیله کک و مونواکسید کربن، روی احیا شده و تبخیر می‌شود. در ادامه مواد بدست آمده وارد محفظه‌هایی که در آن‌ها عمل میعان صورت می‌گیرد شده و در طی مرحله تصفیه و سپس ریخته‌گری، شمش روی با گرید ۹۹/۹۹۵ درصد حاصل می‌گردد. مسائلی نظیر مصرف انرژی بالا و مخاطرات محیط‌زیستی باعث شده است که استفاده از این فرآیند باگذشت زمان محدود شده و به توسعه فرآیندهایی با کارایی بالاتر سوق یابد [۱-۴].

روش دیگر که یک فرآیند متداول جهت استحصال فلز روی از منابع سولفیدی آن تا سال ۲۰۰۸ است، فرآیند RLE بوده که تلفیقی از فرآیندهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی محسوب می‌شود. در این فرآیند، ابتدا کنسانتره اسفالریت در دمای ۹۵۰ الی ۱۰۰۰ درجه سلسیوس تشویه شده و روی موجود در آن با خروج گاز دی‌اکسید گوگرد (SO_2)، تشکیل اکسید روی را می‌دهد. محصول حاصل وارد مرحله لیچینگ در اسید سولفوریک شده و سپس فیلتریت حاصله در مرحله الکترووینینگ و سپس ریخته‌گری، تبدیل به شمش روی می‌گردد. تصاعد گاز SO_2 در این روش باعث شده است که یک کارخانه تولید اسید در کنار کارخانه تولید فلز مورد نیاز باشد. البته لازم به ذکر است که در کلیه روش‌های پیرومتالورژی به دلیل تصاعد گاز SO_2 ، کارخانه تولید اسید به منظور کاهش مخاطرات زیست‌محیطی از ملزومات فرآیند به شمار رود. بنابراین این گونه روش‌ها، به دلیل مصرف انرژی بالا، هزینه سرمایه‌ای و عملیاتی بالا و چالش‌های محیط‌زیستی ناشی از تصاعد گاز SO_2 ، با محدودیت‌هایی روبه‌رو است [۱، ۲]. در روش‌های هیدرومتالورژی مرحله تشویه حذف شده و روی موجود در کنسانتره، به صورت مستقیم مورد انحلال قرار می‌گیرد که پایین بودن نرخ انحلال اسفالریت در اسیدهای متداول صنعت از جمله چالش‌های این روش به شمار می‌رود. عدم تصاعد گاز SO_2 در این فرآیندها از نقاط قوت آن به شمار می‌رود [۵-۷].

با مقایسه دو روش در صورت بهبود نرخ و بازیابی انحلال روی از اسفالریت در روش‌های هیدرومتالورژی، صنایع تمایل بیشتری به این روش‌ها خواهند داشت. روش‌های هیدرومتالورژی استحصال فلز روی از منابع سولفوریک شامل لیچینگ مستقیم کنسانتره است. این روش‌ها خود به انحلال در دما و فشار بالا و انحلال در شرایط اتمسفری تقسیم می‌شود. لیچینگ تحت فشار در فشار و دمای بالا درون اتوکلاوها انجام می‌شود. لیچینگ اتمسفری نیز در فشار محیطی و در دماهای نزدیک به نقطه جوش درون راکتورهایی با ارتفاع بالا که در این خصوص طراحی شده‌اند، انجام می‌شود. لیچینگ اتمسفری نسبت به لیچینگ تحت فشار از سینتیک و راندمان پایین‌تری برخوردار بوده که برای حل آن از عوامل مختلف جهت فرآیند اکسیداسیون استفاده می‌شود. از دیگر چالش‌ها می‌توان به مصرف اکسیژن در این زمینه اشاره کرد [۵-۹]. به طور کلی می‌توان اینگونه بیان کرد که عواملی همچون تحت فشار بودن و مسائل ایمنی و همچنین هزینه‌های مربوط به نگهداری اتوکلاوها باعث شده که فرآیند لیچینگ تحت فشار زیاد مورد استقبال صنایع قرار نگیرد. از طرف دیگر نیز در فرآیند لیچینگ اتمسفریک مرسوم که از اکسیژن استفاده می‌کنند، طراحی راکتورهای مورد استفاده این فرآیند و همچنین نیاز به کارخانه تولید اکسیژن در کنار کارخانه، باعث شده که هزینه‌های سرمایه‌ای این فرآیند افزایش یابد. این معایب باعث شده این فرآیند در داخل کشور مورد استقبال قرار نگیرد. مجموعه این عوامل باعث شده که تاکنون در این زمینه فرآیندی در داخل کشور در مقیاس‌های صنعتی توسعه پیدا نکرده و سالانه صدها میلیون تن کنسانتره

¹ Roasting – Leaching - Electrowinning

سولفور روی به کشورهای نظیر چین صادر شود. با وجود بررسی‌های متعددی که بر روی روش‌های فوق انجام شده است، هنوز این روش‌ها نتوانسته‌اند بطور کامل در فرآیندهای صنعتی جایگزین شوند. هزینه عملیاتی بالا، استهلاک زیاد تجهیزات، مخاطرات زیست محیطی در حین فرآیند از جمله چالش‌های اصلی این روش‌ها به‌شمار می‌رود. از اینرو هدف از انجام این تحقیق استحصال فلز روی از منابع سولفور آن با ملاحظات صنعتی بوسیله مخازن بسیار ساده موجود و عامل اکسیدان ارزان و در دسترس است. در صورت جایگزینی اکسیژن با اکسیدکننده دیگر با مشخصات یاد شده، کاهش چشمگیری در هزینه‌های سرمایه‌ای فرآیندها رخ خواهد داد.

بازیابی روی از اسفالریت به کیفیت و نوع عامل اکسیدکننده بستگی دارد، ولی توجیه اقتصادی و در دسترس بودن عامل اکسیدان مورد استفاده از عواملی هستند که می‌تواند جنبه صنعتی شدن فرآیند را بررسی کند. به همین دلیل در این بررسی از پیرولوژیت به دلیل فراوانی در داخل کشور و همچنین مقرون به صرفه بودن آن، به عنوان عامل اکسیدان مورد استفاده قرار گرفت و اثر غلظت آن در لیچینگ اسفالریت بررسی شد. با وجود این که بر روی انحلال اسفالریت به کمک پیرولوژیت در تحقیقاتی مانند Madhuchhanda در سال ۲۰۰۰ [۱۰]، Peng در سال ۱۹۹۷ [۱۱]، Rao در سال ۱۹۹۷ [۱۲]، Wang در سال ۲۰۰۶ [۱۳] و Pande در سال ۱۹۸۲ [۱۴] پرداخته شده است، ولی جنبه‌های تاثیر انواع متنوع پارامترها و مقایسه محیط‌های سولفاتی و کلریدی در این تحقیقات دیده نمی‌شود. Madhuchhanda به بررسی انحلال اسفالریت تنها در محیط کلریدی پرداخته است. Peng انحلال در حضور اشعه مایکروویو را بررسی کرده، Rao و Wang نیز بیشتر جنبه‌های الکتروشیمیایی و مکانیزمی در جهت یافتن معادلاتی برای پتانسیل خوردگی و جفت‌های گالوانیکی را بررسی کرده‌اند و نهایتاً، Pande با وجود انحلال اسفالریت در محیط اسید سولفوریک و سولفات آهن، بیشتر روی جنبه‌های الکترووینینگ روی از محلول لیچ بدست آمده تمرکز کرده است. بنابراین در تحقیق حاضر اثر مقدار پیرولوژیت، غلظت اسید، دما و نسبت جامد به مایع بر انحلال اکسیدی اسفالریت مورد بررسی قرار گرفت. بازه پارامترهای موثر در این تحقیق بر اساس تلفیقی از کارهای قبلی دیگران بوده است. انتخاب بازه غلظت اسید و دما طبق تحقیق Madhuchhanda در سال ۲۰۰۰ [۱۰]، Peng در سال ۱۹۹۷ [۱۱]، Rao در سال ۱۹۹۷ [۱۲] صورت گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

در این تحقیق نمونه‌ی مورد آزمایش از کنسانتره معدن سرب و روی کوشک یزد که یک مرحله فلوتاسیون شده، تهیه شد. پس از خشک کردن نمونه برای تعیین دانه‌بندی، همگن‌سازی شد. در نهایت پس از آنالیز سرندهی، $d_{80}=106/6$ میکرون بدست آمد. در ادامه پس از یک مرحله خردایش $d_{80}=48/6$ میکرون حاصل گردید. شکل (۱) طیف XRD نمونه حاصله را نشان می‌دهد. همان طوری که از شکل مشخص است کانی غالب نمونه موردنظر را اسفالریت (ZnS) تشکیل می‌دهد. پیک‌های میانی نیز معرف کانی پیریت (FeS_2) بوده و پیک‌های کوچک‌تر نیز نشان‌دهنده‌ی SiO_2 است. پیرولوژیت (MnO_2) مورد استفاده به عنوان اکسیدکننده، کنسانتره معدنی آن بوده که عیار منگنز آن ۴۰ درصد، بدون آهن با گانگ سلیکاته بوده است. با دانه بندی این کنسانتره، d_{80} آن حدود ۷۵ میکرون بدست آمد. برای تعیین درصد عناصر موجود در نمونه مورد استفاده، اقدام به ارسال دو نمونه در فواصل زمانی متفاوت پس از آماده‌سازی انجام شده به آزمایشگاه شد که نتایج حاصل شده در جدول (۱) آورده شده است. از محلول اسید سولفوریک صنعتی (۹۸٪ - H_2SO_4) و اسید هیدروکلریک (۳۸٪ - HCl) مجلی به عنوان حلال استفاده شد. در این تحقیق از آب دیونیزه برای تهیه کلیه محلول‌ها استفاده شد. شایان ذکر است، در هر آزمایش غلظت اسید در مقادیر مورد نظر در محلول تنظیم و سپس فرآیند شروع می‌شد. محدوده پارامترهای مورد بررسی در جدول (۲) آورده شده است که نقطه میانی محدوده‌ها به عنوان نقطه شروع در نظر گرفته شد.

جدول (۱): آنالیزهای عیارسنجی صورت گرفته از کنسانتره سولفیدی روی در فواصل زمانی مختلف (%)
Table 1. Quantitative analyses of zinc sulfide concentrate at different time intervals (%)

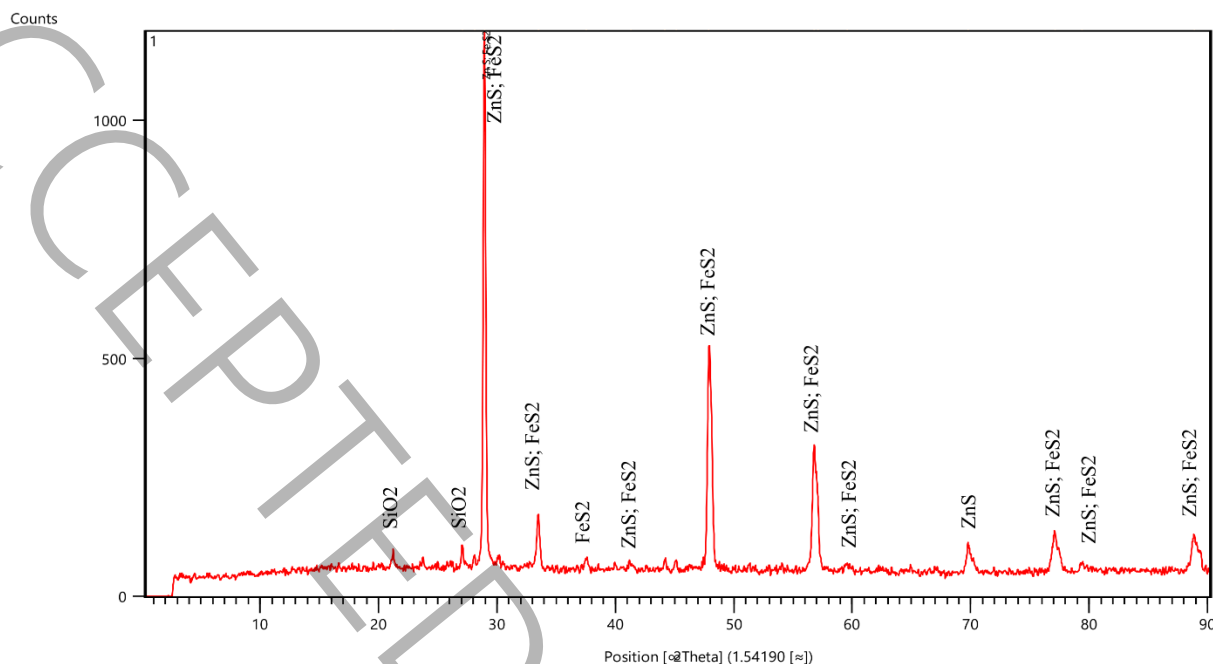
Zn	S	Fe	Mg	Mn	Pb	Ni	Co	Cd	عناصر
۴۱,۴۲	۲۷,۳۹	۶,۶۲	۰,۲۱	۰,۰۸	۲,۲۹	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۱۵	XRF (۱)
۴۱,۰۵	۲۵,۲۰	۶,۵۷	۰,۴۴	۰,۱۱	۲,۳۳	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۱۳	XRF (۲)
۴۱,۳۴	۲۶,۳۴	۶,۶۰	۰,۳۲	۰,۰۹	۲,۳۱	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۱۴	میانگین

جدول (۲): محدوده پارامترهای مورد بررسی در انحلال کنسانتره سولفور روی
Table 2. The range of investigated parameters in the dissolution of zinc sulfide concentrate

مقادیر مورد آزمایش	پارامتر
۰/۵ - ۱ - ۱/۵* - ۲ - ۲/۵	غلظت اسید (mol/L)
۴۳/۴۷ - ۸۶/۹۴ - ۱۳۰/۴۱* - ۱۷۳/۸۸ - ۴۳۴/۷	غلظت پیرولوئیت (g/L)
۲۵ - ۴۰ - ۵۵* - ۷۰ - ۸۵	دما (°C)
۵۰ - ۷۵ - ۱۰۰* - ۱۲۵ - ۱۵۰	نسبت جامد به مایع (g/L)

* محدوده در نظر گرفته شده برای شروع بررسی

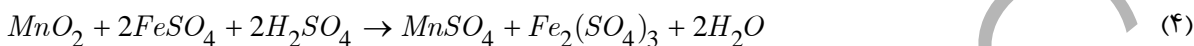
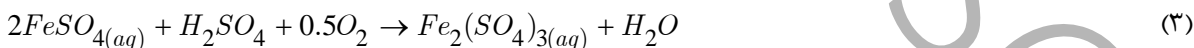
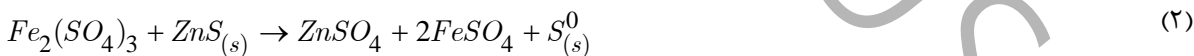
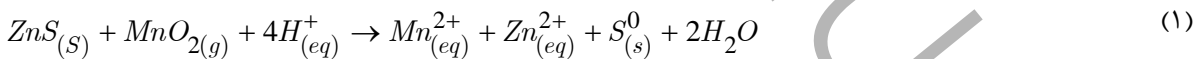
از شیشه سه دهانه ۵ لیتری شیشه‌ای، همزن مکانیکی شرکت Dragon Lab مدل OS۲۰-Pro در این آزمایش‌ها استفاده شد. دما نیز با یک دماسنج جیوه‌ای هر ۱۵ دقیقه کنترل شد. برای اطمینان از نتایج حاصل و کاهش خطاهای دستگاهی و انسانی در حین فرآیند، پس از اتمام هر آزمایش، عیار پسماند کیک‌های حاصل از لیچینگ پس از هضم مورد آنالیز عیارسنجی توسط دستگاه جذب اتمی برند واریان قرار گرفت تا در آخر مقایسه‌ای با نتایج حاصل از محلول صورت گیرد. عناصر موجود در محلول توسط دستگاه جذب اتمی برند واریان مورد آنالیز قرار می‌گرفت. غلظت اسید آزاد محلول‌ها به روش استاندارد ASTM D974-14 اندازه‌گیری شد.



شکل (۱): طیف XRD نمونه کنسانتره سولفور روی
Figure 1. XRD spectrum of zinc sulfide concentrate sample

۲-۲- لیچینگ اسفالریت با پیرولولزیت

در محیط انحلال $ZnS_{(s)}$ توسط MnO_2 و $Fe_2(SO_4)_3$ ناشی از کنسانتره وارد واکنش اکسیداسیون-احیاء می‌شود که منجر به اکسید شدن روی و تولید $ZnSO_4(aq)$ و احیاء شدن آهن و تولید $FeSO_4$ می‌شود. $FeSO_4$ تولید شده نیز توسط اسیدسولفوریک و همچنین MnO_2 در محیط مجدد اکسید شده و $Fe_2(SO_4)_3$ را تولید می‌کند و مجدداً $ZnS_{(s)}$ توسط MnO_2 باقی مانده در محیط و $Fe_2(SO_4)_3$ اکسید می‌شود. اعتقاد بر این است که عملکرد کاتالیزوری آهن یونی در واکنش بسیار موثر است. این چرخه ادامه پیدا می‌کند تا زمانی که لایه تشکیل شده بر سطح ذرات از تخلخل مناسبی برخوردار باشد. واکنش‌های گفته شده مطابق با رابطه ۱ الی ۴ قابل انجام است [۱۵].



۲-۳- معادلات مورد نیاز در محاسبات

بازیابی فلز روی از کنسانتره در هر لحظه با توجه به غلظت یون (C) در فاز محلول مطابق با رابطه ۵ نوشته می‌شود:

$$R = \frac{C.V}{M.g} \times 100 \quad (5)$$

که در آن، C غلظت روی در هر لحظه بر حسب g/L، V حجم محلول (نه پالپ) بر حسب لیتر، M وزن کنسانتره شارژ شده به محیط انحلال بر حسب گرم و g عیار فلز روی موجود در خوراک بر حسب درصد است.

همچنین برای محاسبه بازیابی کلی علاوه بر رابطه ۵، رابطه دیگری مطابق با رابطه ۶ وجود دارد که از دقت بیشتری برخوردار است. این رابطه، بازیابی را بر اساس عیار کیک حاصل شده از لیچ پس از اتمام آزمایش تعیین می کند.

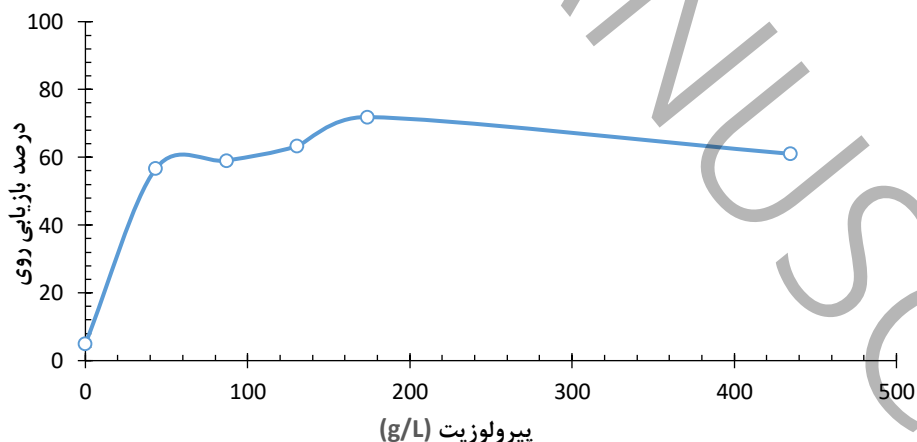
$$R = \frac{M.f - M_t.t}{M_f.g} \times 100 \quad (6)$$

که در آن، M همان وزن کنسانتره شارژ شده بر حسب گرم، g عیار فلز روی در خوراک شارژ شده، M_t وزن خشک کیک حاصل شده از لیچ بر حسب گرم و t عیار فلز روی در کیک حاصل شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر غلظت پیرولوژیت

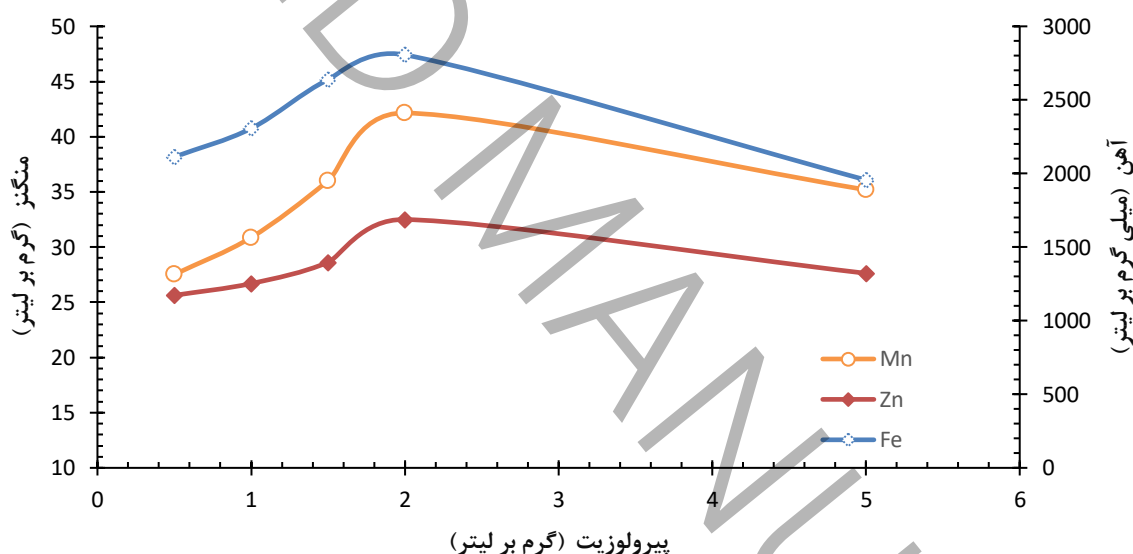
اثر غلظت پیرولوژیت بر بازیابی روی از اسفالریت در محدوده ۴۳/۴۷ الی ۴۳۴/۷ گرم بر لیتر در شرایط دمای ۵۵ درجه سلسیوس، غلظت اسیدسولفوریک ۱/۵ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۲) آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت پیرولوژیت از ۴۳/۴۷ الی ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، بازیابی پس از ۵ ساعت از ۴۳/۴۷ به ۵۶/۶۷ درصد افزایش یافت. ولی این افزایش بازیابی پیوسته نبوده است. به عبارتی با افزایش غلظت از ۱۷۳/۸۸ به ۴۳۴/۷ گرم بر لیتر، بازیابی از ۷۱/۸۶ به ۶۱ درصد کاهش پیدا کرد. علت این افزایش و سپس کاهش بازیابی را می توان کاهش انتقال جرم در نتیجه کاهش اختلاط محیط در نظر گرفت. چراکه پیرولوژیت به صورت جامد بوده و با افزایش آن در محیط موجب افزایش نسبت وزنی MnO_4/ZnS شده که در نهایت به دلیل کاهش در انتقال جرم، بازیابی کاهش یافته است.



شکل (۲): تأثیر غلظت پیرولوژیت بر بازیابی روی در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، دما ۵۵ درجه سلسیوس، اسیدسولفوریک ۱/۵ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

Figure 2. The effect of pyrolusite concentration on zinc recovery in the following conditions: dissolution time 5 hours, temperature 55°C, sulfuric acid 1.5 mol/L, solid to liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle size smaller than 50 microns.

علت این افزایش و سپس کاهش بازیابی را می‌توان برحسب آهن موجود در محیط و همچنین منگنز راه‌یافته به فاز محلول بیان کرد. چراکه پیرولوژیت در محیط‌های اسیدی نامحلول بوده و برای انحلال آن از روش‌هایی نظیر تشویه احیایی و یا لیچینگ احیایی بهره می‌گیرند. به عبارتی پیرولوژیت تا احیاء نشود، منگنزی وارد فاز محلول نمی‌شود. در شکل (۳) به ترتیب غلظت منگنز و آهن موجود در محلول آورده شده است. با مقایسه شکل (۲) که در آن بازیابی روی آورده شده است با شکل (۳)، علت افزایش و کاهش بازیابی قابل توجیه است. همانطوری که بیان شد، افزایش غلظت منگنز در محیط به این معنی است که پیرولوژیت بیش‌تری احیاء شده که موجب اکسید شدن آهن و ذرات اسفالریت موجود در محیط شده است (هرچه اکسیداسیون بیش‌تر باشد، منگنزهای احیاء شده نیز افزایش می‌یابد). همان‌طوری که در شکل (۳) مشاهده می‌شود در غلظت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر پیرولوژیت، حداکثر آهن و منگنز را در محیط مشاهده می‌شود و در این غلظت است که حداکثر بازیابی حاصل شده است. با افزایش غلظت از ۱۷۳/۸۸ به ۴۳۴/۷ گرم بر لیتر، غلظت آهن به دلیل کاهش اختلاط و کاهش در انتقال جرم، کاهش یافته است [۱۶-۱۹]. درنهایت با توجه به متغیر پاسخ در این تحقیق که بازیابی حداکثری روی است، در غلظت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر پیرولوژیت حداکثر بازیابی حاصل شد، این غلظت به‌عنوان حالت بهینه غلظت پیرولوژیت در نظر گرفته شد.

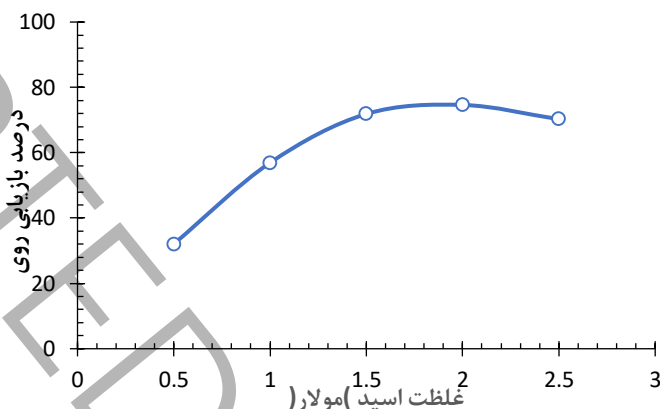


شکل(۳): غلظت منگنز، روی و آهن محیط در مقادیر مختلف پیرولوژیت در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، دما ۵۵ درجه سلسیوس، اسیدسولفوریک ۱/۵ مولار، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.
Figure 3. The concentration of manganese, zinc, and iron in solution in different amounts of pyrolusite in the following conditions: dissolution time 5 hours, at 55°C, sulfuric acid 1.5 mol/L, solid to liquid ratio 100 g/L, 500 rpm, and particle size under 50 microns.

۳-۲- اثر غلظت اسیدسولفوریک

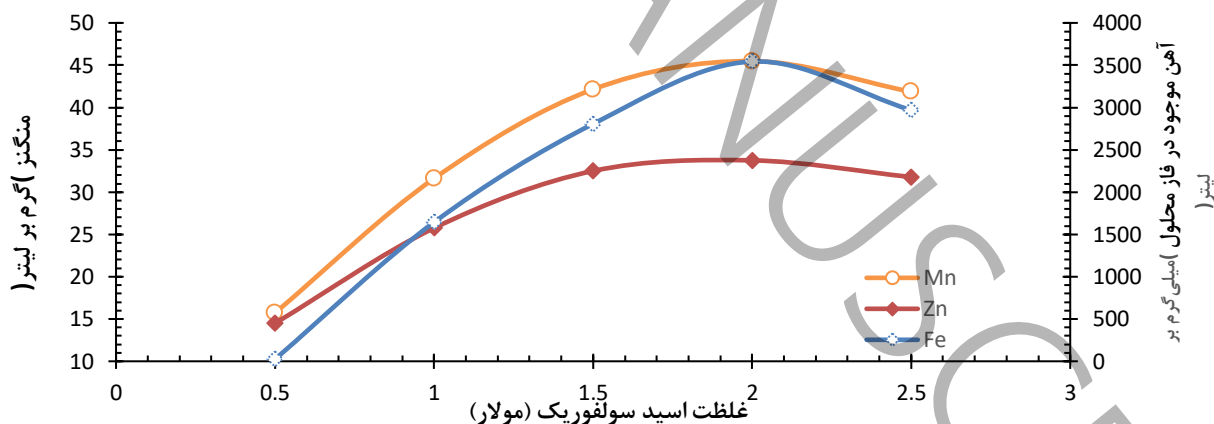
نکته مهم در خصوص لیچینگ این است که غلظت اسید مصرفی باید به‌گونه‌ای باشد که دارای ملاحظات اقتصادی باشد. در این بررسی اثر غلظت اسیدسولفوریک در محدوده ۰/۵ الی ۲/۵ مولار بر بازیابی روی در شرایط دمای ۵۵ درجه سلسیوس، غلظت پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۴) آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از ۰/۵ به ۲ مولار بازیابی پس از ۵ ساعت از ۳۲/۰۶ به ۷۴/۶۲

درصد افزایش یافت. پس از آن با افزایش غلظت اسیدسولفوریک از ۲ به ۲/۵ مولار، بازیابی از ۷۴/۶۲ به ۷۰/۲۷ درصد کاهش پیدا کرد. کاهش بازیابی روی و سایر عناصر در غلظت های بالاتر اسید به پدیده نمک زدایی (Salting-out) مربوط است [۲۰]. در شکل (۵) غلظت منگنز و آهن موجود در محیط در غلظت های مختلف اسیدسولفوریک آورده شده است. همان طوری که مشاهده می شود (قیاس بین شکل (۴) با شکل (۵)) حداکثر بازیابی (غلظت اسید ۲ مولار) زمانی است که در محیط حداکثر غلظت منگنز و آهن حاصل شده است. در نهایت با توجه به متغیر پاسخ فرض شده در این تحقیق، غلظت اسیدسولفوریک ۲ مولار به عنوان حالت بهینه آن در نظر گرفته شد. چراکه در این غلظت اسیدسولفوریک بازیابی روی از اسفالریت حداکثر بوده است.



شکل (۴): تأثیر غلظت اسیدسولفوریک بر بازیابی روی در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، دما ۵۵ درجه سلسیوس، پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

Figure 4. The effect of sulfuric acid concentration on zinc recovery in the following conditions: dissolution time 5 hours, temperature 55°C, pyrolusite 173.88 g/L, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle size smaller than 50 microns.



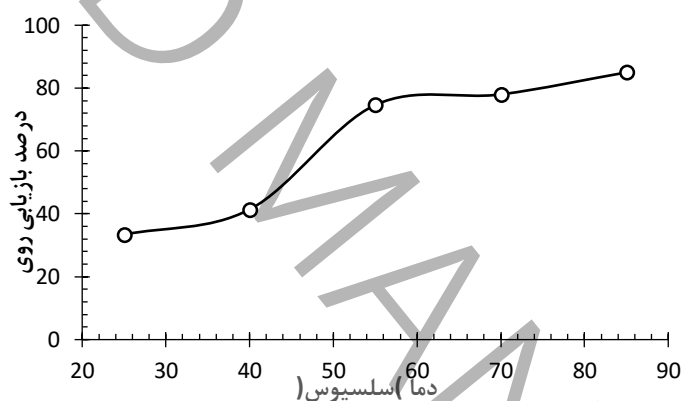
شکل (۵): غلظت منگنز، روی و آهن محیط در مقادیر مختلف اسیدسولفوریک در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، دما ۵۵ درجه سلسیوس، پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

Figure 5. The concentration of manganese, zinc, and iron in the solution in different amounts of sulfuric acid under the following conditions: dissolution time 5 hours, temperature 55 °C, pyrolusite 173.88 g/L, solid to liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particles smaller than 50 microns.

۳-۳- اثر دما

به طور کلی دما یکی از پارامترهای کلیدی و ترمودینامیکی در این فرآیند محسوب می‌شود و تأثیر مثبتی را بر بازیابی دارد به طوری که می‌توان گفت با افزایش آن بازیابی و سینتیک انحلال نیز افزایش می‌یابد. طبق گزارش‌های تحقیقاتی، به هنگام لیچینگ چنین کانی‌هایی گوگرد موجود در ساختار کانی بسته به دما می‌تواند به گوگرد مذاب، عنصری و یا به سولفات تبدیل شود. این تحقیقات نشان داده است که در دماهای زیر ۱۵۹ درجه سلسیوس قسمت عمده گوگرد به حالت عنصری بوده و موجب تشکیل شدن لایه رویین در سطح ذرات می‌شود. چنین پدیده‌هایی عامل مهم در جلوگیری از انحلال کامل کانی‌های سولفیدی به شمار می‌رود [۱، ۶، ۷، ۲۱-۲۴].

در این بررسی اثر دما در محدوده ۲۵ الی ۸۵ درجه سلسیوس بر بازیابی در شرایط غلظت اسیدسولفوریک ۲ مولار، غلظت پیرولولزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر و نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۶) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، بازیابی افزایش یافته است؛ به طوری که بازیابی پس از ۵ ساعت، با افزایش دما از ۲۵ به ۸۵ درجه سلسیوس، از ۳۴/۴۱ به ۸۵ درصد افزایش یافته است. علت افزایش می‌تواند تأثیر مثبت دما بر اندرکنش آهن و پیرولولزیت و همچنین اسفالریت در محیط باشد.

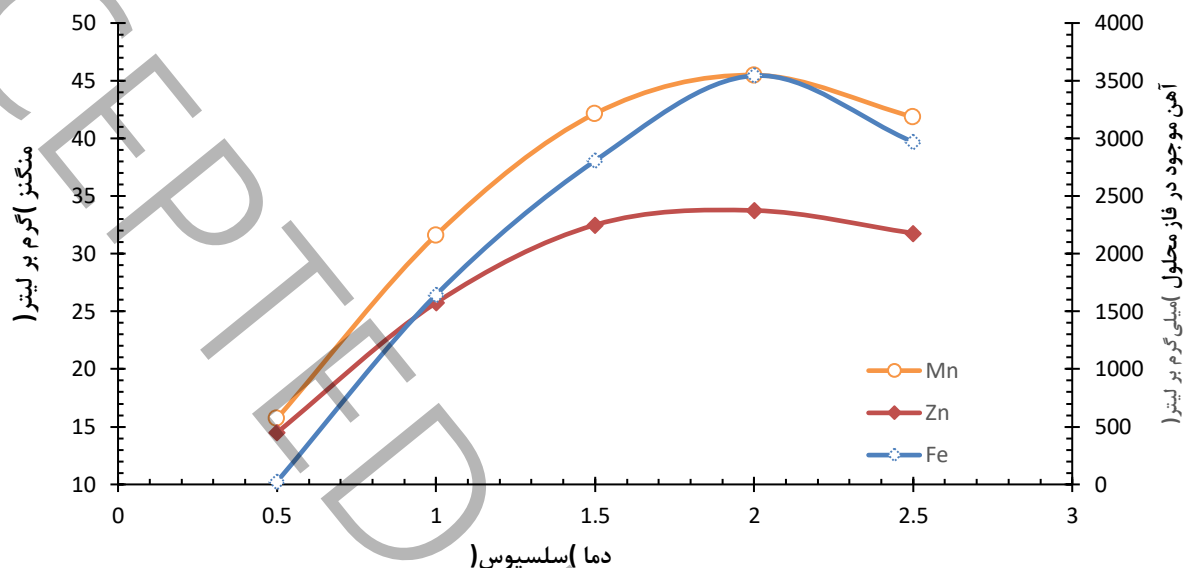


شکل (۶): اثر دما بر بازیابی روی در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، اسیدسولفوریک ۲ مولار، پیرولولزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

Figure 6. The effect of temperature on zinc recovery in the following conditions: dissolution time 5 hours, sulfuric acid 2 mol/L, pyrolusite 173.88 g/L, solid to liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle size smaller than 50 microns.

علاوه بر آن با افزایش دما تخلخل پذیری لایه غیرفعال گوگردی تشکیل شده در اطراف ذرات نیز افزایش می‌یابد [۲۵]. همان طوری که گفته شد، سطح ذرات با گذشت زمان فرآیند لیچینگ کاهش می‌یابد. انحلال ابتدا بر روی سطح کانی اتفاق افتاده و سپس با نفوذ از میان لایه ادامه می‌یابد. به تدریج با گذشت زمان و نفوذ به لایه‌های درونی‌تر، بیرونی‌ترین لایه را گوگرد عنصری تشکیل می‌دهد. بدین ترتیب ادامه انحلال به نفوذپذیری و تخلخل این لایه غیرفعال گوگرد بستگی دارد [۱۵]. علاوه بر دما، غلظت آهن موجود نیز در محیط بر این لایه تأثیرگذار است. هر چه غلظت آهن فریک در محیط انحلال بیشتر باشد، نیروی محرکه‌ای برای عبور از این لایه غیرفعال و انحلال روی موجود در لایه‌های درونی‌تر فراهم می‌شود [۶، ۱۶، ۱۸، ۱۹]. در شکل (۷) به ترتیب غلظت منگنز و آهن موجود در محیط انحلال در دماهای مختلف آورده شده است. مشاهده می‌شود که در دمای ۸۵ درجه سلسیوس که حداکثر بازیابی حاصل شده است، غلظت منگنز و آهن در حداکثر مقدار است. در نهایت با توجه به متغیر پاسخ که بازیابی حداکثری روی فرض شده

است، دمای ۸۵ درجه سلسیوس به عنوان حالت بهینه آن در نظر گرفته شد. در مقیاس‌های بالاتر نیز تأمین این دما یک چالش محسوب نشده و قابل دستیابی است.



شکل (۷): غلظت منگنز، روی و آهن محیط در دماهای مختلف آزمایش در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، اسید سولفوریک ۲ مولار، پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

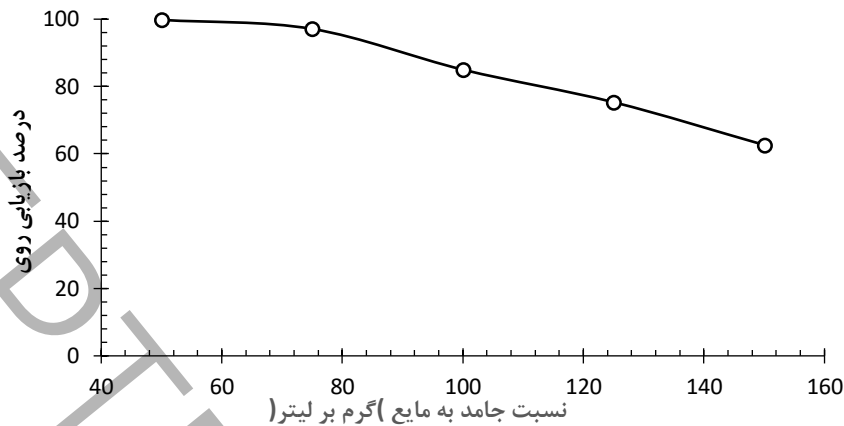
Figure 7. The concentration of manganese, zinc, and iron in the solution at different temperatures under the following conditions: dissolution time 5 hours, sulfuric acid 2 mol/L, pyrolusite 173.88 g/L, solid to liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particles smaller than 50 microns.

۳-۴- نسبت جامد به مایع

از عوامل مهم تأثیرگذار بر بازیابی روی، نسبت جامد به مایع بوده که در این بخش بدان پرداخته شده است. به‌طور کلی با افزایش نسبت جامد به مایع به دلیل افزایش ذرات جامد در واحد حجم محلول بازیابی کاهش می‌یابد. انتخاب حد بهینه این نسبت در حالت کلی تابعی از قدرت اکسیدکنندگی عامل اکسیدان، دما و غلظت اسید است و تأثیر زیادی بر قابلیت اجرایی شدن و یا نشدن فرآیند در مقیاس‌های بالاتر را دارد.

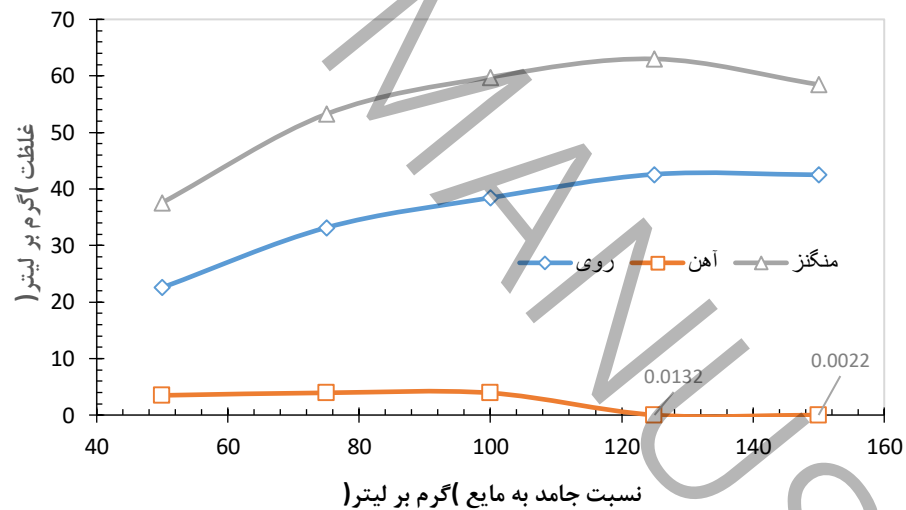
اثر این پارامتر بر بازیابی در محدوده ۵۰ الی ۱۵۰ گرم بر لیتر در شرایط غلظت اسید سولفوریک ۲ مولار، غلظت پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما و اکسیدان ۸۵ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۸) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت جامد به مایع، بازیابی کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که بازیابی پس از ۵ ساعت، با افزایش نسبت جامد به مایع از ۵۰ به ۱۵۰ گرم بر لیتر، به ترتیب از ۹۹/۷۸ به ۶۲/۶۴ درصد کاهش یافته است. چراکه به دلیل افزایش سهم اسفالریت در محیط انحلال، غلظت گوگرد عنصری که عامل تشکیل لایه رویین بر سطح ذرات است، با افزایش سهم جامد افزایش پیدا می‌کند. با افزایش غلظت گوگرد عنصری که در طی انحلال اسفالریت در محیط آزاد می‌شود، ضخامت لایه تشکیل شده در اطراف ذرات افزایش پیدا می‌کند که با این افزایش ضخامت لایه تشکیل شده، نفوذپذیری کاهش می‌یابد. کاهش نفوذپذیری لایه تشکیل شده نیز به کاهش

انتقال جرم و در نتیجه کاهش بازیابی در طی فرآیند انحلال منجر می‌شود. در شکل (۹) غلظت روی، آهن و منگنز در محیط انحلال در نسبت‌های مختلف S/L آورده شده است.



شکل (۸): تأثیر نسبت جامد به مایع بر بازیابی روی در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، دما ۸۵ درجه سلسیوس، پیرولولیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، اسیدسولفوریک ۲ مولار، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

Figure 8. The effect of solid-to-liquid ratio on zinc recovery in the following conditions: dissolution time 5 hours, temperature 85 °C, pyrolusite 173.88 g/L, sulfuric acid 2 mol/L, stirring speed 500 rpm, and particle size smaller than 50 microns.



شکل (۹): غلظت عناصر روی، آهن و منگنز موجود در محیط انحلال در نسبت‌های مختلف جامد به مایع

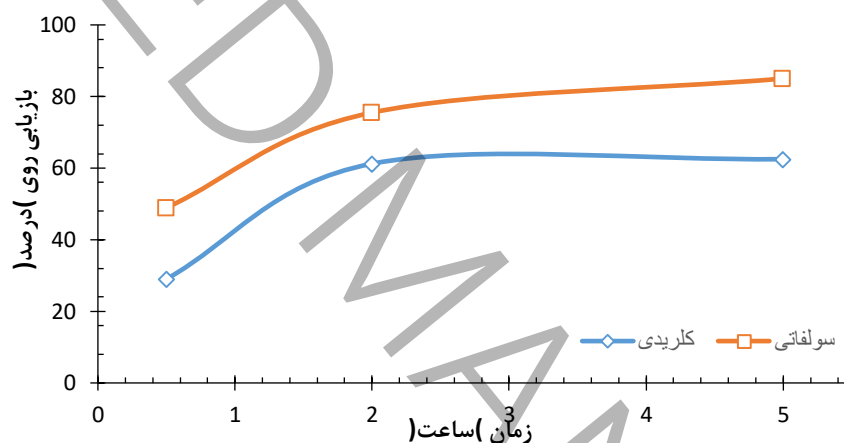
Figure 9. The concentration of zinc, iron, and manganese in the leaching medium in different solid-to-liquid ratios.

همانطور که بیان شد، با افزایش سهم اسفالریت در محلول، ویسکوزیته پالپ افزایش پیدا می‌کند که منجر به کاهش انتقال جرم در نتیجه افزایش گوگرد عنصری در محیط می‌شود [۶، ۷]. به عبارتی عبور حلال و اکسیدکننده از لایه اطراف ذرات کندتر شده و منجر به کاهش بازیابی می‌شود. با افزایش نسبت جامد به مایع با وجود کاهش بازیابی، بدیهی است که شاهد افزایش غلظت روی در محلول باشیم که در شکل (۹) قابل مشاهده است. در این حالت، محتوی روی بیش‌تری به محیط انحلال وارد شده است. در نهایت

با توجه به متغیر پاسخ در این تحقیق، نسبت جامد به مایع ۵۰ گرم بر لیتر به عنوان حالت بهینه لیچینگ در نظر گرفته شد که در این حالت بازیابی ۹۹/۷۸ درصد حاصل شده است.

۳-۵- مقایسه محیط سولفات و کلریدی در انحلال اسفالریت

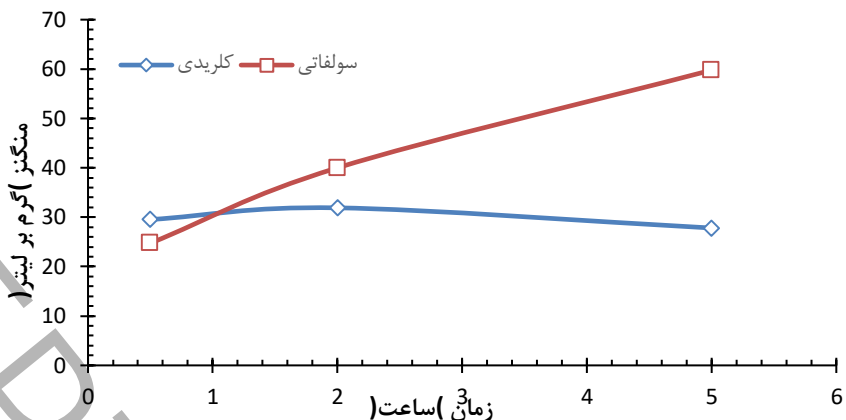
در بخش‌های قبل به بهینه‌سازی هر عامل در محیط سولفاتی پرداخته شد که دلیل این امر یکسان بودن مکانیزم انحلال در محیط اسیدی (سولفاتی و کلریدی) است. بنابراین ابتدا تصمیم بر بهینه‌سازی هر عامل در محیط سولفاتی گرفته شد. پس از تعیین حالت بهینه هر پارامتر دخیل در فرآیند، آزمایش با شرایط یکسان در محیط کلریدی صورت گرفت تا اثر دو محیط (سولفاتی و کلریدی) بر بازیابی مشخص و با یکدیگر مقایسه شوند. حالت بهینه حاصل شده در محیط سولفاتی شامل غلظت اسید ۲ مولار، غلظت پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دمای واکنش ۸۵ درجه سلسیوس و نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر (حالت بهینه این عامل ۵۰ گرم بر لیتر است که در این قسمت برای افتراق نمودارهای مربوط به نتایج درصد بازیابی روی در دو محیط کلریدی و سولفاتی، ۱۰۰ گرم بر لیتر انتخاب شد) است. زمان در نظر گرفته شده برای انجام واکنش انحلال مشابه محیط سولفاتی آن ۵ ساعت در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در شکل (۱۰) آورده شده است.



شکل (۱۰): بازیابی روی در زمان‌های مختلف در شرایط: اسید ۲ مولار، غلظت پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم‌زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

Figure 10. Recovery of zinc at different times in the conditions: 2 mol/L acid, pyrolusite concentration 173.88 g/L, temperature 85 °C, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle size smaller than 50 microns.

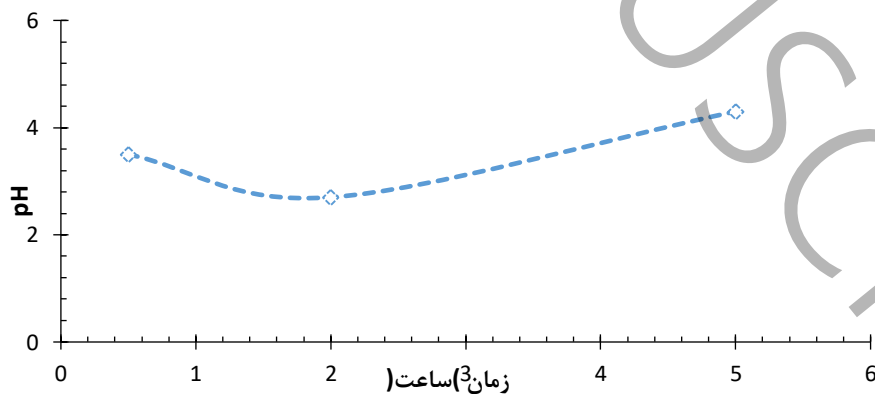
همان‌طوری که مشاهده می‌شود بازیابی پس از ۵ ساعت لیچینگ، ۶۲/۵ درصد حاصل شد. این بازیابی در مقایسه با بازیابی حاصل شده در محیط سولفاتی که برابر با ۸۵ درصد در شرایط مشابه آن است، کاهش تقریباً ۲۲ درصدی داشته است. در شکل (۱۱) میزان منگنز موجود در محیط انحلال در طی فرآیند آورده شده است. با مقایسه شکل‌های (۱۰) با (۱۱) مشاهده می‌شود در نقاطی (زمان‌هایی) غلظت منگنز افزایش یافته که غلظت روی نیز در آن نقاط روند افزایشی را داشته است. به‌طوری‌که در زمان ۲ ساعت با حداکثر غلظت منگنز در محیط روبه‌رو هستیم. پس از ۵ ساعت زمان انحلال غلظت منگنز به ۲۷/۸۱ گرم بر لیتر رسید که این عدد در مقایسه با ۵۹/۷۷ گرم بر لیتر که در محیط سولفاتی در شرایط مشابه حاصل شده است، عدد بسیار کمتری است. دلیل این کاهش به دلیل اکسید شدن منگنز در محیط و سپس ترسیب آن است. در شکل (۱۱) مقایسه‌ای بین غلظت منگنز در شرایط مشابه در دو محیط سولفاتی و کلریدی آورده شده است.



شکل (۱۱): غلظت منگنز در محیط انحلال در طی لیچینگ اسفالریت در شرایط: اسید ۲ مولار، غلظت پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

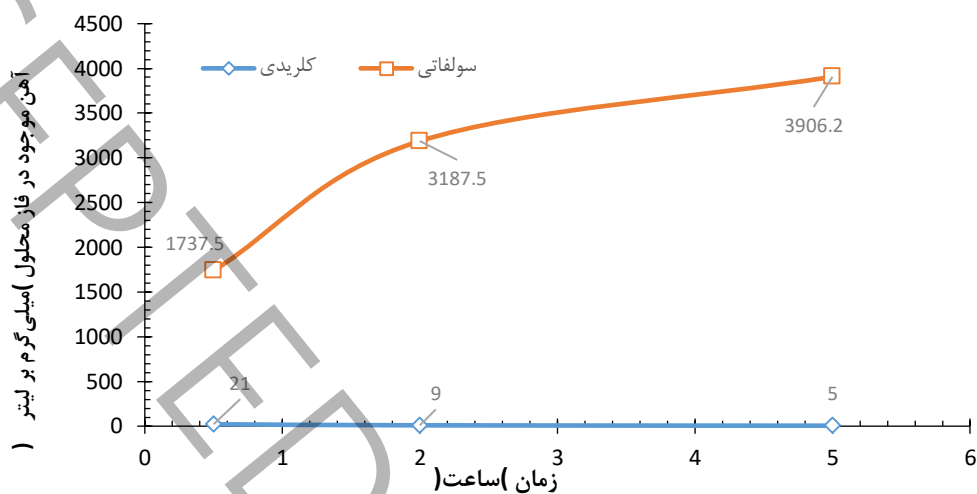
Figure 11. Manganese concentration in the dissolution medium during sphalerite leaching under the following conditions: 2 mol/L acid, pyrolusite concentration 173.88 g/L, temperature 85 °C, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle sizes under 50 microns.

در شکل (۱۲) تغییرات pH محیط در حین انحلال اسفالریت آورده شده است. مشاهده می شود که در زمان های ۰/۵ الی ۵ ساعت pH افزایش یافته که نشان دهنده انحلال کانی ها در این زمان ها بوده است. در شکل (۱۳) میزان آهن موجود در محیط انحلال آورده شده است. همان طوری مشاهده می شود، غلظت آهن به دلیل افزایش pH و همچنین اکسندگی بودن محیط پس از ۵ ساعت زمان انحلال به ۶ میلی گرم بر لیتر کاهش پیدا کرد. این کاهش غلظت خود دلیل دیگر کاهش بازیابی در محیط کلریدی است. طبق تحقیقات مشابه [۲۶] که در خصوص انحلال کانی کالکوپیریت در محیط پیرولوزیت و کلر انجام شده، تشکیل رسوبات کلرید آهن در pH های اسیدی، دلیل کمبود شدید آهن نسبت به محیط سولفاته است. همچنین، با افزایش pH محیط انحلال به بالاتر از ۳، غلظت آهن به دلیل ترسیب هیدروکسیدی (Fe(OH)_۳) یا کلریدی کاهش می یابد، چراکه محیط انحلال اکسندگی بوده و با اکسید شدن به حالت سه ظرفیتی خود، آهن به صورت هیدروکسیدی از محیط خارج می شود. در شکل (۱۴) غلظت ناخالصی های موجود در محیط انحلال پس از اتمام آزمایش آورده شده است که همانطوری که مشاهده می شود، مهمترین این ناخالصی ها را منگنز تشکیل می دهد.



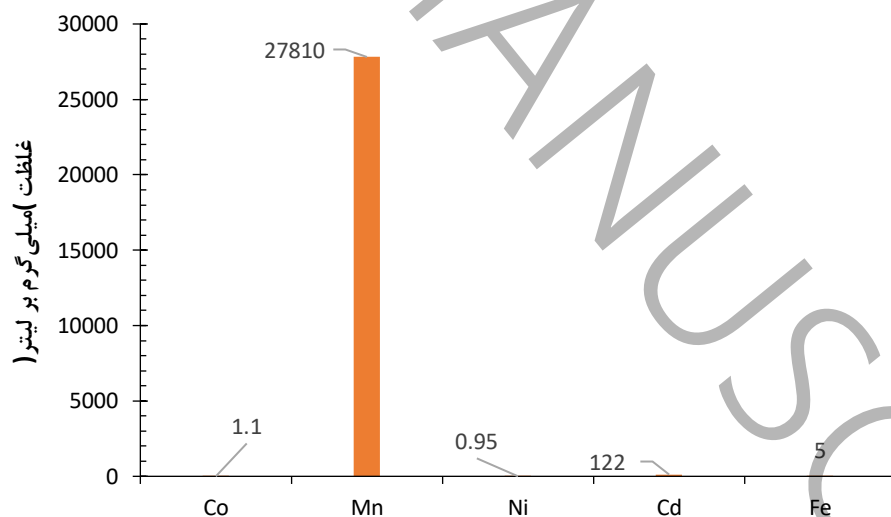
شکل (۱۲): pH محیط انحلال در طی لیچینگ اسفالریت در شرایط: اسید هیدروکلریک ۲ مولار، غلظت پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون

Figure 12. The pH of the leaching medium during sphalerite leaching under the following conditions: 2 mol/L acid, pyrolusite concentration 173.88 g/L, temperature 85 °C, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle size smaller than 50 microns.



شکل (۱۳): غلظت آهن در محیط انحلال در طی لیچینگ اسفالریت در شرایط: اسید ۲ مولار، غلظت پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

Figure 13. Iron concentration in the medium during sphalerite leaching under the following conditions: 2 mol/L acid, pyrolusite concentration 173.88 g/L, temperature 85 °C, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle sizes under 50 microns.



شکل (۱۴): غلظت ناخالصی‌های موجود در محیط در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، اسید هیدروکلریک ۲ مولار، غلظت پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

Figure 14. The concentration of impurities in the solution under the following conditions: dissolution time 5 hours, hydrochloric acid 2 mol/L, pyrolusite concentration 173.88 g/L, temperature 85 °C, solid to liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particles smaller than 50 microns.

در نهایت، با توجه به نتایج حاصل شده می توان اینگونه بیان کرد که در محیط کلریدی به دلیل تمایل اسید هیدروکلریک به واکنش با سایر عناصر که در نهایت به افزایش نرخ مصرف آن منجر می شود باعث می شود، تمام اسید صرف انحلال اسفالریت نشده و در عوض منجر به ترسیب عناصری در محیط انحلال شود که این عناصر مانند آهن خود نقش مهمی در انحلال اسفالریت ایفاء می کنند. با خارج شدن این عناصر از محیط انحلال، با کاهش بازیابی روبه رو می شویم. در مقابل در محیط سولفاتی به دلیل عدم واکنش پذیری زیاد اسید سولفوریک با عناصر موجود در محیط، با چالش هایی نظیر ترسیب آهن در مرحله لیچ اسیدی روبه رو نمی شویم. با توجه به اثر غلظت اسید بر بازیابی، می توان گفت که برای انحلال اسفالریت و یا کانی های سولفور، اسیدسولفوریک به دلیل پایداری، مقرون به صرفه تر بودن و همچنین عدم ایجاد خوردگی در بخش های بعدی عملیات (به دلیل عدم ایجاد کمپلکس های فلزی) انتخاب بهتری خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نوع محیط انحلال و سایر پارامترها شامل غلظت پیرولوویت، غلظت اسید، دما، زمان و نسبت جامد به مایع بر انحلال کنسانتره اسفالریت مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. مشاهده شد که محیط انحلال سولفاتی در مقابل کلریدی به دلیل پایداری آن، مقرون به صرفه بودن و همچنین بازیابی بیشتر به عنوان محیط انحلال بهینه انتخاب شد. شرایط بهینه حاصل شده شامل محیط انحلال سولفاتی، غلظت اسیدسولفوریک ۲ مولار، پیرولوویت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۵ ساعت، دمای واکنش ۸۵ درجه سلسیوس و نسبت جامد به مایع ۵۰ گرم بر لیتر است. نتایج نشان دادند که عوامل کلیدی در دستیابی به بازیابی های بالا در لیچینگ اسفالریت را غلظت پیرولوویت، دما و نسبت جامد به مایع تشکیل می دهد که به طور کلی با افزایش غلظت پیرولوویت و دما و کاهش نسبت جامد به مایع، بازیابی افزایش می یابد. با توجه به نتایج حاصل شده استنباط شد که با افزایش غلظت اسیدسولفوریک تا ۲ مولار، بازیابی فرآیند افزایش یافته ولی پس از آن تأثیر چندانی بر بازیابی و نرخ انحلال اسفالریت ندارد. به عبارتی، غلظت بیشتر از ۲ مولار اسید سولفوریک، تأثیری بر بازیابی روی نداشته و صرفاً باعث هدر رفت اسید در محیط انحلال می شود. همچنین با کاهش نسبت جامد به مایع از ۱۵۰ به ۵۰ گرم بر لیتر، بازیابی روی از ۶۲ به حدود ۱۰۰ درصد افزایش یافت که عامل اصلی محدود کننده آن افزایش ضخامت لایه غیرفعال گوگردی در سطح ذرات در حین انحلال است. دما از مهم ترین عوامل در دستیابی به بازیابی های بالا بوده به طوریکه با افزایش آن از ۳۰ به بالای ۸۵ درجه سلسیوس باعث افزایش حدود ۳ برابری بازیابی می شود. از نکات برجسته این تحقیق می توان به عدم نیاز تزریق اکسیژن به داخل راکتور اشاره نمود که باعث کاهش هزینه های سرمایه ای فرآیند در مقیاس های بالاتر می شود.

- [1] S. Latif, Leaching of sphalerite using hydrogen peroxide in sulphuric acid media, Murdoch University, 2017.
- [2] S. Moradi, Zinc (Zn), Iran University of Science and Technology Press, Tehran, 2005. in Persian
- [3] M. Bernasowski, A. Klimczyk, R. Stachura, Overview of zinc production in imperial smelting process, in: Iron and Steelmaking Conference, 2017, pp. 4-6.10.
- [4] G. Melcher, E. Muller, H. Weigel, The KIVCET cyclone smelting process for impure copper concentrates, JOM, 28(7) (1976) 4-8.
- [5] R. Ghasemzadeh, Metal Extraction, Iran University of Science and Technology Press, Tehran, 1999. in Persian
- [6] M. Lampinen, Development of hydrometallurgical reactor leaching for recovery of zinc and gold, (2016).
- [7] A.J. Henning, Mechanisms and kinetics of atmospheric sphalerite oxidative and non-oxidative leaching, Stellenbosch: Stellenbosch University, 2018.
- [8] M. Lampinen, A. Laari, I. Turunen, Simulation of direct leaching of zinc concentrate in a non-ideally mixed CSTR, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 88(4) (2010) 625-632.
- [9] A.D.d. Souza, P.d.S. Pina, V.A. Leão, C.A.d. Silva, P.d.F. Siqueira, The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate, Hydrometallurgy, 89(1-2) (2007) 72-81.
- [10] M. Madhuchhanda, N.B. Devi, K.S. Rao, P. Rath, R. Paramguru, Oxidation of sphalerite in hydrochloric acid medium in the presence of manganese dioxide, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 109(3) (2000) 150-155.
- [11] J.-h. Peng, C.-p. Liu, Kinetics of leaching sphalerite with pyrolusite simultaneously by microwave irradiation, Transactions of the Nonferrous Metals Society of China(China), 7(3) (1997) 152-154.
- [12] K.S. Rao, R. Paramguru, Dissolution of sphalerite (ZnS) in acidic ferric sulfate solution in the presence of manganese dioxide, Mining, Metallurgy & Exploration, 15 (1998) 29-34.
- [13] S.-f. Wang, Z. Fang, Y. Tai, Application of thermo-electrochemistry to simultaneous leaching of sphalerite and MnO₂, Journal of Thermal analysis and Calorimetry, 85(3) (2006) 741-743.
- [14] A. Pande, K. Gupta, V. Altekar, Single cell extraction of zinc and manganese dioxide from zinc sulphide concentrate and manganese ores, Hydrometallurgy, 9(1) (1982) 57-68.
- [15] P.K. Everett, Simultaneous leaching of zinc and manganese ores, in, Google Patents, 1970.
- [16] J. Lorenzo-Tallafigo, N. Iglesias-Gonzalez, R. Romero, A. Mazuelos, F. Carranza, Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: Kinetic study, Minerals Engineering, 125 (2018) 50-59.
- [17] N. Sadeghi, J. Moghaddam, M.O. Ilkhchi, Determination of effective parameters in pilot plant scale direct leaching of a zinc sulfide concentrate, Physicochem. Probl. Miner. Process, 53(1) (2017) 601-616.
- [18] C. Ferron, Atmospheric leaching of zinc sulphide concentrates using regenerated ferric sulphate solutions, in: Proceedings of the Lead-Zinc 2000 Symposium, the TMS Fall Extraction & Process Metallurgy Meeting. Pittsburgh, USA, October, 2000, pp. 22-25.
- [19] F. Nikkhou, F. Xia, A.P. Deditius, Variable surface passivation during direct leaching of sphalerite by ferric sulfate, ferric chloride, and ferric nitrate in a citrate medium, Hydrometallurgy, 188 (2019) 201-215.
- [20] C. Xin, H. Xia, Q. Zhang, L. Zhang, W. Zhang, Leaching of zinc and germanium from zinc oxide dust in sulfuric acid-ozone media, Arabian Journal of Chemistry, 14(12) (2021) 103450.
- [21] G. Uçar, Kinetics of sphalerite dissolution by sodium chlorate in hydrochloric acid, Hydrometallurgy, 95(1-2) (2009) 39-43.
- [22] H. Takala, Leaching of zinc concentrates at Outokumpu Kokkola plant, Erzmetall, 52(1) (1999) 37-42.
- [23] M.N. Babu, K. Sahu, B. Pandey, Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates, Hydrometallurgy, 64(2) (2002) 119-129.
- [24] T. Haakana, B. Saxén, L. Lehtinen, H. Takala, M. Lahtinen, K. Svens, M. Ruonala, X. Gongming, Outotec direct leaching application in China, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 108(5) (2008) 245-251.
- [25] Y. Fan, Y. Liu, L. Niu, T. Jing, T.-a. Zhang, Separation and purification of elemental sulfur from sphalerite concentrate direct leaching residue by liquid paraffin, Hydrometallurgy, 186 (2019) 162-169.
- [26] D. Torres, L. Ayala, R.I. Jeldres, E. Cerecedo-Sáenz, E. Salinas-Rodríguez, P. Robles, N. Toro, Leaching chalcopyrite with high MnO₂ and chloride concentrations, Metals, 10(1) (2020) 107.

Investigation of the sphalerite oxidation leaching by pyrolusite in chloride and sulfate medium

Mahmood Tirgham¹, Hossein Kamran Haghighi^{1*}, Mehdi Irannajad¹

Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

*Corresponding Author: Email: h.kamran.h@aut.ac.ir

ABSTRACT

The most important resource for zinc metal is sulfide ores which have a dissolution problem due to an inactive layer of sulfur on their surface causing the low leaching efficiency. Extensive research has been done to dissolve sphalerite in an acidic environment with various oxidants such as oxygen. In most of these researches, disadvantages such as the high cost of oxidant production, high investment cost, high depreciation of equipment, and environmental hazards are observed. In this research, acidic leaching of a sphalerite concentrate, which contains 41.235% zinc, 26.24% sulfur, and 6.6% iron, by pyrolusite in sulfate and chloride medium has been investigated. The investigated parameters include pyrolusite concentration, acid concentration, temperature, time, and solid-to-liquid ratio, each of which has been investigated at 5 levels. According to the results, the efficiency of zinc leaching reaches 85% by increasing the temperature from 25 to 85 °C. By reducing the ratio of solid to liquid from 150 to 50 g/L, zinc efficiency reaches 99.78%. Also, the sulfate leaching medium is more efficient than chloride. Comparatively, the zinc efficiency of the chloride medium has decreased by 22% in comparison with the sulfate medium under the same conditions. In the optimum condition, the efficiency of zinc leaching during 5 h reached 99.87%.

KEYWORDS

Sphalerite, Atmospheric Leaching, Pyrolusite, Oxidation, Chloride, Sulfate