



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

Mahmood Tirgham, Hossein Kamran Haghighi ^{ORCID}*, Mehdi Irannajad ^{ORCID}

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

Review History:

Received: Dec. 28, 2023

Revised: Mar. 31, 2024

Accepted: Apr. 20, 2024

Available Online: May, 03, 2024

Keywords:

Sphalerite

Atmospheric Leaching

Pyrolusite

Oxidation

Chloride

Sulfate

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%.

1- Introduction

One of the most important sources of zinc metal is sphalerite mineral, which about 70% of that in the world is supplied from this mineral [1-3]. Zinc sulfide minerals have low dissolution in common acids due to the existence of a passive layer [1, 4, 5]. The existing methods to produce zinc from sphalerite can be generally divided into pyrometallurgy and hydrometallurgy. By comparing the two methods, in terms of improving the rate and recovery of zinc dissolution from sphalerite, industries will be more inclined to hydrometallurgical processes. These methods are divided into pressure and atmospheric leaching. Atmospheric leaching has lower kinetics and efficiency compared to leaching under pressure, and different oxidants are used for the oxidation process to dissolve it. Oxygen is an important oxidant in the mentioned leaching processes which is more expensive and should be produced in an expensive plant [5-9]. Thus, an alternative one such as pyrolusite can overcome the oxygen usage challenge. Despite the fact that some studies have been done on the leaching of sphalerite with pyrolusite, but the aspects of the effect of various types of parameters and the comparison of sulfate and chloride environments are not seen in the literature. Therefore, in the current research, the effect of pyrolusite amount, acid concentration, temperature and solid to liquid ratio on the oxidative leaching of sphalerite

was investigated.

2- Methodology

In this research, the sample was prepared from the concentrate of lead and zinc mine in Koshk, Yazd, which was treated in a flotation step. After drying, the sample was homogenized to determine the particle size. Finally, after the sieve analysis, $d_{80}=106.6$ micron was obtained. After a grinding step, $d_{80}=48.6$ micron was obtained. XRD analysis shows that sphalerite is the dominant mineral of the sample. The analysis also shows SiO_2 and FeS_2 minerals. The pyrolusite used as an oxidizer is the mineral concentrate with 40% content of manganese and no iron, with silicate gangue.

3- Results and Discussion

The effect of pyrolusite concentration on zinc recovery was investigated. The results are shown in Figure (1). The results indicate that by increasing the concentration of pyrolusite from 43.47 to 173.88 g/L, after 5 hours the recovery increased from 56.67 to 71.86%. By increasing the concentration from 173.88 to 434.7 g/L, the recovery decreased from 71.86 to 61%. The reason for this increase and then decrease can be considered as a decrease in mass transfer due to low mixing.

The reason for the increase and then decrease in recovery can be explained in terms of the iron and also the manganese

*Corresponding author's email: h.kamran.h@aut.ac.ir



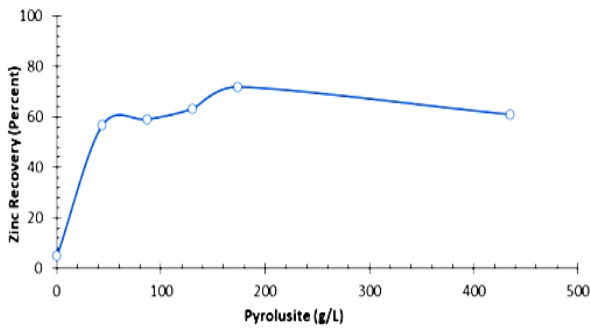


Fig. 1. The effect of pyrolusite concentration on zinc recovery: dissolution time 5 hours, temperature 55°C, sulfuric acid 1.5 mol/L, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and smaller particle sizes from 50 microns.

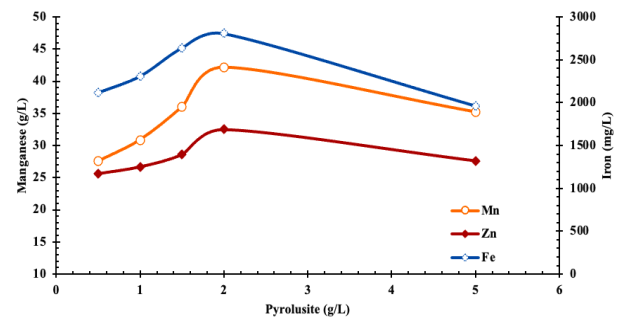


Fig. 2. The concentration of manganese, zinc, and iron in solution in different amounts of pyrolusite: dissolution time 5 hours, at 55°C, sulfuric acid 1.5 mol/L, solid to liquid ratio 100 g/L, 500 rpm, and particle dimension under 50 microns.

presence in the solution phase. Manganese does not enter the solution phase unless pyrolusite is reduced. Figure (2) shows the concentration of manganese and iron in the solution, respectively. By comparing Figure (1) with Figure (2), the cause of the increase and decrease of recovery can be justified. As mentioned, increasing the concentration of manganese in the solution means that more pyrolusite has been reduced, which has caused the oxidation of iron and sphalerite (the higher the oxidation, the more reduced manganese). As seen in Figure (2), at the concentration of 173.88 g/L of pyrolusite, maximum iron and manganese are observed, as in this concentration, the maximum recovery has been achieved. By increasing the concentration from 173.88 to 434.7 g/L, the iron concentration has decreased due to the decrease in mixing and subsequently mass transfer [10-13]. Finally, the maximum recovery was achieved at the concentration of 173.88 g/L of pyrolusite.

The concentration of acid in the leaching process must be economically reasonable. In this study, the effect of sulfuric acid concentration in the range of 0.5 to 2.5 mol/L on the recovery of zinc under the following conditions was investigated: temperature of 55°C, pyrolusite concentration of 173.88 g/L, and the solid-to-liquid ratio of 100 g/L. The results indicate that by increasing the concentration of sulfuric acid from 0.5 to 2 mol/L after 5 hours the recovery increased from 32.06 to 74.62%. In general, temperature is one of the key parameters in this process and has a positive effect on recovery. In this study, the effect of temperature in the range of 25 to 85 °C on the recovery was investigated under conditions of 2 mol/L sulfuric acid, pyrolusite concentration of 173.88 g/L, and solid-to-liquid ratio of 100 g/L. The results show that the recovery increased with increasing temperature from 34.41 to 85%. Another important factor affecting zinc recovery is the solid-liquid ratio. Generally, with the increase of the solid-to-liquid ratio, the recovery decreases due to the increase of solid particles per unit volume of the solution. In the current study by increasing the ratio of solid to liquid from 50 to 150 g/L, the recovery has decreased from 99.78

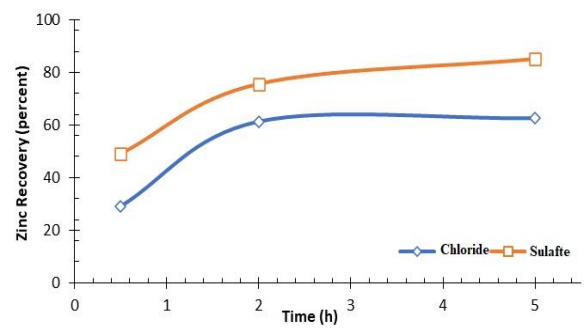


Fig. 3. Zinc recovery at different times. 2 mol/L acid, pyrolusite concentration 173.88 g/L, temperature 85°C, solid-to-liquid ratio 100 g/L, stirring speed 500 rpm, and particle dimension under 50 microns.

to 62.64 percent. After determining the optimal amount of each parameter involved in the process, the experiment was carried out with the same conditions in a chloride environment to determine the effect of two environments (sulfate and chloride) on recovery. As can be seen, the recovery after 5 hours of leaching was 62.5%. This recovery has decreased by approximately 22% compared to the recovery obtained in sulfate medium which is equal to 85% under similar conditions.

4- Conclusion

In this research, the type of leaching medium and other parameters including pyrolusite concentration, acid concentration, temperature, time, and solid-to-liquid ratio on the dissolution of sphalerite concentrate were investigated and compared. The optimal conditions obtained include sulfate dissolution medium, sulfuric acid concentration of 2 mol/L, pyrolusite 173.88 g/L, reaction time of 5 hours, reaction temperature 85°C, and solid-to-liquid ratio 50 g/L. One of the

highlights of this research is the usage of pyrolusite instead of oxygen injection into the reactor, which reduces the capital costs of the process at higher scales.

References

- [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 sulfide concentrate in acid ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 89(1-2) (2007) 72-81.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] C. Ferron, Atmospheric leaching of zinc sulfide 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.
- [13] 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.



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

محمود تیرغم، حسین کامران حقیقی^{1*}، و مهدی ایران نژاد²

دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۷
بازنگری: ۱۴۰۳/۰۱/۱۲
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱
ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۲/۱۴

کلمات کلیدی:

لیچینگ اتمسفری
اسفالریت
پیرولوژیت
اکسیدی
کلراید
سولفات

خلاصه: 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 بیشتری 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.

۱- مقدمه

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 مهم ترین منابع تأمین فلز روی از کانی اسفالریت می باشد که طبق گزارش ها، حدود ۷۰ درصد فلز روی در جهان از این کانی تأمین می شود [۱-۳]. کانی های سولفیدی روی به دلیل وجود لایه رویین (Passive Layer) در اسیدهای متداول انحلال ناچیزی دارد [۱، ۴، ۵].

روش های موجود تولید روی از اسفالریت را می توان به طور کلی به پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و تلفیقی از آن ها تقسیم بندی 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 تیخیر می شود. در ادامه مواد بدست آمده وارد محفظه هایی

که در آن ها عمل میعان صورت می گیرد شده و در طی مرحله تصفیه و سپس ریخته گری، شمش روی با گرید ۹۹/۹۹۵ درصد حاصل می گردد. مسائلی نظیر مصرف انرژی بالا و مخاطرات محیط زیستی باعث شده است که استفاده از این فرآیند با گذشت 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^۱ بوده که تلفیقی از فرآیندهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی محسوب می شود. در این فرآیند، ابتدا کنسانتره اسفالریت در دمای ۹۵۰ الی ۱۰۰۰ درجه سلسیوس تشویه شده و روی موجود در آن با خروج گاز دی اکسید گوگرد (SO₂)، تشکیل اکسید روی را می دهد. محصول حاصل وارد مرحله لیچینگ در اسید سولفوریک شده و سپس فیلتریت حاصله در مرحله الکترووینینگ و سپس ریخته گری، تبدیل به شمش روی می گردد. تصاعد گاز SO₂ در این روش باعث شده است که یک



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 فرایندها 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 پیرولولزیت 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 پیرولولزیت در تحقیقاتی مانند Mad-huchhanda 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. Mad-huchhanda 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 مکانیزی 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 الکتروپنیگ روی از محلول لیچ بدست آمده تمرکز کرده است. بنابراین در تحقیق حاضر اثر مقدار پیرولولزیت، 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 Mad-huchhanda 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 سردی،

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 به‌شمار 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، به‌صورت مستقیم مورد انحلال قرار می‌گیرد که پایین بودن نرخ انحلال اسفالریت در اسیدهای متداول صنعت از جمله چالش‌های این روش به‌شمار می‌رود. عدم تصاعد گاز SO_2 در این فرایندها از نقاط قوت آن به‌شمار 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 سولفور 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]. به‌طور 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 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 فرایندهای صنعتی جایگزین شوند. هزینه عملیاتی بالا، استهلاک زیاد تجهیزات، مخاطرات

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	۲۷/۲۹	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)
۴۱/۲۴	۲۶/۲۴	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 پیرولوژیت (g/L)
۲۵ - ۴۰ - ۵۵* - ۷۰ - ۸۵	دما (°C)
۵۰ - ۷۵ - ۱۰۰* - ۱۲۵ - ۱۵۰	نسبت جامد به مایع (g/L)

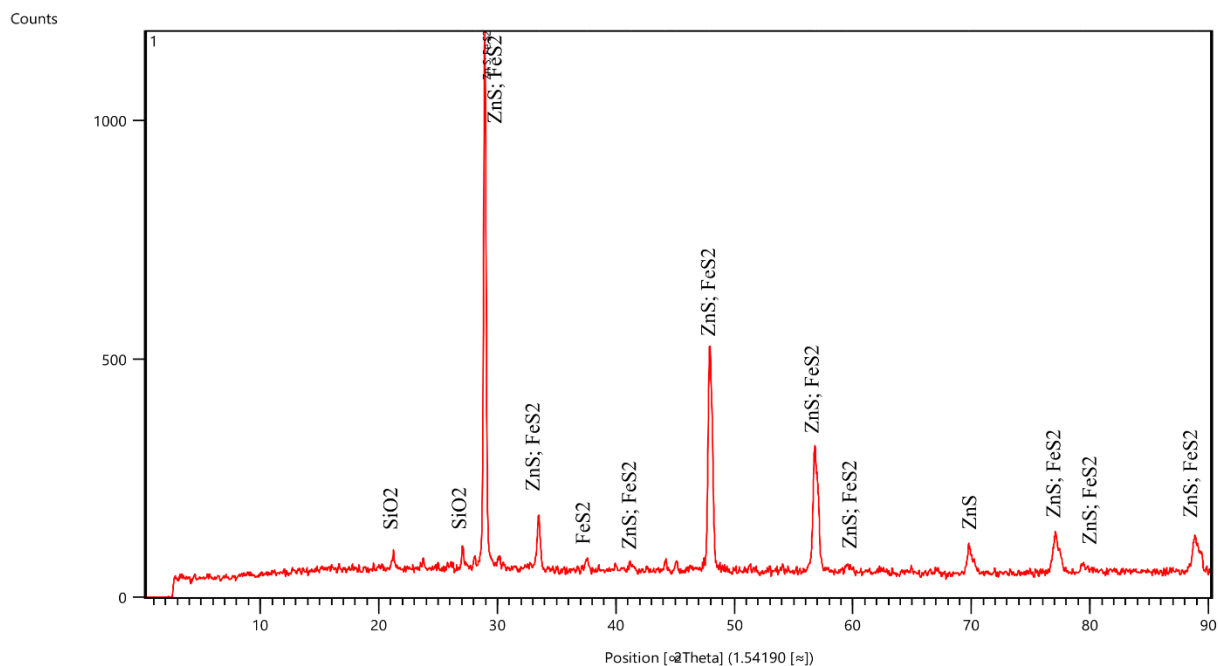
* محدوده در نظر گرفته شده برای شروع بررسی

از شیشه سه دهانه ۵ لیتری شیشه‌ای، همزن مکانیکی شرکت Drag-on Lab مدل OS20-Pro در این آزمایش ها 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 محلول ها به روش استاندارد ASTM D974-14 اندازه گیری شد.

۲-۲- لیچینگ اسفالریت با پیرولوژیت

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 باقی‌مانده در محیط و $Fe_2(SO_4)_3$ اکسید می‌شود. اعتقاد بر این

$d_{80}=106/6$ 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 نشان‌دهنده 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 ($H_2SO_4 - 98\%$) و اسید هیدروکلریک ($HCl - 38\%$) مجللی 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.



شکل ۱. طیف XRD نمونه کنسانتره سولفور روی

Fig. 1. XRD spectrum of zinc sulfide concentrate sample

۲-۳- معادلات مورد نیاز در محاسبات

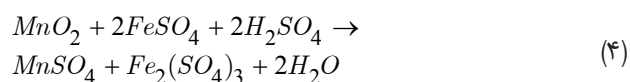
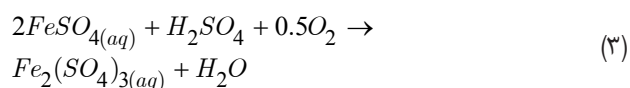
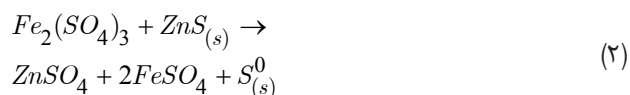
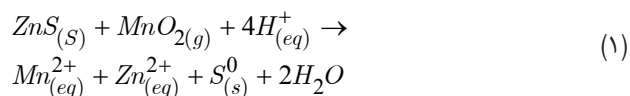
بازیابی فلز روی از کنسانتره در هر لحظه با توجه به غلظت یون (C) در فاز محلول مطابق با رابطه ۵ نوشته می‌شود:

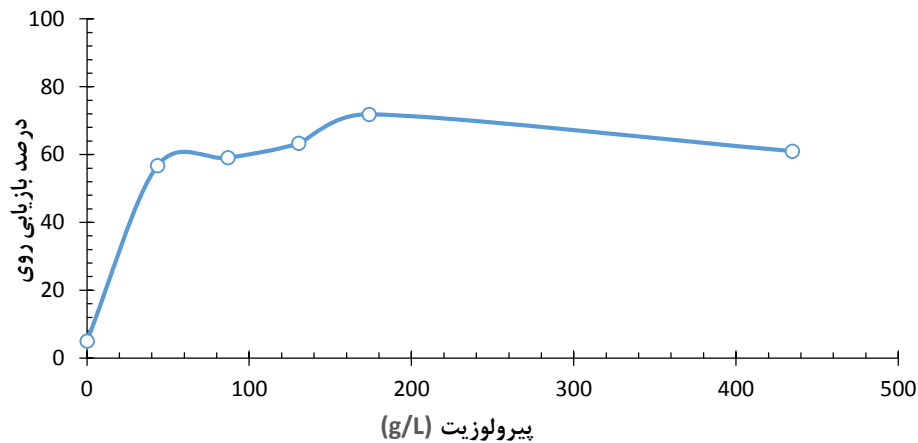
$$R = \frac{C.V}{M.g} \times 100 \quad (5)$$

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 می‌کند.

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

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].





شکل ۲. تأثیر غلظت پیرولوزیت 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.

Fig. 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.

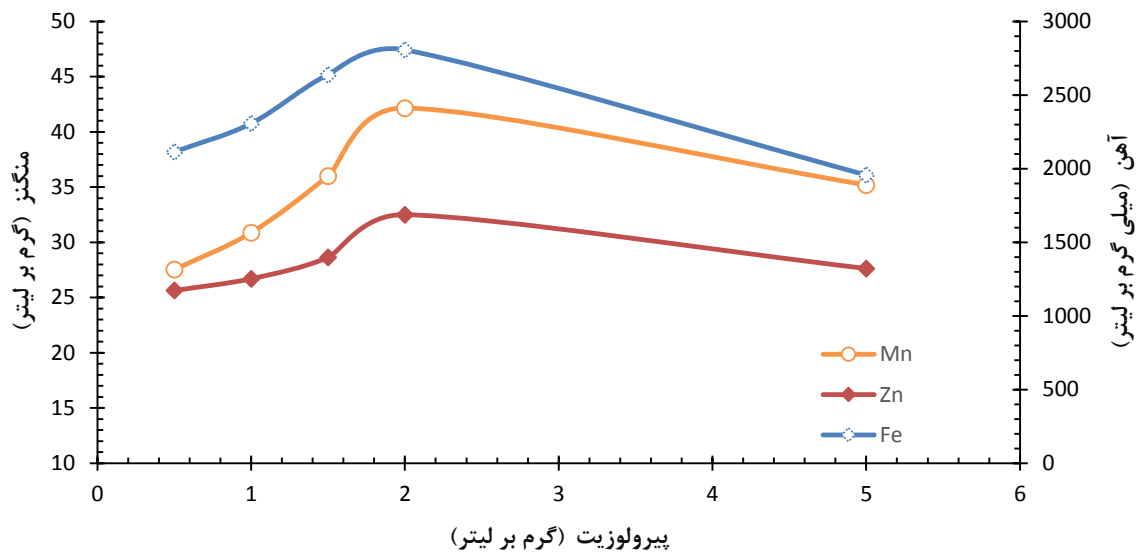
علت این افزایش و سپس کاهش بازیابی را می‌توان برحسب آهن موجود در محیط و همچنین منگنز راه‌یافته به فاز محلول بیان کرد. چراکه پیرولوزیت در محیط‌های اسیدی نامحلول بوده و برای انحلال آن از روش‌هایی نظیر تشویه احیایی و یا لیچینگ احیایی بهره می‌گیرند. به عبارتی پیرولوزیت تا احیاء نشود، منگنزی وارد فاز محلول 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 پیرولوزیت بیش‌تری احیاء شده که موجب اکسید شدن آهن و ذرات اسفالریت موجود در محیط شده است (هرچه اکسیداسیون بیش‌تر باشد، منگنزه‌های احیاء شده نیز افزایش می‌یابد). همان‌طوری که در شکل (۳) مشاهده می‌شود در غلظت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر پیرولوزیت، 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 پیرولوزیت حداکثر بازیابی حاصل شد، این غلظت به‌عنوان حالت بهینه غلظت پیرولوزیت در

که در آن، M همان وزن کنسانتره شارژ شده بر حسب گرم، g عیار فلز روی در خوراک شارژ شده، M_f 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 پیرولوزیت

اثر غلظت پیرولوزیت 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 پیرولوزیت از ۴۳/۴۷ الی ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، بازیابی پس از ۵ ساعت از ۵۶/۶۷ به ۷۱/۸۶ 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 می‌توان کاهش انتقال جرم در نتیجه کاهش اختلاط محیط در نظر گرفت. چراکه پیرولوزیت به‌صورت جامد بوده و با افزایش آن در محیط موجب افزایش نسبت وزنی MnO_2/ZnS شده که در نهایت به دلیل کاهش در انتقال جرم، بازیابی کاهش یافته است.



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 هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچکتر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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.

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.

۳-۳- اثر دما

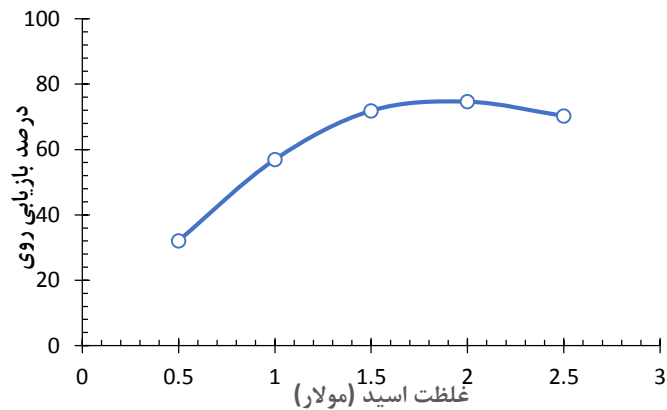
به طور کلی دما یکی از پارامترهای کلیدی و ترمودینامیکی در این فرآیند محسوب می‌شود و تأثیر مثبتی را بر بازیابی دارد به طوری که می‌توان گفت با افزایش آن بازیابی و سینتیک انحلال نیز افزایش می‌یابد. طبق گزارش‌های تحقیقاتی، به هنگام لیچینگ چنین کانی‌هایی گوگرد موجود در ساختار کانی بسته به دما می‌تواند به گوگرد 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 پیرولوژیت ۱۷۳/۸۸ گرم

نظر گرفته شد.

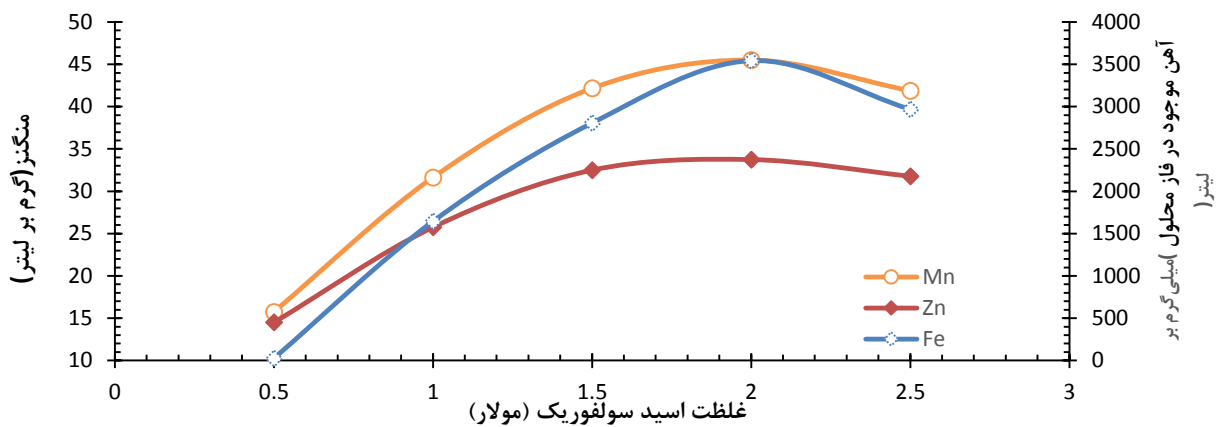
۳-۲- اثر غلظت اسیدسولفوریک

نکته مهم در خصوص لیچینگ این است که غلظت اسید مصرفی باید به گونه‌ای 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 غلظت‌های بالاتر اسید به پدیده نمک زدایی (Salting-out) مربوط است [۲۰]. در شکل (۵) غلظت منگنز و آهن موجود در محیط در غلظت‌های مختلف اسیدسولفوریک آورده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود (قیاس بین شکل (۴) با شکل (۵)) حداکثر بازیابی (غلظت اسید ۲ مولار) زمانی است که در محیط حداکثر غلظت منگنز



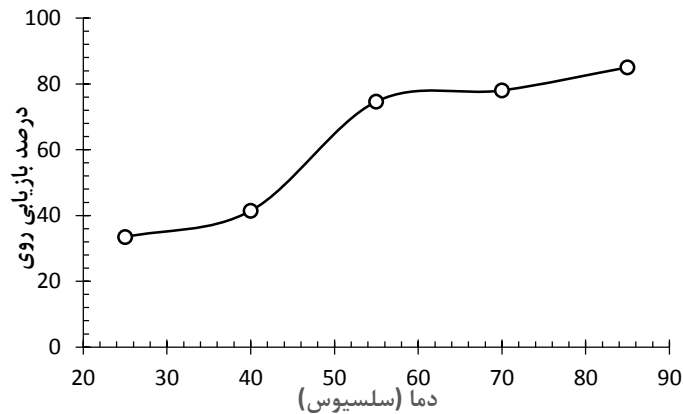
شکل ۴. تأثیر غلظت اسیدسولفوریک بر بازیابی روی در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، دما ۵۵ درجه سلسیوس، پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچکتر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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، پیرولوزیت 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.

Fig. 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.



شکل ۶. اثر دما بر بازیابی روی در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، اسیدسولفوریک ۲ مولار، پیرولوزیت 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.

Fig. 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.

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.

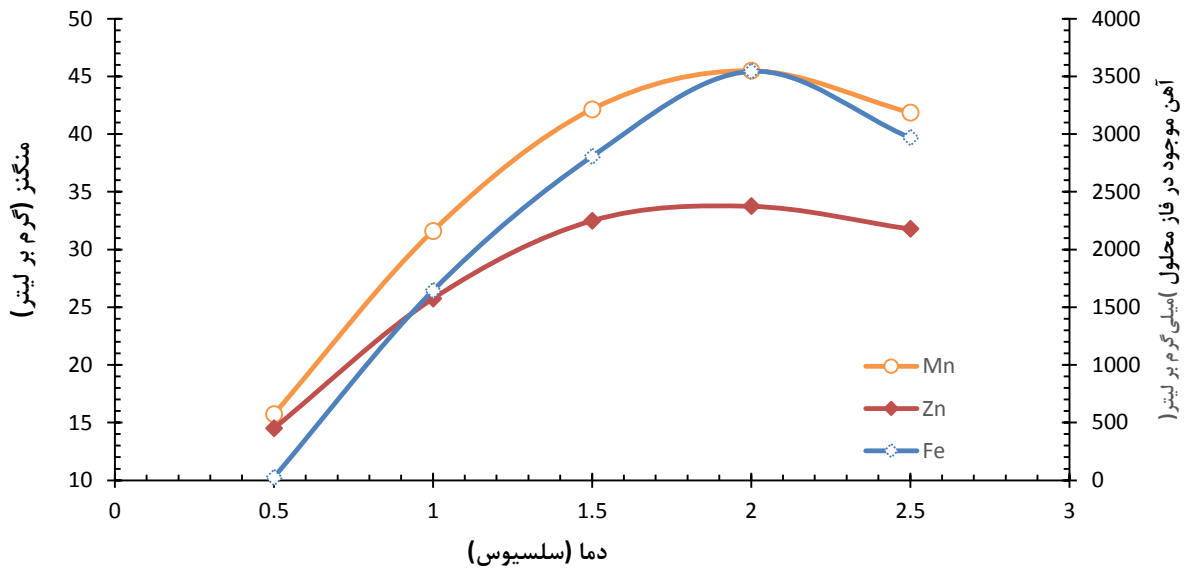
۴-۴- نسبت جامد به مایع

از عوامل مهم تأثیرگذار بر بازیابی روی، نسبت جامد به مایع بوده که در این بخش بدان پرداخته شده است. به طور 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 اسیدسولفوریک ۲ مولار، غلظت پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما واکنش 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. به طوری که بازیابی پس از ۵ ساعت، با افزایش نسبت

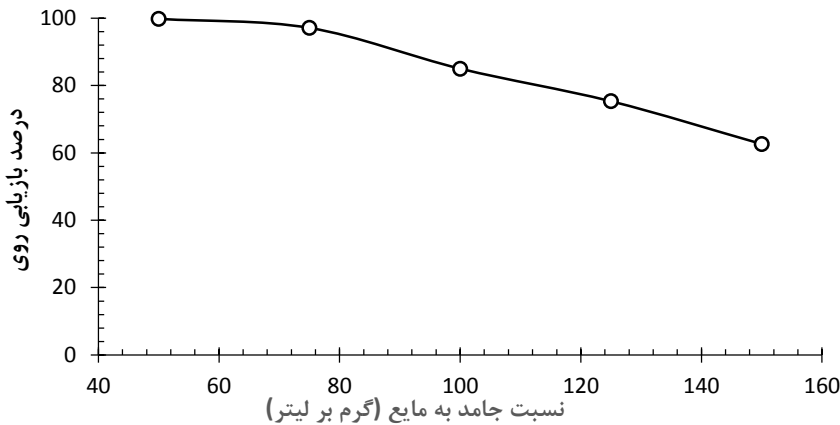
بر لیتر و نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۶) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، بازیابی افزایش یافته است؛ به طوری که بازیابی پس از ۵ ساعت، با افزایش دما از ۲۵ به ۸۵ درجه سلسیوس، از ۳۴/۴۱ به ۸۵ درصد افزایش یافته است. علت افزایش می‌تواند تأثیر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

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 [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



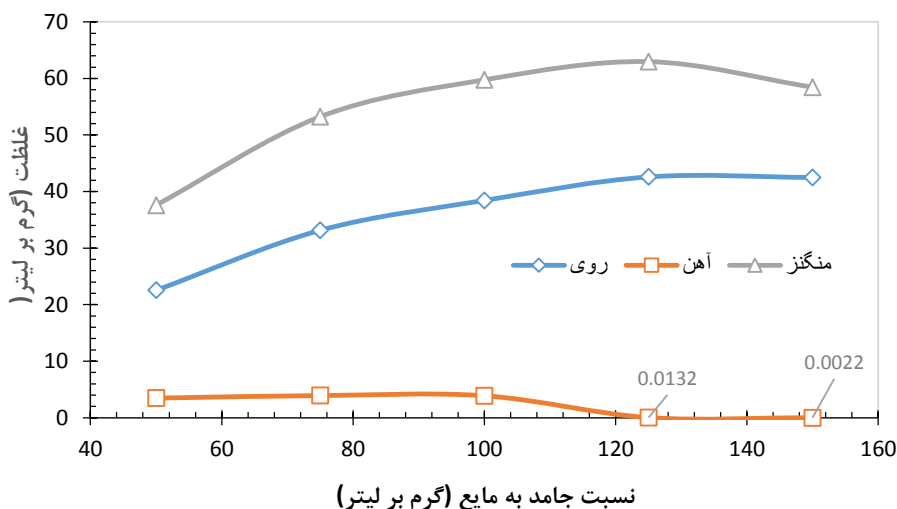
شکل ۷. غلظت منگنز، روی و آهن محیط در دماهای مختلف آزمایش در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، اسید سولفوریک ۲ مولار، پیرولوزیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچکتر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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.



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

Fig. 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

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

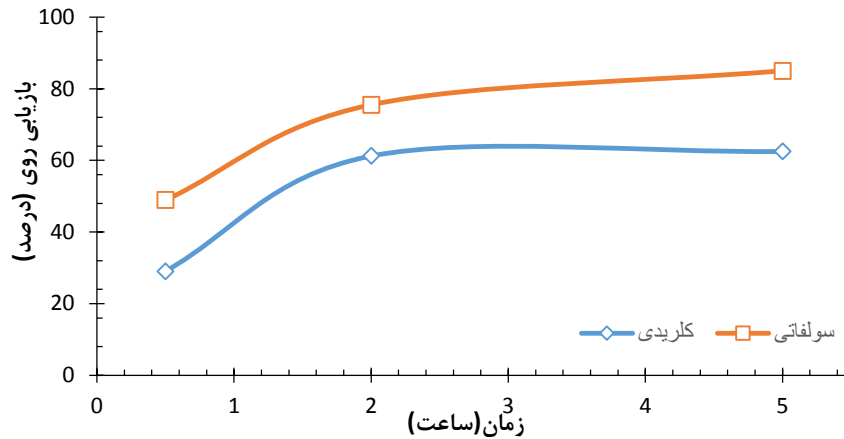
عنوان حالت بهینه لیچینگ در نظر گرفته شد که در این حالت بازیابی ۹۹/۷۸ درصد حاصل شده است.

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 پیرولولویت 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. همان طوری که مشاهده می‌شود بازیابی پس از ۵ ساعت لیچینگ، ۶۲/۵

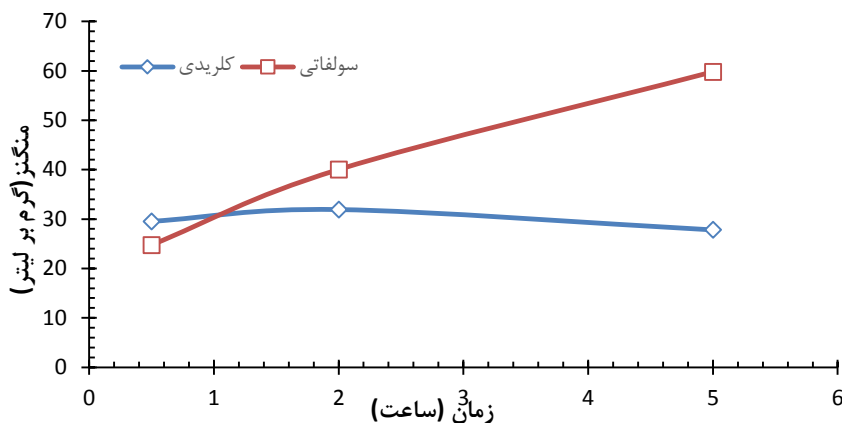
جامد به مایع از ۵۰ به ۱۵۰ گرم بر لیتر، به ترتیب از ۹۹/۷۸ به ۶۲/۶۴ درصد کاهش یافته است. چراکه به دلیل افزایش سهم اسفالریت در محیط انحلال، غلظت گوگرد عنصری که عامل تشکیل لایه رویین بر سطح ذرات است، با افزایش سهم جامد افزایش پیدا می‌کند. با افزایش غلظت گوگرد عنصری که در طی انحلال اسفالریت در محیط آزاد می‌شود، 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.

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



شکل ۱۰. بازیابی روی در زمان‌های مختلف در شرایط: ۲ مولار، غلظت پیرولوئیت 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 کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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.

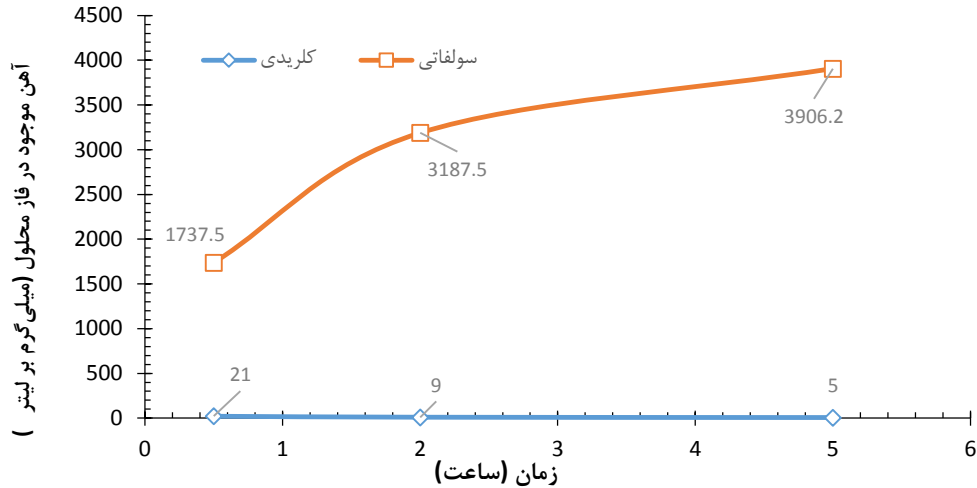


شکل ۱۱. غلظت منگنز در محیط انحلال در طی لیچینگ اسفالریت در شرایط: ۲ مولار، غلظت پیرولوئیت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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.

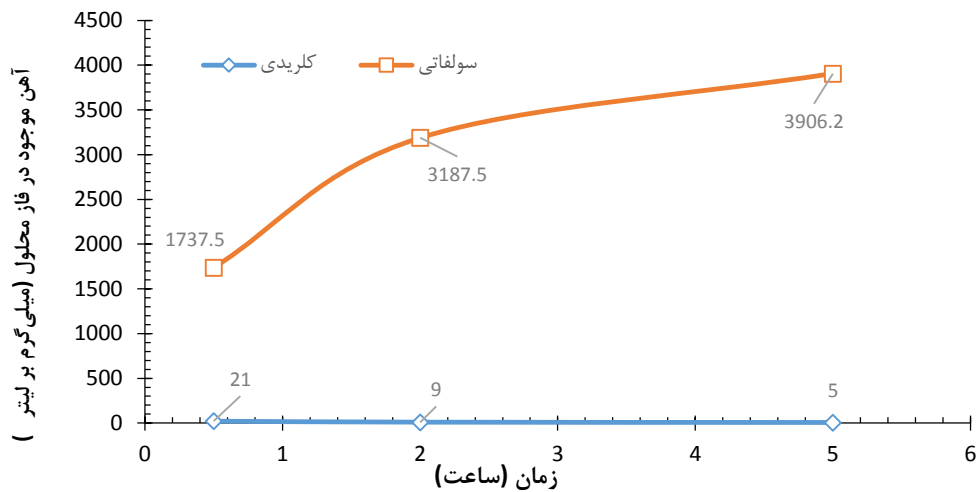
حداکثر غلظت منگنز در محیط روبه‌رو هستیم. پس از ۵ ساعت زمان انحلال غلظت منگنز به ۲۷/۸۱ گرم بر لیتر رسید که این عدد در مقایسه با ۵۹/۷۷ گرم بر لیتر که در محیط سولفات در شرایط مشابه حاصل شده است، عدد بسیار کمتری است. دلیل این کاهش به دلیل اکسید شدن منگنز در محیط و سپس ترسیب آن است. در شکل (۱۱) مقایسه‌ای بین غلظت منگنز در شرایط مشابه در دو محیط سولفاتی و کلریدی آورده شده است.

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. به طوری که در زمان ۲ ساعت با



شکل ۱۲. pH محیط انحلال در طی لیچینگ اسفالریت در شرایط: اسید ۲ مولار، غلظت پیرولوویت 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.

Fig. 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.

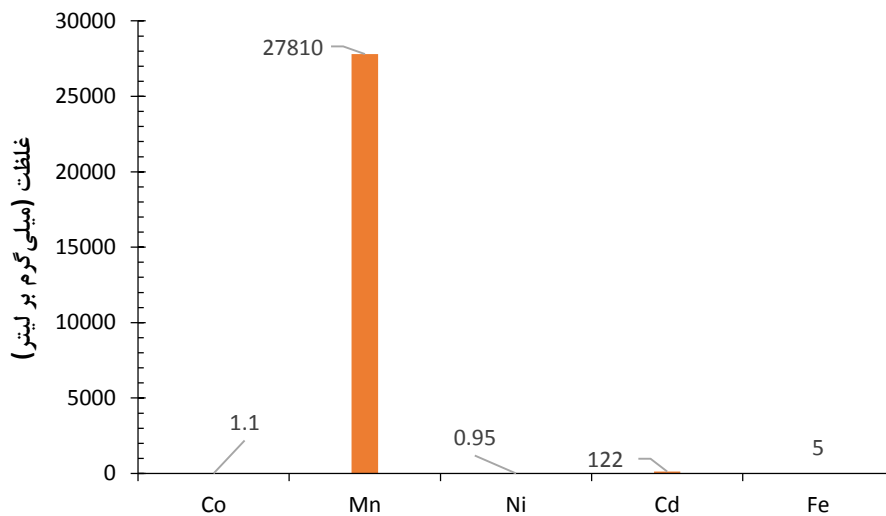


شکل ۱۳. غلظت آهن در محیط انحلال در طی لیچینگ اسفالریت در شرایط: اسید ۲ مولار، غلظت پیرولوویت ۱۷۳/۸۸ گرم بر لیتر، دما ۸۵ درجه سلسیوس، نسبت جامد به مایع ۱۰۰ گرم بر لیتر، سرعت هم زدگی ۵۰۰ دور بر دقیقه و ابعاد ذرات کوچک تر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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.

می‌شود، غلظت آهن به دلیل افزایش pH و همچنین اکسند بودن محیط پس از ۵ ساعت زمان انحلال به ۶ میلی‌گرم 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

در شکل (۱۲) تغییرات pH محیط در حین انحلال اسفالریت آورده شده است. مشاهده می‌شود که در زمان‌های ۰/۵ الی ۵ ساعت pH افزایش یافته که نشان دهنده انحلال کانی‌ها در این زمان‌ها بوده است. در شکل (۱۳) میزان آهن موجود در محیط انحلال آورده شده است. همان‌طوری مشاهده



شکل ۱۴. غلظت ناخالصی‌های موجود در محیط در شرایط: زمان انحلال ۵ ساعت، اسید هیدروکلریک ۲ مولار، غلظت پیرولوژیت 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 کوچک‌تر از ۵۰ میکرون.

Fig. 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.

با چالش‌هایی نظیر ترسیب آهن در مرحله لیچ اسیدی روبه‌رو نمی‌شویم. با توجه به اثر غلظت اسید بر بازیابی، می‌توان گفت که برای انحلال اسفالریت و یا کانی‌های سولفور، اسیدسولفوریک به دلیل پایداری، مقرون‌به‌صرفه‌تر بودن و همچنین عدم ایجاد خوردگی در بخش‌های بعدی عملیات (به دلیل عدم ایجاد کمپلکس‌های فلزی) انتخاب بهتری خواهد بود.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نوع محیط انحلال و سایر پارامترها شامل غلظت پیرولوژیت، 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، پیرولوژیت 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 بازیابی‌های بالا در لیچینگ

پیرولوژیت و کلر انجام شده، تشکیل رسوبات کلرید آهن در pH‌های 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 $(Fe(OH)_3)$ یا کلریدی کاهش می‌یابد، چراکه محیط انحلال اکسند بوده و با اکسید شدن به حالت سه‌ظرفیتی خود، آهن به صورت هیدروکسیدی از محیط خارج می‌شود. در شکل (۱۴) غلظت ناخالصی‌های موجود در محیط انحلال پس از اتمام آزمایش آورده شده است که همانطوری که مشاهده می‌شود، مهمترین این ناخالصی‌ها را منگنز تشکیل می‌دهد.

در نهایت، با توجه به نتایج حاصل شده می‌توان 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 می‌شود باعث می‌شود، 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 می‌کنند. با خارج شدن این عناصر از محیط انحلال، با کاهش بازیابی روبه‌رو می‌شویم. در مقابل در محیط سولفاتی به دلیل عدم واکنش‌پذیری زیاد اسید سولفوریک با عناصر موجود در محیط،

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*.

اسفالریت را غلظت پیرولوویت، دما و نسبت جامد به مایع تشکیل می‌دهد که به طور کلی با افزایش غلظت پیرولوویت و دما و کاهش نسبت جامد به مایع، بازیابی افزایش می‌یابد. 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 می‌شود. 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 مهم‌ترین عوامل در دستیابی به بازیابی‌های بالا بوده به طوری که با افزایش آن از ۳۰ به بالای ۸۵ درجه سلسیوس باعث افزایش حدود ۳ برابری بازیابی می‌شود. از نکات برجسته این تحقیق می‌توان به عدم نیاز تزریق اکسیژن به داخل راکتور اشاره نمود که باعث کاهش هزینه‌های سرمایه‌ای فرآیند در مقیاس‌های بالاتر می‌شود.

منابع

- [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*,

- 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.
- 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

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. Tirgham, H. Kamran Haghghi, M. Irannajad, Investigation of the sphalerite oxidation leaching by pyrolusite in chloride and sulfate medium, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 56(4) (2024) 497-514.

DOI: [10.22060/ceej.2024.22898.8070](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.22898.8070)

