

بررسی پارامترهای حل‌سازی در بازیابی فلزات با ارزش از سرباره کوره ذوب برنج

امیرحسین صمدی^۱، امیرحسین نوبری^۱، امیر فرامرزی^۲، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۳

چکیده

در این پژوهش تلاش شده است که با توجه به تولید قابل ملاحظه سرباره حاصل از کوره‌های ذوب برنج در کشور، مقدار قابل توجه فلزات با ارزش مس و روی در آن و همچنین افزایش قیمت جهانی این دو فلز، روشی مناسب برای بازیابی آنها در مرحله حل‌سازی ارائه گردد. به منظور استخراج حداکثر مس و روی توسط حلال (اسید سولفوریک)، پارامترهای مختلف از جمله زمان حل‌سازی، نسبت وزن سرباره به میزان اسید موجود در محلول ($2/4 - 0/3$ gr/milt)، غلظت اسید (۱ تا ۱۰ مولار) و دمای حل‌سازی ($22 - 77$ °C) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به منظور بالا بردن استخراج فلز مس، افزودن پراکسید هیدروژن (H_2O_2) بررسی گردید. نتایج بدست آمده از آزمایشات نشان داد افزایش زمان و دما باعث حل‌سازی بیشتری می‌گردد هرچند که اثر دما بسیار قابل ملاحظه تر می‌باشد. غلظت اسید و نسبت وزن سرباره به میزان اسید بهینه به ترتیب ۲ مولار و $1/2$ gr/mlit می‌باشد. همچنین افزودن پراکسید هیدروژن تا ۲۵٪ حجمی به محلول باعث افزایش قابل توجهی در حل‌سازی مس می‌گردد.

کلمات کلیدی: سرباره برنج‌ریزی، بازیابی، مس، روی، حل‌سازی

مقدمه

بارانوسکی و همکارانش بر روی انواع ترکیبات مس موجود در مات مس و سرباره گرفته شده از تولید مس در گلوگو مطالعه نمودند و با زحمت بسیار به نتایج مناسبی دست یافتند [۱]. منشیت و ژوروشی بر مبنای هیدرومتالورژی روشی ارائه دادند تا فلزات موجود در ضایعات کارخانه‌های برنج که شامل مس، روی و سرب می‌باشند را بازیافت نمایند، در این پروسه آزمایش بر روی حلال‌های مختلفی نظیر اسید سولفوریک، آمونیاک، اسید هیدروکلرید، اسید استیک و سیانید انجام گرفت. سپس در آزمایش‌ها به بررسی اثر شرایط حل‌سازی نظیر سرعت دمش هوا و دما پرداخته شد و بر این اساس اسید سولفوریک حاوی سولفات مس همراه با اکسیژن حل شده به عنوان بهترین حلال بوده است [۲]. آلاین و گابالاه و

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف؛

^۲ دانشجوی کارشناسی دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف؛

^۳ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف؛

همکارانش در تحقیقاتشان به توصیف روش جدیدی برای استخراج فلزات استراتژیکی نظیر $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ می‌پردازند که براساس ترکیبی از روش‌های هیدرو و پیرومتالورژی می‌باشد. طراحی موفقیت‌آمیز محلول‌های قلیایی و اسیدی برای حل‌سازی سرباره‌های صنعتی براساس ساختار این مواد آمورف سبب حل شدن انتخابی فلزات اقتصادی، کمتر شدن مصرف معرف‌های شیمیایی، کم شدن رسوبات سمی و افزایش میزان بازیابی ($\geq 85\%$) می‌شود [۴ و ۳]. شیباساکی و هاسگاوا ترکیبی از عملیات هیدرومتالورژی برای گرد و غبار ذوب مس و سرباره مس ذوب شده را بکار بردند. نشان داده شد که حدوداً ۸۰٪ مس در سرباره در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با 200 Kg/m^3 اسید سولفوریک قابل استخراج می‌باشد که شرایط آزمایش نسبت ۱۵۰ کیلوگرم مواد جامد بر m^3 و ۶ - ۴ ساعت حل‌سازی در محیط اکسیدی می‌باشد. در مقایسه می‌توان گفت که حل‌سازی گرد و غبار ذوب مس نسبتاً ساده تر می‌باشد [۵]. کورک و همکارانش روشی برای تولید اکسید سرب به مقدار اقتصادی از سرباره مس و سرب ناشی از کوره امپریال اسملتینگ سولفیدی در استرالیا بیان کردند. این پروسه حل‌سازی ترکیبات سرب موجود در سرباره را توضیح می‌دهد. به محلول غنی از سرب کربن‌دهی می‌شود تا کربنات سرب از آن جدا شود [۶]. گای و همکارانش بر روی حل‌سازی کلرید مس در یک کمپلکس سنگ معدن مس، روی و سرب مطالعاتی انجام دادند. او پروسه‌ای برای بازیافت مس، روی و سرب از ضایعات کارخانجات برنج پیشنهاد داد. این پروسه براساس حل‌سازی انتخابی برای جداسازی مس و روی از سرب می‌باشد. مس و روی نمک‌های محلول در حلال تشکیل می‌دهند، درحالی‌که سرب نمک غیر محلول تشکیل می‌دهد. محلول شامل مس و روی می‌تواند بوسیله پروسه‌های مختلفی مانند SX و الکترووینینگ تولید مس و روی فلزی به منظور استفاده مجدد نمایند. رسوبات باقی‌مانده حل نشده به کربنات سرب یا هیدروکسید کربنات سرب تبدیل شده‌اند که ممکن است با تکلیس بتوان آنها را به لیتارژ (PbO) تبدیل نمود [۷]. بارنیت و همکارانش پروسه‌ای برای گرد و غبار کوره قوس الکتریکی فولاد کربنی که شامل روی، سرب، مس و کلسیم می‌باشد طراحی کردند. اسید استیک با غلظت بالا برای حل‌سازی اکثر فلزات سنگین، سولفید هیدروژن برای جداسازی فلزات سنگین بصورت سولفید و اسید سولفوریک برای جداسازی کلسیم بصورت ژپس (سنگ گچ) مورد استفاده قرار گرفتند [۸]. بزورا تمام فلزات با ارزش از کف‌گیری کارخانجات برنج شامل بیشتر از ۸۵٪ فلزات نظیر مس و روی اولیه در آلیاژ و اکسید روی را بازیابی کرد. کف گرفته شده، خرد شده و سپس آسیاب شده و با HCl و اسید سولفوریک در pH برابر ۱/۵ - ۰/۱ واکنش می‌دهد. محلول بدست آمده از نمک‌های روی بطور مداوم جمع‌آوری می‌شود [۹]. رابا نشان داد که پراکسید هیدروژن در پروسه حل‌سازی مس و روی به روش هیدرومتالورژی کمک می‌کند. بعضی از اثرات در دمای بالاتر هم با اسید و هم با آمونیاک بررسی شد [۱۰]. ولف و بارون-هنک ضایعات اکسیدی برنج با دانه‌بندی مناسب را بوسیله حل‌سازی در محلول HCl بازیابی نمودند [۱۱].

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور رسیدن به روش بهینه برای حل‌سازی سرباره برنج‌ریزی آزمایشاتی شامل اثر نسبت وزن خاکه به میزان اسید موجود در حلال (gr/mlit)، غلظت اسید در نسبت خاکه به اسید مشخص، اثر دما و همچنین اثر افزودنی (پراکسید هیدروژن H₂O₂) بر میزان حل‌سازی انجام گرفت.

ماده اصلی مورد آزمایش در این تحقیق سرباره برنج‌ریزی می‌باشد که پس از انجام مراحل تغلیظ ابتدایی و مش‌بندی، خاکه‌ای با ابعاد زیر ۱۰۰۰ میکرون بدست آمد و آنالیز XRF بر روی آن انجام شد (۷۶/۵۸% ZnO و ۱۹/۴۹% CuO). تغلیظ ابتدایی بصورت تغلیظ ثقلی و سپس خشک کردن بوسیله Oven و مش‌بندی به کمک دستگاه مکانیکی صورت گرفت.

مواد شیمیایی آب مقطر، اسید سولفوریک، پراکسید هیدروژن و وسایل Heater، دماسنج، همزن، کاغذ صافی و ظروف آزمایشگاهی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آنالیز نمونه‌ها به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده‌اند.

- اثر نسبت وزن خاکه به میزان اسید موجود در حلال ($\frac{X}{V}$)

در اولین قدم برای مشخص کردن میزان خاکه بهینه اضافه شده به محلول حل‌سازی با غلظت مشخص اسید، در حجم مشخص ۱۰۰cc محلول اسید سولفوریک ۲ مولار، ۸ نمونه با مقادیر مختلف خاکه بوسیله همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰rpm به مدت ۱ و ۲ ساعت مورد آزمایش قرار گرفت. وزن خاکه (X) بر حسب گرم و میزان حجم اسید بکار رفته در محلول (V) بر حسب میلی لیتر در نظر گرفته شده است. نتایج بدست آمده در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده‌اند.

- اثر غلظت اسید در $\frac{X}{V}$ ثابت

با توجه به نتیجه بدست آمده در آزمایشات (شماره بخش قبل) در $\frac{X}{V}$ برابر ۱ و ۱/۲، ۶ نمونه با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک در حجم مشخص ۱۰۰cc بوسیله همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۲۵۰rpm در مدت ۲ ساعت مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج بدست آمده در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

- تأثیر دما بر میزان حل‌سازی

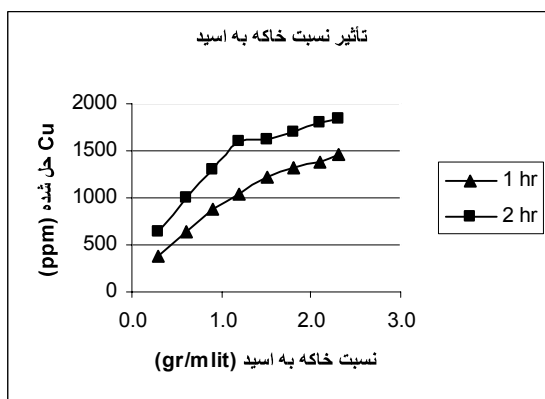
بر اساس نتایج مشاهده شده در این آزمایش $\frac{X}{V}$ برابر ۱/۲ و محلول اسید سولفوریک با غلظت ۲ مولار انتخاب گردید و ۴ نمونه در حجم مشخص ۱۰۰cc در دماهای متفاوت بر روی Heater با همزن مغناطیسی با سرعت ۲۵۰rpm و در زمان‌های ۱ و ۲ ساعت قرار داده شد. نتایج بدست آمده در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود.

- تأثیر افزودنی پراکسید هیدروژن بر روی حل‌سازی

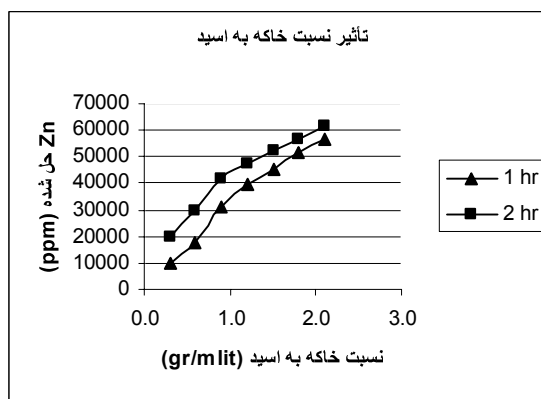
در این بخش آزمایشات بر روی ۳ نمونه با مقدار مختلف پراکسید هیدروژن اضافه شده در محلولی به حجم ۱۰۰cc و با نسبت $\frac{X}{V}$ برابر ۱/۲ و غلظت اسید سولفوریک ۲ مولار در دمای محیط انجام گرفت. بدین منظور به کمک همزن مغناطیسی با سرعت ۲۵۰rpm به مدت ۱ و ۲ ساعت نمونه‌ها مورد حل‌سازی قرار گرفته‌اند. نتایج بدست آمده از این آزمایش در شکل‌های ۷ و ۸ ذکر گردیده است.

یافته‌ها

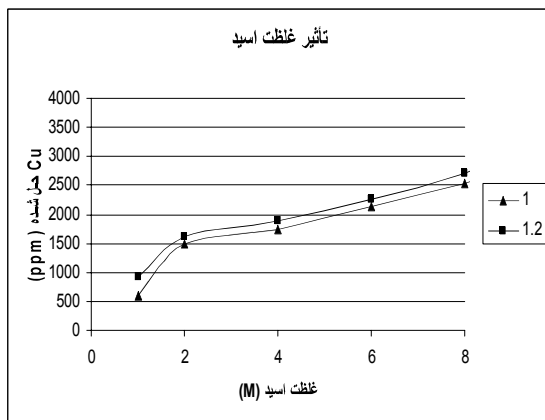
کلیه نتایج بدست آمده طبق آزمایشات بیان شده در قسمت روش تحقیق در شکل‌های زیر به ترتیب آمده است (شکل‌های ۱-۸):



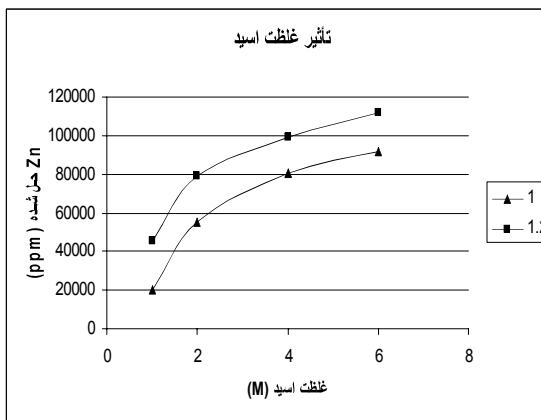
شکل ۲: تأثیر نسبت خاکه به اسید بر میزان حل‌سازی مس



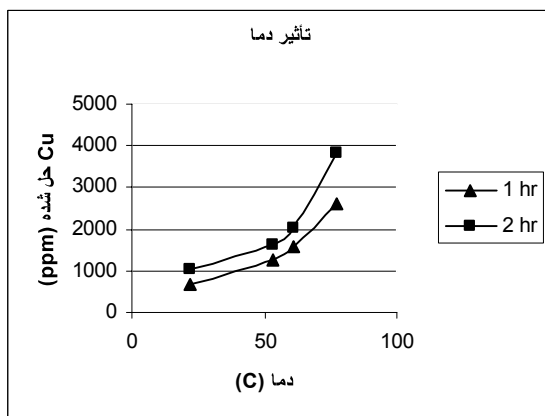
شکل ۱: تأثیر نسبت خاکه به اسید بر میزان حل‌سازی روی



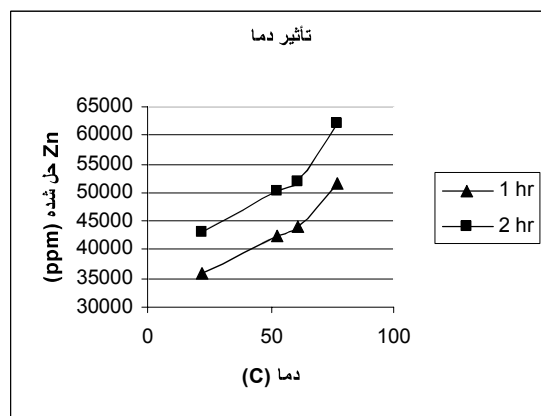
شکل ۴: تأثیر غلظت اسید بر میزان حل‌سازی مس



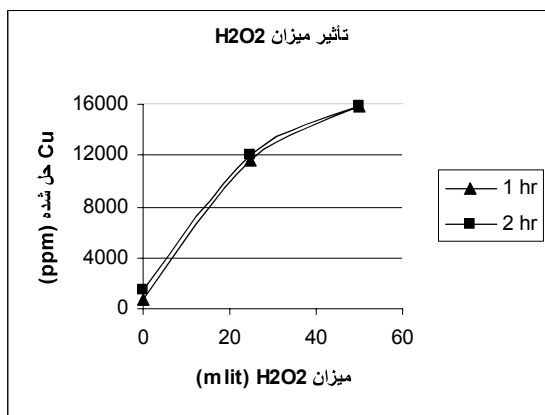
شکل ۳: تأثیر غلظت اسید بر میزان حل‌سازی روی



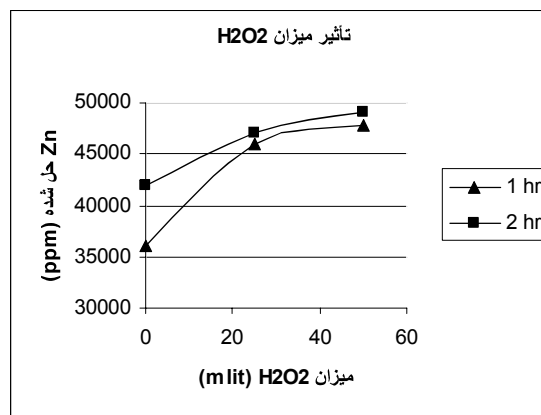
شکل ۶: تأثیر دما بر میزان حل سازی مس



شکل ۵: تأثیر دما بر میزان حل سازی روی



شکل ۸: تأثیر پراکسید هیدروژن بر میزان حل سازی مس



شکل ۷: تأثیر پراکسید هیدروژن بر میزان حل سازی روی

بحث

- اثر نسبت وزن خاکه به میزان اسید موجود در حلال ($\frac{X}{V}$)

با توجه به شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده شد که با افزایش نسبت خاکه به اسید میزان مس و روی حل شده در حلال نیز افزایش یافته است. در شکل ۱ در زمان حل سازی ۱ ساعت هیچ نقطه بهینه‌ای برای حل سازی مشاهده نگردید ولی در زمان حل سازی ۲ ساعت در $\frac{X}{V}$ برابر ۱ نقطه بهینه‌ای مشاهده شد. نقطه بهینه در حل سازی بیانگر نسبتی از خاکه به اسید است که بعد از آن میزان حل سازی افزایش چندانی ندارد. در شکل ۲ در زمان حل سازی ۱ ساعت نقطه بهینه در $\frac{X}{V}$ برابر ۱/۵ و در زمان حل سازی ۲ ساعت در $\frac{X}{V}$ برابر ۱/۲ بدست آمد. این امر به سبب اشباع شدن محلول، کاهش قدرت حل سازی اسید به سبب افزایش خاکه، کاهش کیفیت هم‌زدن به علت غلیظ شدن محلول می‌باشد.

- اثر غلظت اسید در $\frac{X}{V}$ ثابت

با توجه به نودارهای ۳ و ۴ با افزایش غلظت اسید میزان حل سازی افزایش می یابد. در شکل ۳ در $\frac{X}{V}$ برابر ۱ و $\frac{1}{2}$ نقطه بهینه حل سازی در غلظت اسید ۲ مولار می باشد و در شکل ۴ نیز در $\frac{X}{V}$ برابر ۱ و $\frac{1}{2}$ نقطه بهینه در غلظت اسید ۲ مولار مشاهده شد. منظور از نقطه بهینه غلظت اسیدی است که پس از آن میزان حل سازی افزایش چندانی نداشته است. دلایل این اتفاق را می توان در اشباع شدن محلول و کاهش شدید قدرت هم زدن به علت غلیظ شدن بیش از حد محلول دانست.

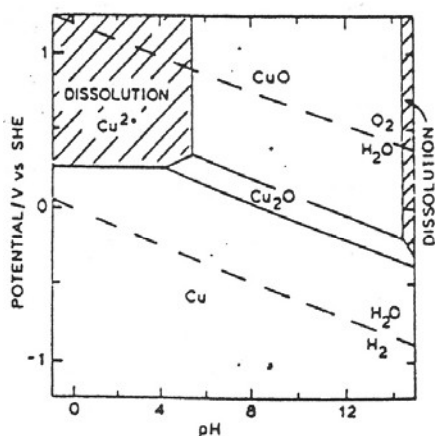
- تأثیر دما بر میزان حل سازی

با توجه به شکل های ۵ و ۶ با افزایش دما میزان حل سازی نیز افزایش پیدا کرده است. در شکل ۶ در ۱ و ۲ ساعت حل سازی مشاهده می شود که هر چه دما افزایش پیدا کند، میزان مس حل شده نیز افزایش پیدا کرده ولی از ۶۰ درجه سانتیگراد به بالا بطور بسیار شدیدی افزایش یافته. در شکل ۵ نیز در ۱ و ۲ ساعت حل سازی رفتار مشابهی دیده می شود، یعنی با افزایش دما میزان روی حل شده افزایش پیدا کرده و از ۶۰ درجه سانتیگراد به بالا این افزایش بسیار شدید است. با افزایش دما هم سینتیک انجام واکنش ها و هم میزان حد اشباع محلول افزایش پیدا می کند، در نتیجه میزان حل سازی نیز افزایش پیدا کرده است ولی در دمای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد محلول بخار می شود که این امر باعث می گردد تا میزان محلول کم و غلظت آن افزایش پیدا کند که بصورت یک افزایش شدید در نمودار ظاهر شده است.

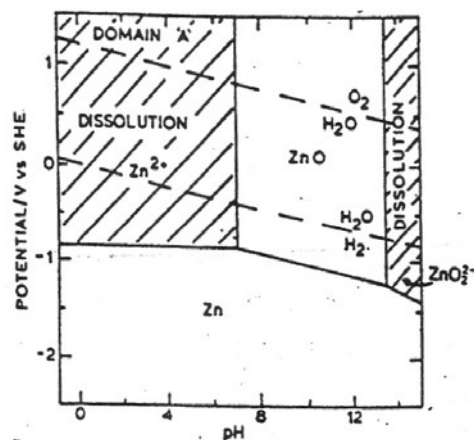
- تأثیر افزودنی پراکسید هیدروژن بر روی حل سازی

همان طور که در مقدمه بیان شده بود و انتظار می رفت، طبق شکل های ۷ و ۸ مشاهده می شود که با اضافه کردن پراکسید هیدروژن (H_2O_2) حل سازی بطور بسیار مؤثری افزایش پیدا کرده است. طبق شکل ۸ دیده می شود که در ۱ و ۲ ساعت حل سازی با افزایش پراکسید هیدروژن، میزان مس حل شده بصورت بسیار شدیدی افزایش پیدا کرده است و همچنین زمان حل سازی دیگر تأثیری بر میزان حل سازی ندارد. در شکل ۷ نیز با افزایش پراکسید هیدروژن، میزان روی حل شده افزایش پیدا کرد ولی این بار با شدت کمتری بود. در این نمودار نیز مشاهده شد که دیگر زمان حل سازی تأثیری ندارد. علت این پدیده را می توان در این دانست که محلول به حد اشباع خود رسیده است و زمان بیشتر هیچ تأثیری بر میزان حل سازی بیشتر ندارد. از طرف دیگر طبق نمودارهای پوربه (شکل های ۱ و ۲) برای حل سازی روی هر دو واکنش احیاء هیدروژن و احیاء اکسیژن در حل سازی مؤثرند و از این جهت حل سازی با سرعت بالایی انجام می شود و افزودن یک عامل اکسید کننده مانند پراکسید هیدروژن تأثیر چندانی در حل سازی ندارد ولی برای حل سازی مس تنها واکنش احیاء هیدروژن در حل سازی نقش دارد و از این جهت

حل‌سازی با سرعت پائینی انجام می‌شود و افزودن یک عامل اکسید کننده مانند پراکسید هیدروژن می‌تواند تأثیر بسیار زیادی در حل‌سازی مس داشته باشد.



شکل ۱۰: نمودار پتانسیل- pH برای مس در محلول آبی



شکل ۹: نمودار پتانسیل- pH برای روی در محلول آبی

نتیجه‌گیری

- با افزایش نسبت خاکه به اسید میزان حل‌سازی افزایش می‌یابد و بهینه نسبت خاکه به اسید برابر ۱/۲ بدست آمد.
- با افزایش غلظت اسید، میزان حل‌سازی نیز افزایش یافته و بهینه غلظت اسید برابر ۲ مولار است.
- دما میزان حد اشباع محلول و در نتیجه میزان حل‌سازی را افزایش می‌دهد.
- افزودن یک اکسندنده مانند پراکسید هیدروژن به فرآیند حل‌سازی سبب افزایش میزان حل‌سازی گردید.
- حد اشباع محلول عامل بسیار مهمی در فرآیند حل‌سازی می‌باشد و هر عاملی مانند افزایش دما و یا افزایش حجم محلول که باعث افزایش حد اشباع گردند، میزان حل‌سازی را افزایش می‌دهند.

مراجع

- [1] R. Baranowski, P. Gorka, S. Kowalski, Zesz. Nauk Politech. Slask. Chem. 127 (1993) 109-117.
- [2] C.C. Nesbitt, S. Xue, Recycling of base metals from metal wastes of brass foundries, treatment and minimization of heavy metal-containing wastes Conf., Las Vegas, NV, USA, 12-16 February 1995, 43-56.
- [3] E. Allain, I. Gaballah, Recycling of strategic metals from industrial slag by hydro and pyrometallurgical processes, Recycling of materials in industry Conf., Strasbourg, France, 3-6 November 1992, Resource Conserv. Recycl. 10, 1994, 1-2.

- [4] I. Gaballah, S. Ferreira, M. Djona, Recovery of metals contained in spent catalysts using a thermal treatment followed by selective chlorination, *Rev. Met.* 31 (4) (1995) 215-221.
- [5] T. Shibasaka, N. Hasegawa, Combined hydrometallurgical treatment of copper smelter dust and lead smelter copper dross, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 45-57.
- [6] A.C. Kevork, J.S. Roden, J.D. Gray, J.M. Laven, Development of a process to produce lead oxide from Imperial Smelting furnace copper / lead dross, *Hydrometallurgy* 26 (1991) 347-359.
- [7] S. Guy, C.P. Broadbent, G.J. Lawson, Cupric chloride leaching of a complex copper / zinc / lead ore, *Hydrometallurgy* 10 (1983) 243-255.
- [8] E.C. Barmitt, E.H. Nenniger, D. Ziewinski, A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 59-68.
- [9] H. Bzura, *Can. Pat.* 1,048,279, 13 February 1979, *Appl.* 235,437, 15 September 1975, 20.
- [10] M.A. Rabah, Combined hydro-pyrometallurgical method for the recovery of high lead / tin / bronze alloy from industrial scrap, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 281-295.
- [11] S. Wolff, D. Baron-Hank, Danuta, *Freiberg Forchungsh. A* 746 (1987) 143-146.

An Investigation on Leaching Parameters in Recovery of Metals Values from Brass Melting Slag

Amir Hossein Samadi¹, Amir Hossein Nobari¹, Amir Faramarzi², Seyed Khatiboleslam Sadrnezhad³
samadi_85@yahoo.com
nobari@mehr.sharif.edu
amirfara@yahoo.com
sadrnezh@sharif.ir

Abstract

Because of the substantial amount of slag which produced by brass melting furnaces in Iran, worthy metals (e.g. copper and zinc) presented in slag and finally increasing international cost of these metals, in this paper specific method is presented for recovery of these metals in leaching stage. In order to maximum extraction of copper and zinc by means of solvent (sulfuric acid), various parameters such as leaching time, the ratio of slag weight to acid content of solution (0.3-2.4 gr/milt), acid concentration (1-10 molar) and leaching temperature (22-70 °C) are studied. Additionally, in order to extract more copper, adding hydrogen peroxide is studied. The results investigate increasing leaching time and temperature due to more dissolving, however temperature is more effective. Best acid concentration and the ratio of slag weight to acid content of solution are 2 molar and 1.2 gr/milt, respectively and finally addition of hydrogen peroxide up to 25 Vol. % due to substantial increasing in copper leaching.

Keywords: Brass melting slag, Recovery, Copper, Zinc, Leaching

¹ M.Sc Student in Materials Science and Engineering Department, Sharif University of Technology

² B.Sc Student in Materials Science and Engineering Department, Sharif University of Technology

³ Professor in Materials Science and Engineering Department, Sharif University of Technology



بررسی پارامترهای حل سازی در بازیابی فلزات با ارزش از سرباره کوره ذوب برنج

امیرحسین صمدی^۱، امیرحسین نوبری^۱، امیر فرامرزی^۲، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۳

چکیده

در این پژوهش تلاش شده است که با توجه به تولید قابل ملاحظه سرباره حاصل از کوره‌های ذوب برنج در کشور، مقدار قابل توجه فلزات با ارزش مس و روی در آن و همچنین افزایش قیمت جهانی این دو فلز، روشی مناسب برای بازیابی آنها در مرحله حل سازی ارائه گردد. به منظور استخراج حداکثر مس و روی توسط حلال (اسید سولفوریک)، پارامترهای مختلف از جمله زمان حل سازی، نسبت وزن سرباره به میزان اسید موجود در محلول ($2/4 - 0/3$ gr/mlit)، غلظت اسید (۱ تا ۱۰ مولار) و دمای حل سازی ($22 - 77$ °C) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به منظور بالا بردن استخراج فلز مس، افزودن پراکسید هیدروژن (H_2O_2) بررسی گردید. نتایج به دست آمده از آزمایشات نشان داد افزایش زمان و دما باعث حل سازی بیشتری می گردد؛ هرچند که اثر دما بسیار قابل ملاحظه تر می باشد. غلظت اسید و نسبت وزن سرباره به میزان اسید بهینه به ترتیب ۲ مولار و $1/2$ gr/mlit می باشد. همچنین افزودن پراکسید هیدروژن تا ۲۵٪ حجمی به محلول باعث افزایش قابل توجهی در حل سازی مس می گردد.

واژه های کلیدی: سرباره برنج ریزی، بازیابی، مس، روی، حل سازی

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف