



## مطالعه سینتیکی فروشویی اسیدی وانادیم از کان سنگ مگنتیتی ساغند یزد

داود قدوسی نژاد\*<sup>۱</sup>، علیرضا خانچی<sup>۱</sup>، مجید تقی‌زاده<sup>۲</sup>

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

۲. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بابل، صندوق پستی: ۴۸۴، بابل - ایران

\*Email: dghodocy@aeoi.org.ir

### مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۳/۲۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۴/۲۳

### چکیده

در این پژوهش، سازوکار بازیابی وانادیم از کان سنگ مگنتیتی ساغند یزد به وسیله کربنات سدیم به عنوان اکسیدان و تکنولوژی فرایند فروشویی اسیدی مورد بررسی قرار گرفت و همچنین تأثیر پارامترهای مختلف بر روی سینتیک انحلال وانادیم بررسی گردید. نتایج نشان داد که درجه حرارت تشویه و زمان تشویه و کربنات سدیم به عنوان عامل تشویه و همچنین درجه حرارت فروشویی، زمان فروشویی، اندازه ذرات کان‌سنگ، غلظت اسید و نسبت مایع به جامد از عوامل بسیار مهم در بازده استخراج وانادیم از کان‌سنگ می‌باشند. پارامترهای بهینه فرایند شامل درجه حرارت  $1000^{\circ}\text{C}$ ، زمان ۲ ساعت و مقدار نمک کربنات سدیم ۴۰ درصد وزنی در فرایند تشویه در نظر گرفته شد، همچنین درجه حرارت  $85^{\circ}\text{C}$ ، زمان ۵ ساعت، اندازه ذرات کم‌تر از ۱۰۰ میکرون، غلظت اسید ۴ مولار و نسبت مایع به جامد  $10/1 \text{ mL.g}^{-1}$  در فرایند فروشویی به دست آمد. با توجه به بررسی سینتیکی فرایند فروشویی وانادیم بر اساس مدل SCM، چنین نتیجه شد که کنترل‌کننده واکنش فرایند فروشویی، نفوذ داخل ذره‌ای می‌باشد. بنابراین فرایند فروشویی وانادیم از مدل سینتیکی  $t = 1 - 2/3X - (1-X)^{2/3}$  پیروی می‌کند. همچنین انرژی اکتیواسیون فرایند برابر با ۲/۱۹ کیلو کالری بر مول حاصل گردید که با مقادیر تئوری گزارش شده برای حالتی که نفوذ داخل ذره‌ای کنترل‌کننده واکنش است، مطابقت دارد.

**کلیدواژه‌ها:** وانادیم، سینتیک، تشویه، فروشویی، انرژی اکتیواسیون

## Acid leaching kinetic study of vanadium from Saghand –e- Yazd magnetite ore

D. Ghodocy Nejad\*<sup>1</sup>, A.R. Khanchi<sup>1</sup>, M. Taghizadeh<sup>2</sup>

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

2. Chemical Engineering Department, Babol University of Technology, P.O.Box: 484, Babol - Iran

### Research Article

Received 11.6.2019, Accepted 14.7.2019

### Abstract

In the present research, the vanadium recovery mechanisms from Saghand –e- Yazd magnetite ore by sodium carbonate was studied as oxidant and acid leaching technology, and also the effect of the different parameters on the kinetics of the vanadium dissolution was investigated. The results showed that the temperature of roasting, the time of roasting, sodium carbonate as the factor of roasting, as well as the temperature of leaching, time of leaching, size of ore particles, sulfuric acid concentration, and liquid to solid ratio are very important factors in the efficiency of vanadium extraction from ore. Optimum parameters in roasting process were considered temperature:  $1000^{\circ}\text{C}$ , roasting time: 2 h, sodium carbonate: 40 wt% (additive roasting), also leaching temperature:  $85^{\circ}\text{C}$ , leaching time: 4 h, particle size: smaller than 100 microns the concentration of sulfuric acid: 4 M and liquid to the solid ratio: 10/1 mL/g were obtained in the leaching process. According to the kinetic study of the vanadium leaching based on SCM model, it was concluded that the control effect of the leaching process is intra-particle penetration. Therefore, the vanadium leaching process follows the  $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$  kinetic model. Also, the activation energy of the process was 2.19 kcal per mole, which corresponds to the reported theoretical values for the state in which the intra-particle penetration controls the process.

**Keywords:** Vanadium, Kinetic, Roasting, Leaching, Activation energy

## ۱. مقدمه

نیاز جهانی به وانادیم روز به روز رو به افزایش است. به دلیل خواص فیزیکی مانند مقاومت کششی بالا، سختی و مقاومت خستگی بالا، وانادیم دارای کاربردهای فراوانی می‌باشد. وانادیم در آلیاژها، کاتالیست‌ها، پتروشیمی و همچنین در باطری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۶]. ذخایر معدنی حاوی ۱۰۰٪ وانادیم در طبیعت وجود ندارد. بنابراین وانادیم عموماً به همراه تیتانومگنتیت<sup>۱</sup>، صخره‌های فسفات، بیتومن، ماسه‌سنگ، ذغال سنگ و خاکستر تولیدشده از پتروشیمی و احتراق و کان‌سنگ کارنوتیت، رسکولیت و پاترونیت وجود دارد [۷-۸].

دو روش مختلف جهت بازیابی وانادیم وجود دارد: استفاده از عامل تشویه و استفاده از عامل فروشویی. در مقایسه با عوامل فروشویی شبیه کربنات سدیم [۹-۱۰]، آب اکسیژنه [۱۱-۱۲]، منوکلات سدیم [۱۳] و فلورید کلسیم [۱۴]، عوامل تشویه به‌طور مؤثرتری در بازده<sup>۲</sup> استخراج وانادیم نقش دارند. وانگ و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۱۵ تحقیقاتی بر روی عوامل تأثیرگذار بر افزایش بازده فروشویی وانادیم انجام دادند. آن‌ها با استفاده از عامل تشویه کلرید سدیم با تجزیه شبکه ساختمانی ذغال‌سنگ به بازده بالایی از استخراج وانادیم رسیدند. در تحقیقی دیگر عربی کارسجانی و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۰ بر روی سرباره جهت استخراج وانادیم با استفاده از عامل تشویه کربنات سدیم و فروشویی اسیدی کار کردند. آن‌ها موفق به کسب بازده ۹۵٪ تحت شرایط بهینه فرایندی (مقدار کربنات سدیم با نسبت وزنی ۲۰ درصد، درجه حرارت تشویه ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان تشویه ۲ ساعت، درجه حرارت فروشویی برابر با ۷۰ °C، اسید سولفوریک با غلظت ۳ مولار و نسبت مایع به جامد برابر با ۱۵/۱ mL.g<sup>-1</sup>) شدند. همچنین در مورد سازوکار و سینتیک<sup>۳</sup> واکنش نشان دادند که کنترل‌کننده فرایند در درجه حرارت کم بر اساس مدل هسته جمع‌شونده<sup>۴</sup> (SCM) هم برای زمان کوتاه و هم برای زمان طولانی، واکنش شیمیایی بوده و برای درجه حرارت بالا نفوذ داخل ذره‌ای کنترل‌کننده واکنش بود.

موسکالیک و همکاران در سال ۲۰۰۳ [۳]، در خصوص استخراج وانادیم کان‌سنگ مگنتیتی در آفریقای جنوبی به‌صورت اکسید وانادیم تحقیقاتی انجام دادند. همچنین آن‌ها مقداری از سرباره را به فرو وانادیم تبدیل کردند. پژوهش‌گران زیادی جهت بازیابی وانادیم تئوری‌های مختلفی را ارائه نمودند. زیانگ یانگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۱۶] در زمینه استخراج وانادیم از ماسه‌سنگ کربناته به‌وسیله فروشویی اسیدی از ماده فلورید آمونیم جهت افزایش بازده استفاده کردند. زو و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۱۷] وانادیم را از ذغال استخراج نمودند. آن‌ها در ابتدا از فرایند تشویه در درجه حرارت ۹۵۰ °C استفاده کرده و سپس با فرایند فروشویی اسید سولفوریک به بازده ۷۶٪ رسیدند. در مطالعه دیگر دونگ شن و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۱۸] در ابتدا تشویه در درجه حرارت ۸۵۰ °C برای ۳ ساعت انجام داده و سپس فروشویی قلیایی توسط سود سوزآور انجام داده و وانادیم را به شکل وانادات سدیم استخراج نمودند. در این مطالعه بازده ۶۷٪ به‌دست آمد. در مناطق مختلف ایران مرکزی ذخایر عظیمی از سنگ آهن وجود دارد که میزان ذخیره‌ی سنگ آهن طبق آخرین برآوردها بالغ بر ۱/۵ میلیارد تن است. در سنگ‌های معدنی این منطقه از کشور ایران، عنصر وانادیم در ترکیب با سایر مواد وجود دارد. کشور ما با دارا بودن ذخایر عظیم آهن وانادیم‌دار، قابلیت‌های بالایی جهت تولید این فلز ارزشمند دارد و این در حالی است که تاکنون در بهره‌برداری از ذخایر سنگ‌آهن کشور، تنها به تولید آهن توجه شده و استحصال وانادیم به عنوان محصول جانبی هیچ‌گاه مدنظر قرار نداشته است. یکی از این معادن، معدن ساغند است. معدن ساغند به همراه سایر معادن چاه‌گز، زرد و ... در ناحیه آهن‌خیز بافق قرار داشته و از جمله معدنی است که سنگ معدن آن حاوی مقدار قابل توجهی وانادیم است. ذخیره سنگ آهن این معدن در حدود ۱۵۰ میلیون تن برآورد شده است و میزان وانادیم آن ۲۵۰۰-۳۰۰۰ ppm است [۱۹-۲۰].

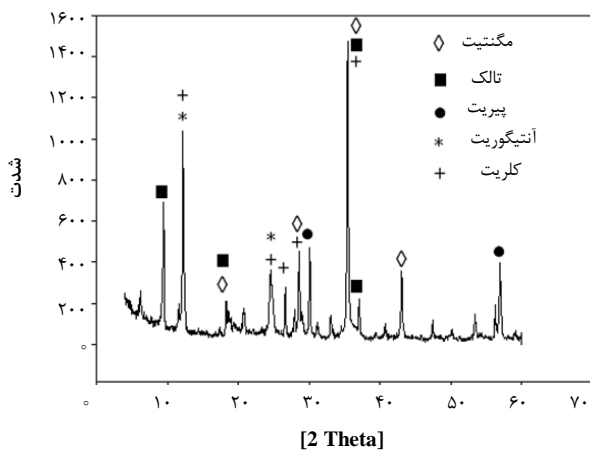
روشن است که جهت افزایش بازده استخراج وانادیم از کان‌سنگ‌های مگنتیتی یا به‌طور کلی از کان‌سنگ‌های تیتانومگنتیت با استفاده از روش تشویه قلیایی و فروشویی اسیدی و تولید پنتا اکسید وانادیم، مطالعه سازوکار فروشویی مهم است. لذا مطالعه سازوکار سینتیک به خصوص برای کان

1. Titanomagnetite
2. Efficiency
3. Kinetic
4. Shrinking Core Model



کشور انگلستان انجام گرفت. بر اساس آنالیز XRD (شکل ۱) کانی‌های اصلی موجود در نمونه شامل مگنتیت، تالک، سرپانتین (آنتیگوریت)، پیریت و کلریت می‌باشد. قسمت اعظم کانسنگ ساغند یزد شامل کانی مگنتیت می‌باشد و وانادیوم سه ظرفیتی در شبکه مگنتیتی جایگزین آهن سه ظرفیتی شده است و بیش‌ترین درگیری وانادیوم با کانی مگنتیت در کان‌سنگ می‌باشد.

آنالیز شیمیایی نمونه خام و تشویه‌شده در جدول ۱ گزارش شده است. مقدار اکسید وانادیم موجود در کان‌سنگ برابر با ۰/۶۳٪ می‌باشد. اسید سولفوریک مورد استفاده در فرایند فروشویی مرک و با درجه خلوص ۹۵٪ تا ۹۸٪ بوده و هم‌چنین نمک کربنات سدیم مورد استفاده در فرایند تشویه از مرک و با درجه خلوص ۹۹٪ بوده است.



شکل ۱. آنالیز XRD نمونه خام.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی نمونه خام و تشویه‌شده با استفاده از XRF

ترکیبات	کان‌سنگ خام	کان‌سنگ تشویه‌شده
MgO	۱۰/۴۸	۵/۱۲
SiO <sub>۲</sub>	۳۲/۵۹	۲۱/۵۶
SO <sub>۲</sub>	۶/۹۹	۲۰/۸۶
K <sub>۲</sub> O	۰/۳۶	۰/۵
NiO	۰/۹۰	-
Sb <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۰/۰۲	-
U	۰/۰۳	-
CaO	۰/۷۹	۰/۸۶
Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۴۲/۷۵	۴۷/۱۲
Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۳/۹۳	۲/۵۲
TiO <sub>۲</sub>	۰/۱۷	۰/۱۷
P <sub>۲</sub> O <sub>۵</sub>	۰/۹۹	۰/۹۸
V <sub>۲</sub> O <sub>۵</sub>	۰/۶۳	۰/۶۳

سنگ‌های مگنتیتی ضروری است. اگرچه سینتیک فروشویی کان‌سنگ مگنتیتی تشویه‌شده با اسید سولفوریک کار دشواری است، عربی کارسجانی و همکاران سازوکار فروشویی وانادیم از سرباره فولاد را توسط اسید سولفوریک بر اساس مدل SCM بررسی نمودند. سینتیک فروشویی کاتالیست اکسید نیکل [۲۱] و کان‌سنگ اکسید منگنز [۲۲] با اسید سولفوریک با مدل‌های مختلف بررسی شده است. تعیین مرحله کنترل‌کننده فرایند فروشویی اسیدی کان‌سنگ مگنتیتی تشویه‌شده می‌تواند در افزایش بازده استخراج وانادیم از کان‌سنگ بسیار تأثیرگذار باشد. داده‌های مربوط به تأثیر درجه حرارت بر فرایند فروشویی می‌تواند جهت مطالعه سینتیکی استفاده گردد. بازده کلی فروشویی می‌تواند بر اساس مجموع سازوکارهای موجود فرض گردد. ترسیم نمودار داده‌های آزمایشگاهی می‌تواند سینتیک فرایند بازیابی وانادیم را بر اساس مدل SCM توضیح دهد. بر اساس نتایج، سازوکار رژیم کنترلی در مدل SCM به صورت جداگانه به شکل کنترل لایه فیلمی<sup>۱</sup>، کنترل نفوذ داخل ذره‌ای<sup>۲</sup> و کنترل واکنش شیمیایی<sup>۳</sup> بررسی می‌گردد [۲۳].

در پژوهش حاضر، علاوه بر بررسی پارامترهای مهم در فرایند فروشویی اسیدی، سازوکار کنترل سینتیکی فروشویی اسیدی خوراک جدید کان‌سنگ مگنتیتی تشویه‌شده (آنومالی دو ساغند) بر اساس مدل SCM مورد مطالعه قرار گرفته است. هم‌چنین انرژی اکتیواسیون بر اساس کنترل‌کننده واکنش محاسبه شده است. آنالیز کانی‌شناسی و شیمیایی کان‌سنگ فوق توسط XRF, XRD انجام گرفته است.

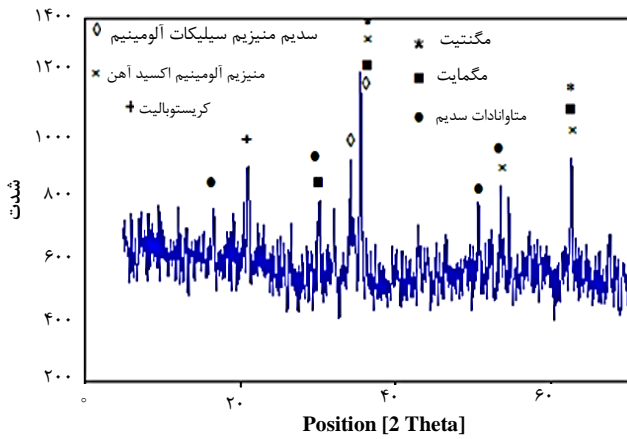
## ۲. مواد و روش پژوهش

### ۱.۲ مواد

خوراک مورد استفاده در این پژوهش، از کان‌سنگ آنومالی دو ساغند یزد بود. نمونه بعد از خردایش و سایش به سه ابعاد کم‌تر از ۱۰۰ میکرون، ۲۵۰-۱۰۰ میکرون و ۸۵۰-۲۵۰ میکرون تقسیم‌بندی شد. آنالیز کانی‌شناسی با استفاده از XRD (مدل Stoe STADI-MP) ساخت کشور آلمان و آنالیز شیمیایی با استفاده از XRF (Oxford instruments-ED2000) ساخت

1. Diffusion Through the Fluid Film Control
2. Diffusion Through the Product Layer Control
3. Chemical Reaction Control





شکل ۲. آنالیز XRD نمونه تشویه شده.

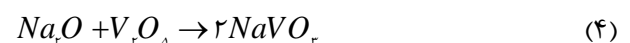
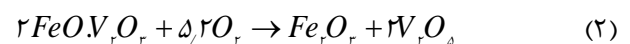
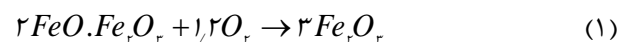
### ۲.۲.۲ فروشویی اسیدی

نمونه تشویه شده توسط محلول اسید سولفوریک با غلظت مشخص در زمان و درجه حرارت معین با نسبت مایع به جامد مشخص فروشویی شد. این عملیات توسط یک گرم کننده و همزن مغناطیسی با یک سیستم مبرد جهت کندانس نمودن بخارات تولید شده و برگشت آن به سیستم انجام گردید (شکل ۳). طی عملیات فروشویی، وانادات سدیم موجود در گندله‌ها در محلول اسید سولفوریک حل شد. پس از فیلتراسیون و شستشو، محلول غنی حاصل از فروشویی پس از رساندن به حجم معین، به منظور تعیین مقدار وانادیم با استفاده از روش طیف‌سنجی نشری نوری- پلاسما جفت‌شده‌ی نوری<sup>۷</sup> آنالیز گردید. به این ترتیب تأثیر پارامترهای مؤثر فروشویی بر میزان استخراج وانادیم از کان سنگ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. برای بررسی سینتیک، فرایند فروشویی در شرایط بهینه به دست آمده انجام گرفت. میزان خطای تمامی آزمایش‌ها در شرایط بهینه کم‌تر از ۳/۸٪ بوده است. محدوده درجه حرارت به کار رفته شامل ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ °C برای بررسی سینتیک بوده که در زمان‌های مختلف از راکتور نمونه‌گیری انجام گرفته و برای اندازه‌گیری وانادیم به آزمایشگاه آنالیز<sup>۸</sup> ارسال گردید. هم‌چنین برای بررسی تأثیر اندازه کان‌سنگ بر میزان بازده استخراج وانادیم، از شرایط بهینه درجه حرارت ۹۰ °C، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰ mL.g<sup>-1</sup> و غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار فروشویی استفاده شد.

### ۲.۲ روش پژوهش

#### ۱.۲.۲ تشویه قلیایی

تشویه قلیایی کان سنگ جهت تغییر ترکیبات وانادیم غیرمحلول به ترکیبات وانادیم محلول به کار می‌رود. جهت انجام فرایند تشویه قلیایی، کان سنگ خردایش و سایش شده (تا ابعاد مشخص) با نمک کربنات سدیم خالص (قلیای مصرفی) مخلوط گشته و به صورت گندله (توسط کمی رطوبت) در می‌آید. عمل گندله‌سازی پس از اختلاط ۴۰ تا ۶۰ g نمونه معرف (کان سنگ ساغند یزد- آنومالی دو) با مقدار معینی کربنات سدیم در گندله‌ساز بشقابی انجام گرفت. به منظور تهیه گندله‌های مناسب، حدود ۱۰ درصد وزنی نیز آب اضافه گردید. پس از خشک کردن گندله‌ها، مقدار معینی از آن در ظرف مخصوصی داخل یک کوره الکتریکی قرار داده شد. پس از رسیدن دمای کوره به دمای موردنظر، گندله‌ها به مدت زمان معینی داخل آن نگه داشته شد. گندله‌های تشویه شده پس از سرد شدن در داخل کوره، پودر شده و جهت انجام فرایند فروشویی آماده شد. در تحقیق حاضر نمونه معرف تحت شرایط بهینه (درجه حرارت: ۱۰۰۰ °C، مقدار نمک مصرفی کربنات سدیم: ۴۰ درصد وزنی و زمان: ۲ ساعت) تشویه گردید [۲۴]. آنالیز XRD یک نمونه تشویه شده در شرایط بهینه در شکل ۲ نمایش داده شده است. با توجه به این شکل، کانی‌های مهم در نمونه تشویه شده عبارتند از: مگنتیت<sup>۱</sup>، مگمایت<sup>۲</sup>، کریستوبالیت<sup>۳</sup>، منیزیم آلومینیم اکسید آهن<sup>۴</sup>، متاوانادات سدیم<sup>۵</sup> و سدیم منیزیم سیلیکات آلومینیم<sup>۶</sup>. در اثر تشویه کان‌سنگ با نمک کربنات سدیم، واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد و ترکیب جدیدی به نام متاوانادات سدیم تولید می‌گردد که در اسید سولفوریک دارای انحلالیت بالایی است:



1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
2. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
3. SiO<sub>2</sub>
4. MgAl<sub>2</sub>Fe<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub>
5. NaVO<sub>3</sub>
6. Na<sub>1.74</sub>Mg<sub>0.79</sub>Al<sub>10.15</sub>Si<sub>1.06</sub>O<sub>4</sub>

7. ICP-OES

8. ICP



جدول ۲. شرایط عملیاتی دستگاه ICP-OES (جهت اندازه گیری غلظت وانادیم)

مقادیر	پارامترها
۲۹۲,۳۹۹ nm	طول موج ( $\lambda$ )
۱۴۰۰ W	قدرت فرکانسی رادیویی
Gemcone	مهپاش
۱۵ L/min	جریان گاز پلاسما
۰,۶ L/min	جریان گاز کمکی
۰,۸ L/min	جریان گاز مهپاش
۱,۰ ml/min	جریان نمونه
۲,۰ mm Alumina	نوع انژکتور
Scott double-pass	نوع محفظه مهپاش

### ۳. نتیجه‌ها و بحث

#### ۳.۱ تأثیر دور همزن

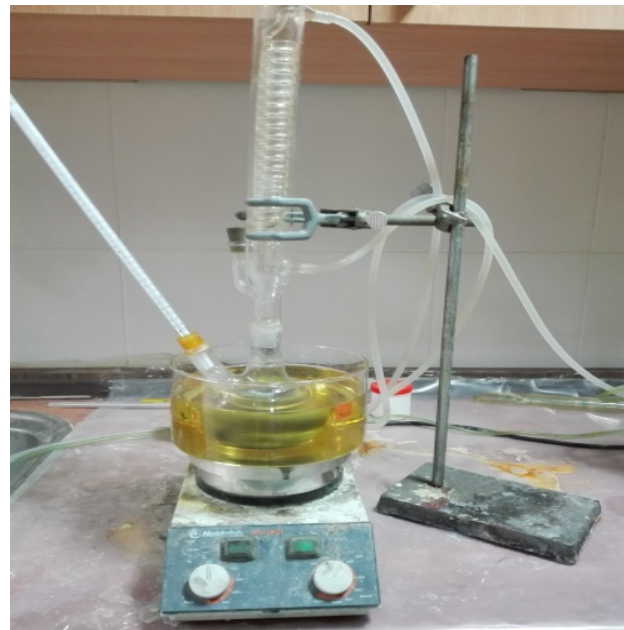
در فرایند فروشویی تأثیر دور همزن بر میزان بازده استخراج وانادیم مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش دور همزن از ۰ تا ۳۰۰ (دور بر دقیقه) بازده افزایش یافته و به مقدار بیشینه خود می‌رسد. بعد از آن افزایش دور همزن تأثیر زیادی در افزایش بازده ندارد.

#### ۳.۲ تأثیر اندازه ذرات

فروشویی کان‌سنگ مگنتیتی تشویه شده در اندازه‌های مختلفی (شکل ۵) مورد بررسی قرار گرفت. این شکل بازده فروشویی را با زمان برای سه اندازه کان‌سنگ نشان می‌دهد. بازده فروشویی با افزایش اندازه کان‌سنگ کاهش می‌یابد. بازده فروشویی در حالتی که اندازه کان‌سنگ کوچک‌تر از ۱۰۰ میکرون باشد به بیشینه خود می‌رسد. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، بازده فروشویی تابعی از اندازه کان‌سنگ می‌باشد. بنابراین اندازه بهینه کان‌سنگ برای بررسی سینتیک فروشویی وانادیم کم‌تر از ۱۰۰ میکرون انتخاب شد.

#### ۳.۳ تأثیر غلظت اسید سولفوریک

تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر بازده استخراج وانادیم در شکل ۶ نشان داده شده است. محدوده غلظت اسید سولفوریک مصرفی از ۱ تا ۶ مولار بوده است. با توجه به شکل، با افزایش غلظت اسید تا ۴ مولار بازده استخراج وانادیم افزایش یافته و به بیشینه خود می‌رسد و سپس با افزایش بیش‌تر غلظت، بازده رو به کاهش می‌گذارد. علت کاهش بازده به خاطر وجود آلومینا (اکسید آلومینیم) در حدود ۴٪ و همچنین اکسید سیلیس در حدود ۳۲٪ در کان‌سنگ می‌باشد که در اثر انحلال ترکیبات آلومینوسیلیکات در غلظت بالای اسید سولفوریک و تولید سیلیکات، مقداری از وانادیم موجود در محلول به جامد سیلیکات مجدداً چسبیده و باعث افت بازده استخراج وانادیم می‌شود.



شکل ۳. نمای از سیستم مبردار جهت انجام فرایند فروشویی.

#### ۳.۲.۲ روش آنالیز و محاسبه بازده استخراج وانادیم

برای آنالیز شیمیایی نمونه‌های جامد از XRF و برای آنالیز کانی‌شناسی از XRD استفاده شد. همچنین به منظور آنالیز شیمیایی محلول‌های حاصل از فروشویی، روش اسپکترومتری نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی<sup>۱</sup> دستگاه perkinelmer optima 2000 DV ساخت کشور آمریکا با شرایط عملیاتی نشان داده شده در جدول ۲ به کار گرفته شد. محاسبه بازده استخراج وانادیم از کان‌سنگ در آزمایش‌های فروشویی به شرح زیر صورت گرفت:

بر اساس آنالیز نمونه معرف از کان‌سنگ تشویه شده و معلوم بودن وزن آن در آزمایش‌های مختلف، مقدار وانادیم بر حسب گرم در نمونه مورد لیچینگ تعیین می‌گردد (N). سپس با به دست آوردن مقدار وانادیم بر حسب گرم در محلول لیچ لیکور (M) از طریق آنالیز ICP (با داشتن غلظت وانادیم در محلول، نسبت مایع به جامد و مقدار نمونه جامد مورد آزمایش)، مقدار بازده (R) از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$R = \frac{M}{N} \times 100 \quad (5)$$

1. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

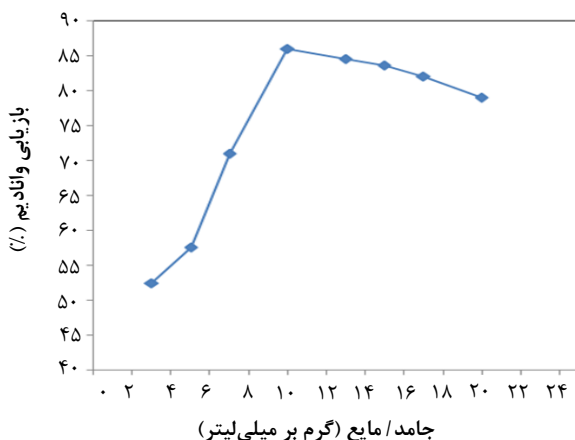


#### ۴.۳ تأثیر غلظت نسبت مایع به جامد

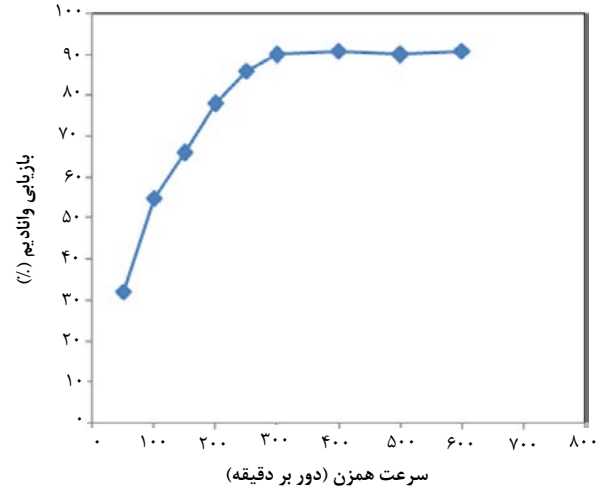
شکل ۷ تأثیر نسبت مایع به جامد را بر بازده استخراج وانادیم نشان می‌دهد. با توجه به شکل در ابتدا با افزایش نسبت مایع به جامد تا  $10 \text{ mL.g}^{-1}$  در اثر رقیق شدن دوغاب و آزادی عمل پروتون حاصل از اسید و تماس آن با وانادیم موجود در ذره کان‌سنگ و انحلال بیشتر وانادیم، بازده استخراج وانادیم افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش بیشتر نسبت مایع به جامد میزان اسید در محلول بیش‌تر شده و باعث انحلال ترکیبات دیگر هم‌چون آلومینوسیلیکات گردیده و در نتیجه مقداری از وانادیم حل‌شده جذب سیلیکات‌ل تولیدشده می‌شود. مطابق شکل، با افزایش نسبت مایع به جامد از  $10/1$  به  $20/1$  میزان بازده از  $85\%$  به  $76\%$  کاهش می‌یابد. هم‌چنین با کاهش بیشتر نسبت فوق از  $10/1$  به پایین‌تر به دلیل ایجاد ویسکوزیته و افزایش اثرات متقابل یون‌ها، غلظت یون پروتون کاهش یافته در نتیجه بازده کاهش می‌یابد [۲۵، ۲۶].

#### ۵.۳ تأثیر درجه حرارت

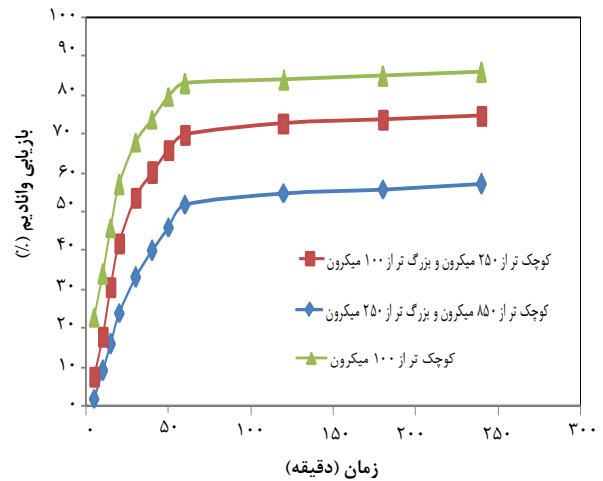
به منظور کاهش هزینه‌های فروشویی و مقدار انرژی حرارتی مورد نیاز فرایند، آزمایش‌های فروشویی در درجه حرارت‌های  $70^\circ\text{C}$ ،  $80^\circ\text{C}$ ،  $85^\circ\text{C}$  و  $95^\circ\text{C}$  تحت شرایط یکسان غلظت اسید سولفوریک: ۴ مولار، نسبت مایع به جامد:  $10/1 \text{ mL.g}^{-1}$ ، زمان: ۵ ساعت و اندازه ذره کان‌سنگ کم‌تر از  $100$  میکرون انجام گرفت. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل فوق بازده فروشویی با افزایش درجه حرارت، افزایش می‌یابد. افزایش بازده در محدوده  $85^\circ\text{C}$  تا  $95^\circ\text{C}$  قابل ملاحظه نمی‌باشد و بنابراین با توجه به مسایل اقتصادی، بهترین درجه حرارت  $85^\circ\text{C}$  می‌باشد.



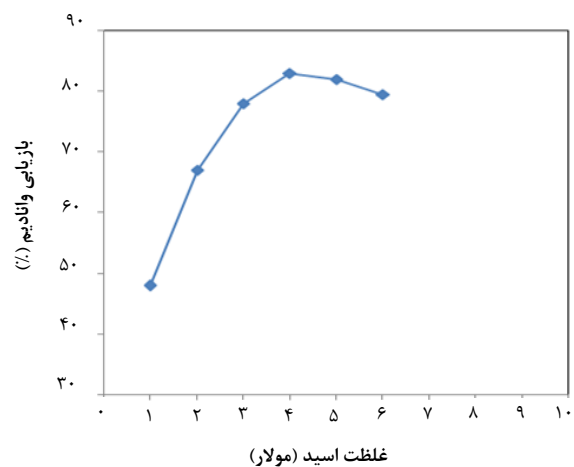
شکل ۷. تأثیر نسبت مایع به جامد بر بازده فرایند فروشویی ( $90^\circ\text{C}$ ، ۵ ساعت، ۴ مولار، کوچک‌تر از  $100$  میکرون).



شکل ۴. تأثیر دور همزن بر بازده فرایند فروشویی.



شکل ۵. تأثیر اندازه کان‌سنگ بر بازده فرایند فروشویی ( $90^\circ\text{C}$ ، ۴ مولار،  $10/1 \text{ mL.g}^{-1}$ ).



شکل ۶. تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر بازده فرایند فروشویی ( $90^\circ\text{C}$ ، درجه سانتی‌گراد، ۵ ساعت،  $10/1 \text{ mL.g}^{-1}$ ، کوچک‌تر از  $100$  میکرون).



- اگر سرعت فروشویی به وسیله لایه فیلمی کنترل شود معادله سرعت از رابطه زیر پیروی می کند:

$$X = K_1 t \quad (7)$$

- اگر سرعت فروشویی توسط نفوذ داخل ذره ای کنترل شود معادله سرعت از رابطه زیر پیروی می کند:

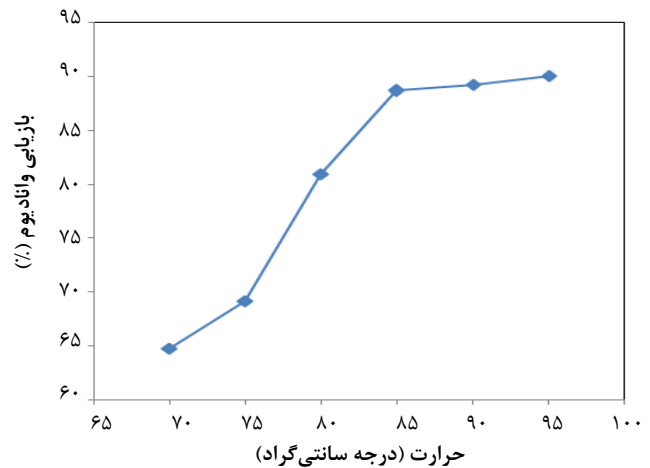
$$1 - 2.3 X - (1 - X)^{2.3} = K_D t \quad (8)$$

- اگر سرعت فروشویی توسط واکنش شیمیایی کنترل شود معادله سرعت از رابطه زیر پیروی می کند:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = K_C t \quad (9)$$

در این روابط  $X$  درصد تبدیل فاز جامد،  $K_1$  ثابت سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) برای نفوذ از لایه فیلمی،  $K_D$  ثابت سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) برای نفوذ از داخل ذره ای،  $K_C$  ثابت سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) برای واکنش شیمیایی و  $t$  زمان واکنش می باشد.

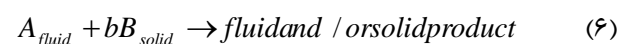
۷.۳ بررسی سینتیکی واکنش فروشویی در درجه حرارت های مختلف درجه حرارت از فاکتورهای بسیار مهم در سینتیک واکنش می باشد. تأثیر درجه حرارت واکنش در محدوده ۳۰ تا ۹۰ °C تحت شرایط بهینه غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار، نسبت مایع به جامد برابر با  $10.1 \text{ mL.g}^{-1}$  و اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ میکرون در طول زمان ۰ تا ۲۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته و نمودار بازده استخراج و انادیم مربوط به این بررسی در شکل ۹ ارایه شده است. با توجه به شکل فوق میزان استخراج و انادیم با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد. با توجه به نتایج، درجه حرارت تأثیر قابل توجهی در استخراج و انادیم داشته و این به دلیل کاهش ویسکوزیته محلول در اثر افزایش درجه حرارت می باشد که در نتیجه نفوذ پروتون افزایش یافته و دسترسی آن به ذره معدنی افزایش می یابد که باعث افزایش بازده استخراج و انادیم می شود. با توجه به شکل سرعت واکنش با گذشت زمان کاهش می یابد که به دلیل کاهش سطح تماس مواد واکنش دهنده و افزایش طول مسیر آزاد نفوذ یون ها رخ می دهد. در حدود ۸۶٪ از و انادیم در ذرات ریز (کمتر از ۱۰۰ میکرون) بعد از ۲۴۰ دقیقه در درجه حرارت ۹۰ °C استخراج می گردد [۲۸-۲۹].



شکل ۸. تأثیر درجه حرارت بر بازده فرایند فروشویی (نسبت مایع به جامد:  $10.1 \text{ mL.g}^{-1}$ ، زمان: ۵ ساعت، اسید سولفوریک: ۴ مولار، کوچکتر از ۱۰۰ میکرون).

### ۶.۳ آنالیز سینتیک

توجه به سینتیک شیمیایی سیستم های غیرهمگن در حال افزایش می باشد. در سیستم های همگن عموماً قانون سرعت از درجه اول و دوم پیروی کرده و برای آنالیز داده های آزمایشگاهی استفاده می شود. فروشویی یک واحد مرکزی در فرایندهای هیدرومتالورژی کان سنگ می باشد. در طول فرایند فروشویی واکنش به صورت ناهمگن اتفاق می افتد و بنابراین نمی توان از قانون درجه اول و دوم سینتیک استفاده نمود. واکنش فروشویی در ذرات کان سنگ معدنی به وسیله عامل فروشویی (واکنش جامد - سیال) به صورت زیر است:

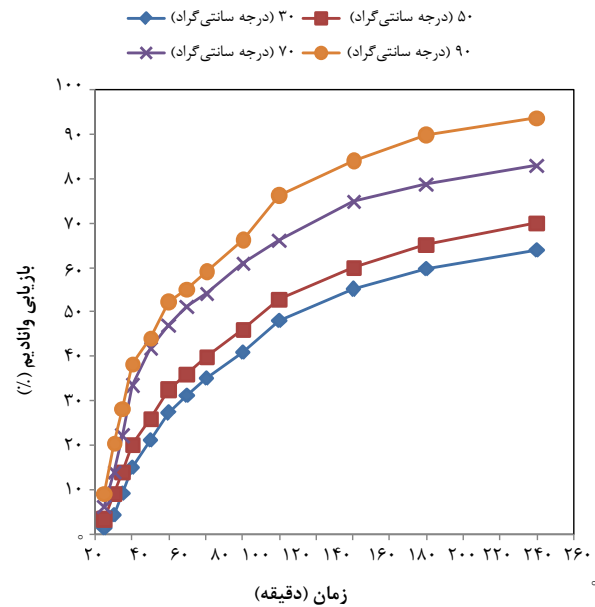


که در آن  $A$ ،  $B$  و  $b$  به ترتیب شامل عامل فروشویی، جامد (ذره کان سنگ) و ضریب استوکیومتری واکنش می باشند. سینتیک واکنش فروشویی اغلب از مدل هسته جمع شونده پیروی می کند. بر اساس این مدل واکنش بین جامد و مایع در سطح خارجی ذره جامد اتفاق می افتد. سرعت کلی واکنش فروشویی به وسیله نفوذ عامل فروشویی (مایع)، نفوذ داخل ذره ای و واکنش در سطح هسته غیر واکنش دهنده متأثر می گردد. با این وجود فرض می شود که در طول واکنش فروشویی، شعاع خارجی جامد بدون تغییر باقی می ماند [۲۳، ۲۷]. معادلات سرعت به صورت زیر بیان می گردد:

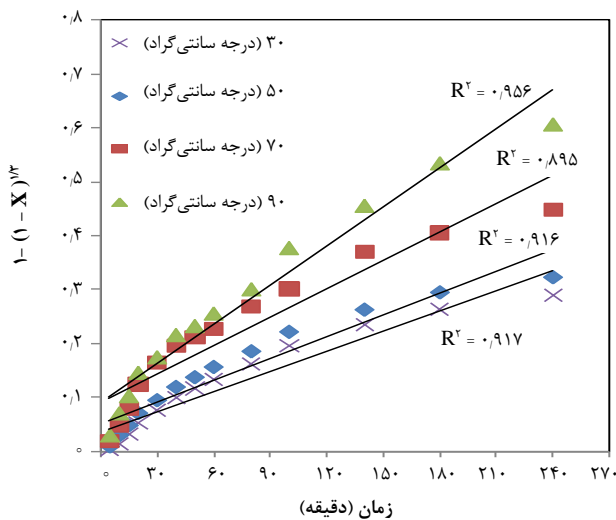


کنترل کننده سرعت واکنش فروشویی وانادیم، واکنش شیمیایی در سطح ذره نیست.

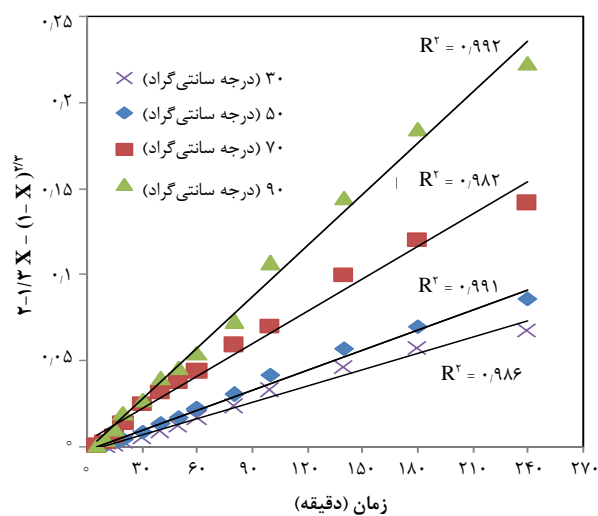
همچنین نمودار  $(1-X)^{2/3} - 1/3X$  بر حسب زمان (جهت بررسی سینتیک که آیا کنترل کننده واکنش از نوع نفوذ داخل ذره می باشد) با توجه به نتایج آزمایش های مشاهده شده در شکل ۹، در شکل ۱۱ ترسیم شده است. با توجه به این شکل، ضریب همبستگی بالایی در طول زمان فروشویی بین داده های آزمایشگاهی و مدل مشاهده می گردد. لذا می توان نتیجه گرفت که کنترل کننده سرعت واکنش فروشویی از نوع نفوذ داخل ذره ای است.



شکل ۹. تأثیر درجه حرارت بر بازده فرایند فروشویی وانادیم در زمان های مختلف (۴،۱۰،۱ mL.g<sup>-1</sup> مولار، کوچک تر از ۱۰۰ میکرون).



شکل ۱۰. برازش نمودار  $(1-X)^{1/3} - 1/3X$  بر حسب زمان فروشویی در درجه حرارت های مختلف.



شکل ۱۱. برازش نمودار  $(1-X)^{2/3} - 1/3X$  بر حسب زمان فروشویی در درجه حرارت های مختلف.

به منظور محاسبه پارامترهای سینتیکی و مرحله کنترل کننده سرعت، از داده های آزمایشگاهی نشان داده شده در شکل ۹ استفاده می شود. بر اساس روابط ۷، ۸ و ۹ و بر پایه مدل هسته جمع شونده، جهت برازش داده های آزمایشگاهی با مدل، روش های گرافیکی و آماری مورد ارزیابی قرار گرفته و ضریب همبستگی برای هر یک از روابط مذکور محاسبه می گردد. مدل با ضریب همبستگی بالا نشانگر کنترل کننده سرعت واکنش می باشد. در مقاله فوق در اولین مرحله بررسی سینتیک، تأثیر دور همزن ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ (دور بر دقیقه) بر روی بازده فروشویی وانادیم بررسی گردید. از نتایج آزمایش ها مشخص شده است که دور همزن تأثیر کمی بر بازده فروشویی وانادیم دارد، لذا انتقال جرم (لایه فیلمی) کنترل کننده سرعت نیست. بنابراین، سینتیک فرایند فروشویی وانادیم به وسیله نفوذ داخل ذره ای و یا توسط واکنش شیمیایی بر روی سطح ذره کنترل می شود که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد.

بر اساس نتایج آزمایش های نشان داده شده در شکل ۹، نمودار  $(1-X)^{1/3} - 1/3X$  بر حسب زمان (جهت بررسی سینتیک که آیا کنترل کننده فرایند فروشویی واکنش شیمیایی در سطح ذره می باشد) در شکل ۱۰ ارائه گردیده است. با توجه به این شکل، ضریب همبستگی بالایی در طول زمان فروشویی بین داده های آزمایشگاهی و مدل مشاهده نمی گردد. بنابراین





## ۱.۷.۲ محاسبه انرژی اکتیواسیون

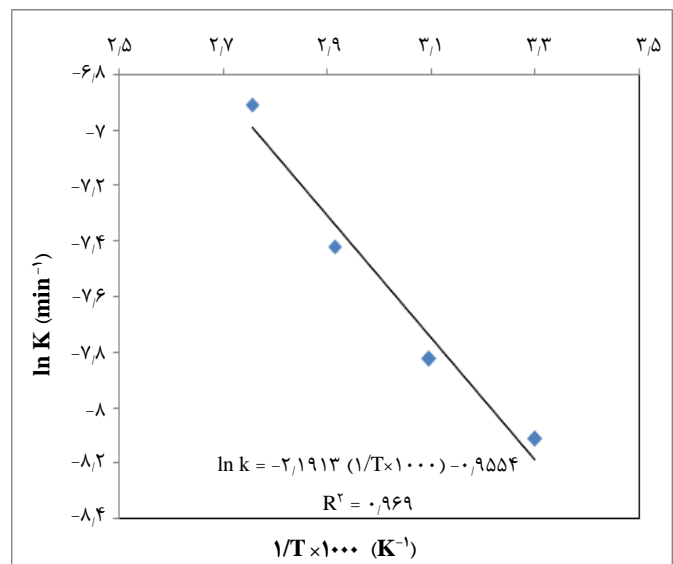
محاسبه انرژی اکتیواسیون براساس رابطه آرینوس انجام می‌گیرد:

$$K = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{یا} \quad \ln K = \ln A - E_a / RT \quad (۱۰)$$

که در آن  $K$  ثابت سرعت واکنش،  $A$  فاکتور تکرارپذیری،  $E_a$  انرژی اکتیواسیون و  $R$  ثابت جهانی گازها می‌باشد. بر طبق نظریه حبشی [۲۶]، انرژی اکتیواسیون برای حالتی که نفوذ داخل ذره‌ای کنترل کننده است برابر با ۱ تا ۳ کیلوکالری بر مول خواهد بود؛ در حالی که اگر واکنش شیمیایی کنترل کننده باشد انرژی فوق معمولاً بیش‌تر از ۱۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد. براساس شیب خطوط برازش شده در شکل ۱۱، ثابت سرعت  $K$  به دست آمده و نمودار  $\ln K$  بر حسب  $1/T \times 1000$  در شکل ۱۲ نشان داده شده است. براساس شیب خط این شکل، انرژی اکتیواسیون ۲/۱۹ (کیلوکالری بر مول) به وسیله رابطه آرینوس (رابطه ۱۰) به دست آمده است. بنابراین براساس انرژی اکتیواسیون نیز فرایند فروشویی و نادیم به وسیله نفوذ داخل ذره‌ای، کنترل می‌گردد.

## ۴. نتیجه گیری

براساس آزمایش‌های انجام گرفته، و نادیم موجود در کان سنگ مگنتیتی ساغند (آنومالی دو) می‌تواند به وسیله اسید سولفوریک در حضور تشویه قلیایی به عنوان اکسیدان بازیابی گردد. بازده استخراج و نادیم از کان سنگ فوق در حدود ۸۸٪ تحت شرایط بهینه شامل درجه حرارت  $1000^\circ\text{C}$ ، مقدار نمک کربنات سدیم ۴۰ درصد وزنی، زمان تشویه ۲ ساعت در فرایند تشویه و درجه حرارت  $90^\circ\text{C}$ ، زمان ۵ ساعت، غلظت اسید سولفوریک ۴ مولار، نسبت مایع به جامد برابر با ۱۰/۱ میلی لیتر بر گرم و اندازه ذرات کم‌تر از ۱۰۰ میکرون در فرایند فروشویی، به دست آمد. مطالعه سینتیکی نشان داد که فروشویی اسیدی و نادیم از کان سنگ مگنتیتی تشویه شده در طول زمان واکنش، توسط نفوذ داخل ذره‌ای کنترل گردیده و سرعت واکنش با افزایش درجه حرارت، افزایش می‌یابد. انرژی اکتیواسیون براساس داده‌های آزمایشگاهی برابر با ۲/۱۹ کیلوکالری بر مول به دست آمده است که با مقادیر گزارش شده برای حالتی که نفوذ کنترل کننده سرعت واکنش می‌باشد، مطابقت دارد.



شکل ۱۲. برازش نمودار آرینوس  $\ln K$  بر حسب  $1/T \times 1000$  جهت فروشویی و نادیم.

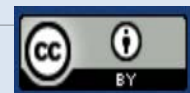


## مراجع

1. Y.M. Zhang, et al. *The technology of extracting vanadium from stone coal in china: history, current status and future prospect.* *Hydrometallurgy*, **109**, 116-124 (2011a).
2. USGS, *Vanadium, Mineral Commodity Summaries.* <http://minerals.usgs.gov/minerals/commodity/vanadium/mcs-vanad.pdf> last accessed 16 november, (2012).
3. R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, *Processing of vanadium: a review.* *Minerals Engineering*, **16**(9), 793-805 (2003).
4. A. Archana, *Effluent treatment and by-product recovery from the sludge of an almina plant.* *Miner.Eng.*, **18**, 463-465 (2005).
5. C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Vanadium.* Elsevier, Netherlands, 151-320 (1992).
6. F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy.* Vol.3. Wiley-VCH. Germany. (1998).
7. Z.Y. Bin, *Progress of the research on extraction of vanadium pentoxide from stone coal and the market of the  $V_2O_5$ .* *Human Nonferrous Metals*, **22**(1), 16-20 (2006).
8. L. Perron, *Vanadium, Natural Resources Canada, Minerals and Resources Sector,* *Canada Minerals Yearbook*, 59.1-59.7 (2001).
9. H.-Y. Li, et al. *Asynchronous extraction of vanadium and chromium from vanadium slag by stepwise sodium roasting – water leaching.* *Hydrometallurgy*, **156**, 124-135 (2015).
10. P.B. Queneau, et al. *Processing of petroleum coke for recovery of vanadium and nikel.* *Hydrometallurgy*, **22**, 3-24 (1989).
11. H. Qiu, et al. *Dynamics study on vanadium extraction technology from chloride leaching steel slag.* *Rare Met. Mater. Eng.*, **42**, 696-699 (2013).
12. Z. Zhao, M. Guo, M. Zhang, *Extraction of molybdenum and vanadium from the spent diesel exhaust catalyst by ammonia leaching method.* *J. Hazard. Mater.*, **286**, 402-409 (2015).
13. M. Li, et al. *Kinetics of vanadium dissolution from black in pressure acid leaching.* *Hydrometallurgy*, **104**, 193-200 (2010).
14. F. Wang, et al. *A mechanism of calcium fluoride – enhanced vanadium leaching from stone coal.* *Int. J. Miner. Process.*, **145**, 87-93 (2015).
15. M. Aarabi-Karasgani, et al. *Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid.* *Hydrometallurgy*, **102**, 14-21 (2010).
16. Z. Xiangyang, et al. *Leaching of vanadium from carbonaceous shale.* *Hydrometallurgy*, **99**(1), 97-99 (2009).
17. Zhu. Zhang, et al. *Acid leaching of vanadium from roasted residue of stone coal.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, 107-111 (2010).
18. H. Dongsheng, F. Qiming, Z. Guofan, *An environmentally friendly technology of vanadium extraction from stone coal.* *Minerals Engineering*, 1184-1186 (2007).
19. S.A. Tabatabaei, *Recovery and extraction of vanadium from choghart iron ore.* *Research and development centers industries and mines conference.* Tehran, Iran. 2004. (in persian)
20. M.H. Taghizadeh, *Application of iron ores mines of Gaz wells, Zarand and Saghand in the production of iron.* Iranian mining engineering conference, *Tarbiat Modares University.* Tehran, Iran. (2005). (in persian)
21. E.A. Abdel-Aal, M.M. Rashad, *Kinetics study on the leaching of spent nikel oxide catalyst with sulfuric acid.* *Hydrometallurgy*, **74**, 189-194 (2004).
22. F.W.Y. Momade, Z. G. Momade, *A study of the kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol-sulfuric acid medium.* *Hydrometallurgy*, **54**, 25-39 (1999).
23. O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering.* 2<sup>nd</sup> ed. *John Wiley and Sons,* New York, USA. (1999).
24. D. Ghoddoocy nejad, M. Tghizadeh, *Study of parameters affecting the recovery of vanadium from Saghand – e- Yazd ore (Anomally –II) using alkaline roasting – acid leaching process.* *Journal of Nuclear Science and Technology*, **83** (1), 62-71 (2018). (in persian)
25. R. Vaghar, *Hydrometallurgy.* Iranian Copper Industry Co. Iran, in Farsi, (1998).
26. F. Habashi, *Principles of extractive metallurgy,* vol.1. *Gordon and Breach, New York.* (1969).
27. M.E. Ibrahim, T.A. Lasheen, H.B. A.S. Hassib Helal, *Oxidative leaching kinetics of U(IV) deposit under acidic oxidizing conditions.* *Journal of Environmental chemical Engineering*, **1**, 1194-1198 (2013).
28. G.H. Xuin, D.Y. Yu, Y.F. Su, *Leaching of scheelite by hydrochloric acid in the presence of phosphate.* *Hydrometallurgy* **16**, 27-40 (1986).
29. S.L. Pohlman, F.A. Olson, *A kinetic study of acid leaching of chrysocolla using a weight loss technique,* in: *Solution Mining Symposium, AIME,* New York, 447-460 (1974).

## COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

داود قدوسی‌نژاد، علیرضا خانجی، مجید تقی‌زاده (۱۳۹۹)، مطالعه سینتیکی فروشویی اسیدی وانادیوم از کان سنگ مگنتیتی ساغند یزد، ۹۱، ۱۵-۲۴

DOI: 10.24200/nst.2020.1091

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1091.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1091.html)

