



پژوهشکده فرآوری مواد معدنی

تدوین دانش فنی و تولید آلومینا از بوکسیت های کم عیار

پژوهشکده فرآوری مواد معدنی

مجری طرح: دکتر زهرا بهری و دکتر مهدی ذاکری خطیر
همکاران طرح: دکتر صدرالدین ناصری و دکتر مجید ذوالقدری

بهار ۱۴۰۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده:

ناخالصی های مهم موجود در بوکسیت کم عیار جاجرم، آهن و سیلیس می باشند. حذف آهن موجود در بوکسیت باعث کاهش تولید گل قرمز و کاهش میزان آلودگی ناشی از آن است، از سوی دیگر حذف آهن باعث افزایش ظرفیت بار ورودی به کارخانه می شود. یکی از مواد اولیه مهم در کارخانه های تولید مواد دیرگداز، بوکسیت با عیار پایین آهن است که با حذف آهن از بوکسیت می توان به این مهم دست یافت. حذف سیلیس فعال قبل از فرآیند بایر باعث کاهش مصرف سود و افزایش بازیابی می شود. در این تحقیق امکان حذف آهن و سیلیس از بوکسیت کم عیار جاجرم با استفاده از روش لیچنینگ قلیایی به منظور غنی سازی بوکسیت بررسی گردید. تحلیل نتایج آنالیزهای XRD و XRF نشان داد که آهن موجود در بوکسیت ناشی از هماتیت و گوتیت و سیلیس فعال ناشی از کائولینیت بوده و نوع بوکسیت دیاسپوری است. کانی های همراه دیگر، آنتاز و مقدار کمی دولومیت می باشند. ابتدا با استفاده از آزمایش های اولیه لیچنینگ، تحت شرایط نوع و مقدار سطوح پارامترها شامل مقدار سدیم دی تیونیت ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ۰/۰۸ مول به عنوان احیا کننده کانی های آهن دار، درصد جامد ۱۰ و دور هم زن ۷۰۰ دور در دقیقه، تقریباً ۸۰ درصد آهن حذف گردید. اسید استفاده شده در این آزمایش ها اسید اگزالیک بوده و با تشکیل کمپلکس محلول باعث خروج یون های آهن از جامد گردید. pH فرآیند با توجه به تحقیقات مرتبط، توسط سدیم کربنات در محدوده ۸-۸/۲ تنظیم شد و از سدیم کربنات علاوه بر تنظیم pH به عنوان تجزیه کننده کائولینیت استفاده شد، طبق شرایط بهینه بدست آمده توسط نرم افزار طراحی آزمایش (رویه پاسخ) مقدار اسید، دما و زمان به ترتیب برابر با ۰/۲۶ مول (۲۴ گرم)، ۸۰ درجه سانتی گراد و ۷۵ دقیقه بدست آمد. نتایج نشان داد که مقدار اسید و دما تاثیر بیشتری نسبت به زمان در فرآیند لیچنینگ دارند. با انجام فرآیند لیچنینگ در دانه بندی های مختلف و بررسی میزان حذف آهن و سیلیس، اندازه بهینه ذرات ۹۰ میکرون انتخاب شد که در مدت ۳۰ دقیقه آسیا به این دانه بندی می توان دست یافت. نتایج این تحقیق دلالت بر آن دارد که در این دانه بندی و شرایط بهینه، آهن ۸۰ درصد حذف می شود و عیار آهن از ۲۳/۲۱ درصد به ۵ درصد کاهش می یابد. با توجه به آنالیزهای XRD و تحقیقات قبلی به دلیل تجزیه کائولینیت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) توسط کربنات سدیم، در شرایط بهینه، تقریباً ۵۴ درصد سیلیس حذف شده و عیار سیلیس از ۲۴/۴۸ به ۱۵ درصد کاهش می یابد. برای حذف مواد آلی باقی مانده در جامد ابتدا از هیدروژن پروکسید و سپس آب (۶۰ درجه سانتی گراد) استفاده شد که نتایج قابل قبولی به دست آمد. در این تحقیق با حذف هم زمان آهن و سیلیس در شرایط قلیایی در مقایسه با روش های پیش فرآوری پیشین مانند تشویه - جدا کننده مغناطیسی، تشویه - لچنینگ اسیدی، جداکننده مغناطیسی شدت بالا، فلوتاسیون، فلوکولاسیون، از آلودگی بیش از اندازه محیط زیست و صرف هزینه زیاد جلوگیری به عمل می آید. با این پیش فرآوری خوراک مناسب برای کارخانه فرآوری به روش بایر بوکسیت های با عیار مناسب را فراهم خواهد کرد.

واژه های کلیدی:

پیش فرآوری، بوکسیت کم عیار، لیچینگ قلیایی، حذف ناخالصی آهن، حذف ناخالصی سیلیس

فهرست مطالب

مقدمه	۱
فصل اول: کلیات، ضرورت و اهداف تحقیق	۲
۱-۱- آشنایی	۳
۲-۱- کلیاتی از بوکسیت	۳
۳-۲-۱- زمین شناسی	۴
۴-۲-۱- کانی شناسی بوکسیت	۵
۵-۲-۱- موارد مصرف بوکسیت	۵
۶-۲-۱- ذخایر جهانی بوکسیت	۷
۷-۲-۱- ذخایر بوکسیت ایران	۷
۳-۱- اهمیت و ضرورت روش پیش فراوری بوکسیت کم عیار به منظور حذف ناخالصی	۷
۴-۱- اصول و مبانی روش های پیش فراوری بوکسیت کم عیار به منظور حذف ناخالصی	۸
۵-۱- محدودیت ها و معایب روش های موجود	۹
۶-۱- هدف تحقیق	۹
فصل دوم: سوابق تحقیق	۱۱
۱-۲- آشنایی	۱۲
۲-۲- معرفی مدار فراوری شرکت آلومینیوم ایران و فرآیند استحصال آلومینیوم	۱۲
۳-۲- سوابق تحقیق در پیش فراوری (حذف آهن و سیلیس) بوکسیت کم عیار	۱۳
۱-۳-۲- حذف آهن به وسیله تکلیس _ لیچینگ با اسید کلریدریک	۱۳
۲-۳-۲- حذف آهن به وسیله تکلیس _ لیچینگ با اسید سولفوریک	۱۴
۳-۳-۲- حذف آهن توسط جداکننده مغناطیسی	۱۵
۴-۳-۲- حذف آهن به وسیله فرایند کاهش با نمک های سدیم	۱۷
۵-۳-۲- حذف آهن به وسیله کاهش نیمه ذوب _ جدا کننده مغناطیسی	۱۸

۱۹.....	۲-۳-۶- حذف آهن با استفاده از باکتری
۱۹.....	۲-۳-۷- حذف سیلیس به وسیله خردایش
۲۰.....	۲-۳-۸- حذف سیلیس به وسیله فلوکولاسیون انتخابی
۲۱.....	۲-۳-۹- حذف سیلیس با استفاده از CaO
۲۲.....	۲-۳-۱۰- حذف سیلیس توسط کلسیم فریت و انحلال با سود
۲۳.....	۲-۳-۱۱- حذف سیلیس به وسیله فلوکولاسیون مستقیم
۲۴.....	۲-۳-۱۲- حذف سیلیس به وسیله فلوکولاسیون معکوس
۲۵.....	۲-۳-۱۳- حذف سیلیس به وسیله تکلیر و لیچینگ قلیایی
۲۸.....	۲-۴- دلیل استفاده از فرآیند لیچینگ قلیایی
۳۱.....	فصل سوم: روش تحقیق
۳۲.....	۳-۱- آشنایی
۳۲.....	۳-۲- شرح انجام آزمایش ها
۳۲.....	۳-۲-۱- آماده سازی نمونه
۳۲.....	۳-۲-۲- انجام آزمایش لیچینگ
۳۵.....	۳-۳- مواد و روش ها
۳۵.....	۳-۳-۱- سدیم دی تیونیت
۳۵.....	۳-۳-۲- اسید اگزالیک
۳۶.....	۳-۳-۳- سدیم کربنات
۳۶.....	۳-۴- طراحی آزمایش
۳۶.....	۳-۴-۱- بهینه سازی فرآیند با استفاده از روش رویه پاسخ
۳۸.....	۳-۵- سینتیک واکنش
۳۹.....	۳-۶- تجزیه کائولینیت
۴۰.....	۳-۶-۱- رسوب آلومینیوم

۴۰	۷-۳- آنالیز XRD
۴۱	۸-۳- آنالیز XRF
۴۱	۹-۳- آنالیز با دستگاه جذب اتمی
۴۲	۱۰-۳- آنالیز سرندي
۴۲	۱۱-۳- آسیای گلوله ای
۴۳	۱۲-۳- هیتر استیرر
۴۳	۱۳-۳- دستگاه فیلتر خلاء
۴۴	۱۴-۳- همزن مکانیکی
۴۴	۱۵-۳- دستگاه سانتریفوژ
۴۴	۱۶-۳- pH متر
۴۹	فصل چهارم: بحث، نتایج و تحلیل تحقیق
۵۰	۱-۴- آشنایی
۵۰	۲-۴- مرحله آسیا
۵۰	۳-۴- نتایج بهینه سازی پارامترهای ترمودینامیکی لیچینگ قلیایی (حذف آهن)
۵۰	۱-۳-۴- تحلیل تاثیر متغیرهای عملیاتی با نتایج طراحی آزمایش
۵۱	۲-۳-۴- ارزیابی مدل‌های آماری پیشبینی پاسخ
۵۴	۳-۳-۴- تحلیل نتایج طراحی آزمایش و تأثیر متغیرها بر درصد حذف آهن از بوکسیت
۵۶	۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل اثر متقابل پارامترها
۵۸	۱-۴-۴- حذف سیلیس
۵۹	۶-۴- مرحله شستشو
۶۱	۷-۴- بررسی حالت بهینه
۶۱	۸-۴- سینتیک واکنش لیچینگ آهن
۶۲	۹-۴- مطالعه توزیع دانه بندی مناسب برای حذف آهن از بوکسیت کم عیار تحت شرایط بهینه پیشنهادی طراحی آزمایش ها

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات	۷۱
۵-۱- نتایج	۷۲
۵-۱-۱- نتایج خواص سنجی بوکسیت	۷۲
۵-۱-۲- نتایج مطالعات روی انحلال آهن	۷۲
۵-۱-۳- نتایج تجزیه کائولینیت و حذف سیلیس	۷۲
۵-۱-۴- نتایج مطالعات بر روی انحلال آلومینیوم	۷۳
۵-۱-۵- نتایج مرحله شستشو	۷۳
۵-۱-۶- نتایج سینتیک واکنش (لیچینگ آهن)	۷۳
منابع و مراجع	۷۵

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- بوکسیت ۵
- شکل ۲-۱- موارد مصرف آلومینیوم ۶
- شکل ۲-۲- آنالیز XRD نمونه بوکسیت مورد استفاده، D: دیاسپور، I: ایلیت، Q: کوارتز ۱۵
- شکل ۳-۲- تصاویر قطعات آهن و آلومینای به دست آمده در شرایط بهینه ۱۹
- شکل ۴-۲- تاثیر pH بر روی رسوب و پراکندگی ذرات ۲۰
- شکل ۵-۲- تاثیر آسیا کنی با اکسید کلسیم بر روی مقدار کوارتز موجود در بوکسیت ۲۲
- شکل ۶-۲- نتایج جدا سازی کانی های ترکیب شده در غلظت های مختلف کلکتور های PG (در pH برابر با ۸) و NaOl (در pH برابر با ۹) ۲۵
- شکل ۱-۳- مراحل آماده سازی نمونه ۳۳
- شکل ۲-۳- فرآیند انجام آزمایش ۳۴
- شکل ۴-۳- توزیع گونه های اگزالات در pH های مختلف ۳۶
- شکل ۵-۳- مدل تبدیل پیشرو ۳۸
- شکل ۶-۳- مدل هسته منقبض شونده ۴۰
- شکل ۷-۳- حلالیت $Al(OH)_3$ در pH های مختلف ۴۲
- شکل ۸-۳- طیف XRD نمونه معرف (بوکسیت کم عیار) ۴۲
- شکل ۹-۳- همزن مغناطیسی ۴۳
- شکل ۱۰-۳- دستگاه فیلتر خلا ۴۴
- شکل ۱۱-۳- همزن مکانیکی ۴۵
- شکل ۱۲-۳- دستگاه سانتریفوژ ۴۵
- شکل ۱۳-۳- دستگاه pH سنج ۴۵
- شکل ۱-۴- دانه بندی نمونه بوکسیت بعد از ۶۵ دقیقه آسیا (۵۵ میکرون) ۵۱
- شکل ۲-۴- مقایسه مقادیر آزمایشگاهی لیچینگ با مقادیر پیشبینی شده مدل ۵۴

- شکل ۴-۳- تأثیر مقدار اسید بر درصد حذف آهن در محلول (دما ۶۵ درجه سانتی گراد و زمان ۶۰ دقیقه)..... ۵۵
- شکل ۴-۴- تأثیر دما بر درصد حذف آهن در محلول (مقدار اسید ۱۸ گرم و زمان ۶۰ دقیقه) ۵۵
- شکل ۴-۵- تأثیر زمان بر درصد حذف آهن در محلول (مقدار اسید ۲۴ گرم و دما ۸۰ درجه سانتیگراد) ۵۶
- شکل ۴-۶- تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و دما بر درصد حذف آهن (زمان ۶۰ دقیقه) ۵۷
- شکل ۴-۷- تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و زمان بر درصد حذف آهن (دما ۶۵ درجه سانتی گراد) ۵۷
- شکل ۴-۸- تأثیر متقابل پارامترهای دما و زمان بر درصد حذف آهن (۱۸ گرم اسید)..... ۵۸
- شکل ۴-۹- کمپلکس های SiO_2 در شرایط مختلف ۵۹
- شکل ۴-۱۰- طیف XRD جامد لیچینگ قبل از شستشو ۶۰
- شکل ۴-۱۱- طیف XRD جامد لیچینگ بعد از شستشو ۶۰
- شکل ۴-۱۲- شرایط عملیاتی بهینه پاسخهای لیچینگ قلیایی (زمان ۷۵ دقیقه) ۶۲
- شکل ۴-۱۳- ارتباط بین زمان و $-\ln(1-x)$ (مرتبه اول) ۶۲
- شکل ۴-۱۴- ارتباط بین زمان و $x/(1-x)$ (مرتبه دوم) ۶۲
- شکل ۴-۱۵- مدل کنترل شونده توسط نفوذ از لایه فیلم در دماهای مختلف ۶۳
- شکل ۴-۱۶- مدل کنترل شونده توسط واکنش شیمیایی در دماهای مختلف ۶۳
- شکل ۴-۱۷- مدل کنترل شونده توسط نفوذ از لایه خاکستر در دماهای مختلف ۶۳
- شکل ۴-۱۸- $\text{Ln}k$ بر حسب $1000/T$ ۶۳
- شکل ۴-۱۹- درصد حذف آهن در دانه بندی های مختلف ۶۳
- شکل ۴-۲۰- دانه بندی بار اولیه بعد از ۶۵ دقیقه آسیا (۵۵ میکرون) ۶۴
- شکل ۴-۲۱- دانه بندی بار اولیه بعد از ۴۵ دقیقه آسیا (۶۵ میکرون) ۶۴
- شکل ۴-۲۲- دانه بندی بار اولیه بعد از ۳۰ دقیقه آسیا (۹۰ میکرون)..... ۶۵
- شکل ۴-۲۳- دانه بندی بار اولیه بعد از ۲۵ دقیقه آسیا (۱۲۰ میکرون)..... ۶۵
- شکل ۴-۲۴- دانه بندی بار اولیه بعد از ۲۰ دقیقه آسیا (۱۶۵ میکرون) ۶۶
- شکل ۴-۲۵- d_{80} ذرات در زمان های مختلف آسیا ۶۶

فهرست جداول

جدول ۱-۱- میزان ذخایر معادن بوکسیت ایران.....	۷
جدول ۱-۲- آنالیز XRF بوکسیت مورد استفاده.....	۱۴
جدول ۲-۲- آنالیز شیمیایی بوکسیت.....	۱۵
جدول ۳-۲- خلاصه ای از نتایج و آنالیز شیمیایی بار غیر مغناطیسی.....	۱۷
جدول ۴-۲- آنالیز شیمیایی بوکسیت دیاسپوری.....	۱۷
جدول ۵-۲- آنالیز شیمیایی بخش غیر مغناطیسی.....	۱۸
جدول ۶-۲- ترکیب کانی شناسی بوکسیت.....	۲۰
جدول ۷-۲- بازیابی و عیار آلومینا و سیلیس.....	۲۱
جدول ۸-۲- ترکیب کانی شناسی بوکسیت.....	۲۱
جدول ۹-۲- ترکیب شیمیایی و کانی شناسی بوکسیت.....	۲۲
جدول ۱۰-۲- آنالیز شیمیایی گل قرمز.....	۲۳
جدول ۱۱-۲: خلاصه سوابق تحقیق برای حذف آهن از بوکسیت.....	۲۶
جدول ۱۲-۲- خلاصه سوابق تحقیق برای حذف سیلیس از بوکسیت.....	۲۷
جدول ۱-۳- محدوده پارامترها و سطوح متغیرهای ترمودینامیکی فرآیند لیچینگ آهن.....	۳۸
جدول ۲-۳- لیست آزمایشهای طراحی شده لیچینگ قلیایی به روش CCD.....	۳۸
جدول ۳-۳- روابط مربوط به کنترل کننده های واکنش در مدل هسته منقبض شونده.....	۴۰
جدول ۴-۳- درصد کانی های موجود در بوکسیت کم عیار جاجرم.....	۴۲
جدول ۵-۳- نتایج آنالیز شیمیایی نمونه معرف به روش XRF.....	۴۲
جدول ۱-۴- نتایج تجزیه سرندي بعد از ۶۵ دقیقه آسیا.....	۵۰
جدول ۲-۴- نتایج آزمایشهای طراحی شده لیچینگ قلیایی به روش CCD.....	۵۱
جدول ۳-۴- آنالیز واریانس برای درص حذف در لیچینگ به دست آمده از طراحی آزمایش.....	۵۳
جدول ۴-۴- مقایسه بیشترین و کمترین مقادیر حذف سیلیس.....	۵۸

جدول ۴-۵- شرایط بهینه سازی پارامترهای عملیاتی و پاسخ ۶۱

جدول ۴-۶- شرایط عملیاتی بهینه پاسخهای لیچینگ قلیایی ۶۱

جدول ۴-۷- مقایسه مدل پیشنهادی پیشبینی شده نرم افزار با نتیجه آزمایشگاهی لیچینگ قلیایی ۶۲

مقدمه

بوکسیت کانی آلومینیوم داری است که در حال حاضر منبع اصلی تولید آلومینیوم می باشد. این کانی در صنایع مختلفی مانند صنایع شیمیایی، دیرگداز و ... استفاده می شود. بوکسیت عمدتاً به صورت گیبسیت، بوهمیت و دیاسپور است. با پیشرفت صنعت آلومینا و سایر صنایع مصرف کننده بوکسیت، کمبود منابع با کیفیت بالا در سال های اخیر جدی می باشد. در حال حاضر رایج ترین روش هیدرومتالورژیکی برای تولید آلومینای خالص از بوکسیت فرآیند بایر است. در این فرآیند بوکسیت با استفاده از سود سوز آور در دمای بالا در داخل اتوکلاو انحلال می یابد. از مزایای این فرآیند می توان به ساده بودن، مصرف انرژی کم و تولید محصول با کیفیت بالا اشاره کرد. بوکسیت با عیار Al_2O_3 کمتر از ۵۰ درصد بوکسیت کم عیار نامیده می شود. به سبب حضور ناخالصی هایی از جمله سیلیس، اکسید آهن و کلسیم بوکسیت می تواند در رده کم عیار قرار گیرد. محققان مطالعات متعددی برای استفاده از بوکسیت های متوسط و کم عیار انجام داده اند که به پیشرفت های قابل توجهی دست یافته اند. یکی از ناخالصی های مهم در بوکسیت کم عیار، آهن می باشد، حذف آهن از یک سو امکان استفاده از ذخایر بوکسیتی در صنایع نیازمند بوکسیت با عیار آهن کم، از قبیل صنایع دیرگداز، صنایع ساینده و سیمان را فراهم می کند و از سوی دیگر کاهش آهن در بوکسیت قبل از فرآیند بایر می تواند منجر به کاهش مشکلات زیست محیطی مرتبط با دفع گل قرمز در محیط گردد. ناخالصی مهم دیگر در بوکسیت سیلیس می باشد. کانی های حاوی سیلیس فعال و کوارتز (در نوع بوهمیتی و دیاسپوری) باعث کاهش بازیابی آلومینا و هدر روی سود (NaOH) می شوند. در سال های گذشته تحقیقات فراوانی برای حذف آهن و سیلیس از بوکسیت های کم عیار انجام شده است که می توان به روش تشویه - جداکننده مغناطیسی شدت پایین، تشویه - لیچینگ اسیدی، جدا کننده مغناطیسی شدت بالا، فلوتاسیون، فلوکولاسیون و استفاده از باکتری اشاره کرد. در این مطالعه حذف همزمان آهن و سیلیس به روش لیچینگ قلیایی بررسی شده است تا بتوان بخشی از مشکلات روش های پیشین از جمله آلودگی محیط زیست، هدر روی آلومینیوم و هزینه های بالا را حل کرد و قابل کاربرد به صورت صنعتی باشد.

۱

فصل اول:

کلیات، ضرورت و اهداف تحقیق

۱-۱- آشنایی

نام بوکسیت برای اولین بار توسط برتیه^۱ در سال ۱۸۲۱ برای سنگی که او در اطراف ناحیه لوبوآفرانسه کشف کرد به کار برده شد. بوکسیت مهمترین کانسنگی است که به منظور استحصال آلومینا به صورت اقتصادی در دنیا استخراج می شود [1].

همان طور که اشاره شد عمده ترین منبع تولید آلومینیوم بوکسیت است که حاوی اکسیدها، هیدروکسیدها، آهن و سیلیس است. آلومینیوم، فلزی نرم و سبکی است. ظاهری نقره ای - خاکستری دارد و لایه نازک اکسیداسیونی که در اثر برخورد با هوا در سطح آن تشکیل میشود، از زنگ زدگی جلوگیری میکند. وزن مخصوص آلومینیوم تقریباً یک سوم فولاد یا مس است. چکش خوار و انعطاف پذیر بوده و به راحتی خم میشود. بعلاوه، این عنصر غیر مغناطیسی، دومین فلز چکش خوار و ششمین فلز انعطاف پذیر است. ماده اولیه و اصلی جهت تولید این فلز اکسید آلومینیوم یا آلومینا (Al_2O_3) با درصد خلوص بالا بوده و حدود ۹۰ درصد آلومینیوم از آلومینا تولید می شود. برای تولید یک تن آلومینیوم نیاز به ۲ تن آلومینا است و برای تولید یک تن آلومینا نیاز به ۲ تا ۳ تن بوکسیت است.

۱-۲- کلیاتی از بوکسیت

۱-۲-۱- بوکسیت نرم و شیلی (کم عیار)

این بوکسیت دارای لمس صابونی و نرم همراه با چسبندگی شبیه کائولین است و مدتی بعد از استخراج که در معرض هوا قرار می گیرد از هم پاشیده شده و در دست به پودر تبدیل می شود. رنگ این بوکسیت ها غالباً سرخ تا سرخ جگری است. از نظر کانی سازی بیشتر از کائولن و همتایت همراه با مقدار ناچیز دیاسپور تشکیل شده است. این نوع بوکسیت به دلیل کم عیار بودن در صنعت کاربرد نداشته و فقط به عنوان جبران کننده آهن و آلومینیوم در صنعت سیمان کاربرد دارد [۲].

۱-۲-۲- بوکسیت سخت دیاسپوری

نوع دیگر بوکسیت، بوکسیت سخت دیاسپوری است، با لمس زبر، سطح شکست نامنظم و صدفی است. نوع شکست بستگی به سختی ساختار و بافت کانی دارد، به طوری که اینگونه سطح شکست از ویژگی های بوکسیت با بافت پلی مورفیک است. سختی آن بین ۵ تا ۶ بوده و گاهی به ۷ نیز می رسد و به آن بوکسیت سخت و گاهی بوکسیت صنعتی نیز گفته می شود که برای خوراک کارخانه تولید پودر آلومینا مورد استفاده قرار می گیرد [2].

¹ Pierre Berthier

² Le Beau

۱-۲-۳- زمین شناسی

کانسنگ اصلی آلومینیوم بوکسیت است و از هوازدگی انواع متنوعی از سنگ ها به دست می آید. بوکسیت ماده ای مرکب است که اساساً از بلورهای بسیار ریز سه هیدروکسید آلومینیوم، شامل گیبسیت، بوهمیت و دیاسپور تشکیل شده است، نوع بی شکل اکسید آلومینیوم آبدار نیز ممکن است وجود داشته باشد. ناخالصی های بوکسیت عبارتند از: کائولینیت، کوارتز، اکسید های آهن و ...

دگرگونی بوکسیت منجر به تشکیل کربنوم (خاک سمباده) می انجامد. همانند کانسارهای پلاستی، بوکسیت ها نیز در برابر فرسایش آسیب پذیر می باشند و لذا اکثر کانسارهای بوکسیت کنونی مربوط به بعد از مزوزوئیک می باشند. بعضی از بوکسیت های فرسایش یافته کانسارهای رسوبی بوکسیت را تشکیل می دهند. کانسارهای بوکسیت جوان، گیبسیتی می باشند و با افزایش سن، گیبسیت به بوهمیت و دیاسپور تبدیل می شود. کانسارهای بوکسیت معمولاً دارای ذخایر بالا می باشند و به صورت روباز استخراج می شوند. بزرگترین کانسار بوکسیت، سنگاردی در گینه است. مقدار ذخیره این کانسار ۸۰ میلیون تن و ضخامت آن ۳۰ متر و حاوی ۶۰ درصد آلومینا می باشد [3]. در مناطق استوایی و نیمه استوایی، در نواحی که سنگ ها غنی از آلومینیوم و فقیر از لحاظ آهن و سیلیکا می باشند، (نظیر سینیت و نفلین سینیت) احتمال تشکیل کانسارهای بوکسیت زیاد است. بوکسیت ممکن است از تخریب سنگ های کربناتی رسی نیز حاصل شود که به آن بوکسیت کارستی یا تراروزا گفته می شود. تشکیل یک کانسار بوکسیت ممکن است مدتی در حدود ۱۰۰۰۰۰ سال تا چند میلیون سال به طول بیانجامد. ضمن بوکسیتی شدن، عناصر قلیایی و قلیایی خاکی و سیلیکا از محیط خارج می شوند و آلومینیوم و به مقدار کمتر آهن تمرکز می یابد. بافت ذخایر بوکسیتی از نوع پیزولیتی، ندولی و توده ای است.

عوامل مهمی که در تشکیل بوکسیت ها نقش اساسی دارند عبارتند از:

۱- غنی بودن سنگ اولیه از آلومینیوم نظیر شیل، آهک رسی و نفلین سینیت

۲- وجود آب و هوای گرم و مرطوب

۳- بالا بودن تخلخل در سنگ ها

۴- مورفولوژی ملایم

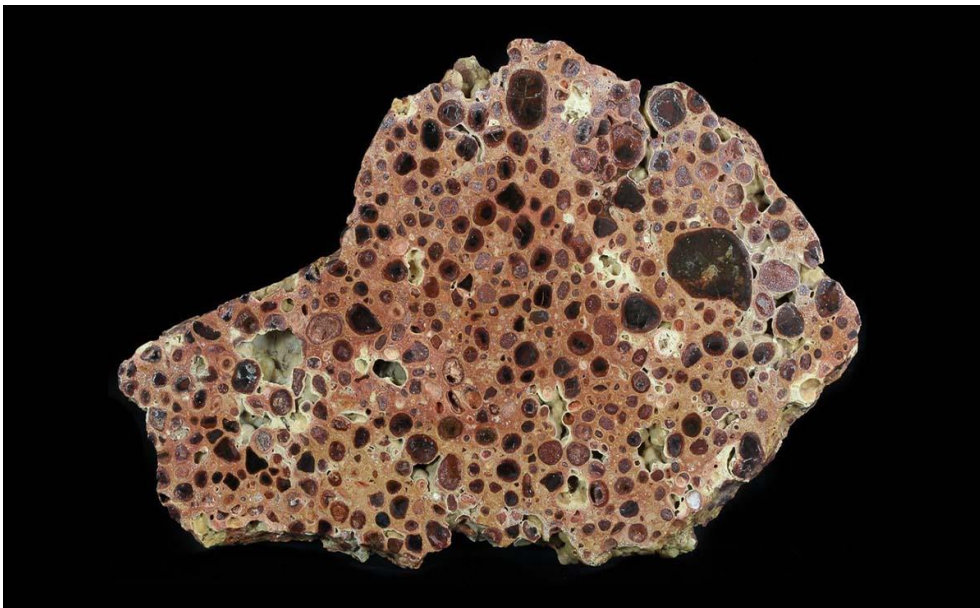
۵- محفوظ ماندگی زون هوازده

۶- تداوم این عوامل برای مدت طولانی [3].

سنگ هایی که نسبت Al_2O_3/Fe_2O_3 آنها بالا و درصد کوارتز آنها پایین باشد، مناسب ترین سنگ آلومینیوم دار محسوب می شوند.

۱-۲-۴- کانی شناسی بوکسیت

بیش از صد کانی در بوکسیت ها شناخته شده است، اما فقط ده کانی در مقادیر سنگ ساز یافت می شود. از بین این ده کانی، اکسیدهای آلومینیوم آبدار یا گیبسیت، بوهمیت و دیاسپور، منابع آلومینیوم است. هفت کانی همراه دیگر عبارتند از: کوندوم، گوتی ($FeOOH$)، هماتیت (Fe_2O_3)، کائولینیت، هالوزیت، آناتاز و روتیل (TiO_2) در شکل ۱-۱ کانسنگ بوکسیت قابل مشاهده است.

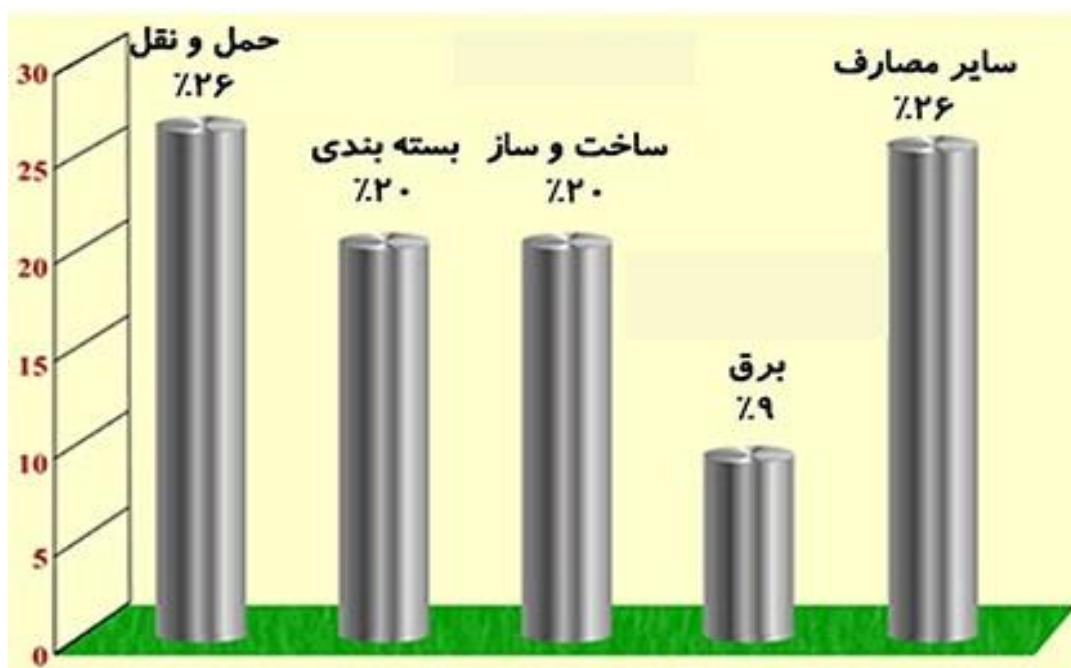


شکل ۱-۱- بوکسیت [4]

۱-۲-۵- موارد مصرف بوکسیت

مصارف مهم بوکسیت عبارتند از: تهیه آلومینیوم، مصارف دیرگداز، مصارف ساینده، تهیه سیمان، کمک ذوب و صنایع شیمیایی.

۱- تهیه آلومینیوم: حدود ۹۰ درصد بوکسیت به مصرف تهیه آلومینیوم می رسد. به طور کلی، عیار بالای آلومینیوم حائز اهمیت است. در روش بایر برای تهیه آلومینیوم باید میزان سیلیس موجود در بوکسیت کمتر از ۵ درصد باشد. در شکل ۱-۱ موارد مصرف آلومینیوم مشاهده می شود.



شکل ۱-۲- موارد مصرف آلومینیوم [5]

۲- مصارف دیرگداز: بوکسیت قابل استفاده به عنوان دیر گداز باید دارای ترکیب شیمیایی مناسب باشد. میزان اکسید های آهن کمتر از ۲ درصد، اکسیدهای تیتانیم کمتر از ۳/۸ درصد و میزان عناصر قلیایی آن باید حداقل باشد. میزان آلومینیوم موجود در بوکسیت، نوع دیرگداز را کنترل می نماید.

۳- کمک ذوب: از بوکسیت در صنایع فولاد به عنوان کمک ذوب جهت کنترل ویکسوزیته مذاب استفاده می شود. مشخصات چنین بوکسیتی عبارت اند از [1]:

الف) ابعاد زیر ۵۰ میکرون

ب) میزان سیلیس زیر ۷ درصد

ج) آلومینای بیش از ۵۵ درصد

د) مقادیر اندک فسفر و سولفور

ی) میزان رطوبت اندک

۴- صنایع شیمیایی:

بخشی از بوکسیت استخراجی از معادن پس از انحلال در اسید سولفوریک به صورت سولفات آلومینیوم درآمد و در صنایع تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرد.

۱-۲-۶- ذخایر جهانی بوکسیت

براساس گزارش سازمان زمین شناسی آمریکا، پیش بینی می شود که ذخایر جهانی بوکسیت بالغ بر ۵۵ تا ۷۵ میلیارد تن باشد و بیشترین ذخایر بوکسیت در کشور های گینه، استرالیا، برزیل، ویتنام، جامائیکا و اندونزی قرار گرفته است [6].

۱-۲-۷- ذخایر بوکسیت ایران

بوکسیت های ایران به دو دسته، بوکسیت های تیپ البرز و تیپ زاگرس تقسیم می شوند. بوکسیت های تیپ البرز به طور عمده در چین خوردگی های البرز و در قسمت های شمالی، شمال غرب، شمال شرق و مرکز ایران یافت می شوند. کانی عمده در این بوکسیت ها دیاسپور است.

بوکسیت های تیپ زاگرس عمدتاً در دوره کرتاسه تشکیل شده اند و پراکندگی آن ها از شمال خوزستان به سمت شرق تا شمال بندرعباس می باشد. مهمترین کانسار شناخته شده تیپ زاگرس، بوکسیت های سرفاریاب در شمال دهدشت است. جدول ۱-۱ میزان ذخایر بوکسیت ایران را نشان می دهد [1].

جدول ۱-۱- میزان ذخایر معادن بوکسیت ایران [۱]

روش استخراج	ذخیره قطعی (میلیون تن)	ذخیره احتمالی (میلیون تن)	کانسار
زیر زمینی	-	۶	گانو
رو باز و زیر زمینی	۱۹/۵	۳۰	جاجرم
رو باز	-	۶	یزد
رو باز	-	۱۴	آبگرم اوج
رو باز	۱	۲۰	بوکان
رو باز	-	۱۳	سرفاریاب
زیر زمینی	-	۴۳	سیاهرودبار

۱-۳- اهمیت و ضرورت روش پیش فرآوری بوکسیت کم عیار به منظور حذف ناخالصی

در بوکسیت هایی که میزان ناخالصی بالایی دارند برای به دست آوردن آلومینا که مهم ترین روش، استفاده از فرآیند بایر می باشد، ماده معدنی بعد از استخراج و قبل از ورود به مرحله پرعیار سازی (فرایند بایر) باید کانی های مزاحم موجود در آن حذف شده و یا به حداقل برسند. کارخانه های تولید مواد نسوز نیز بوکسیت با عیار محدودی از ناخالصی ها را نیاز دارند که شناسایی این ناخالصی ها از طریق آنالیز شیمیایی و کانی شناسی انجام می شود.

دو ناخالصی مهم در بوکسیت کم عیار، آهن و سیلیس می باشند که در صورت عدم پیش فرآوری و باقی ماندن این ناخالصی ها در بار ورودی، مشکلات و آسیب های زیر به وجود خواهند آمد:

- کاهش بازیابی کانی هدف و اتلاف آن
- کاهش ظرفیت کارخانه
- افزایش تولید گل قرمز و آلودگی های آن
- افزایش مصرف سود (هیدروکسید سدیم) در فرآیند بایر و رسوب سودالیت
- مشکلات اساسی در مراحل بعدی مانند ترسیب
- در صورت عدم مدیریت صحیح باعث افزایش مصرف انرژی از جمله افزایش دما، زمان و ... در داخل راکتور خواهد شد.
- عدم استفاده از بوکسیت در صنایع دیرگداز به دلیل داشتن آهن بالا

به همین دلیل شناخت کانی های مزاحم همراه ماده معدنی و اعمال روش های پیش فرآوری به منظور حذف این ناخالصی ها بسیار ضروری است.

۱-۴- اصول و مبانی روش های پیش فرآوری بوکسیت کم عیار به منظور حذف ناخالصی

برای حذف آهن و سیلیس روش های متفاوتی ارائه شده است که در فصل های آینده به آن ها اشاره خواهد شد. حذف آهن کانی های آهن دار باید به صورت انتخابی بوده و باید کمترین تأثیر را در حذف کانی های آلومینیوم دار از بوکسیت داشته باشد، از جمله روش هایی که برای حذف آهن از بوکسیت به کار گرفته شده است استفاده از روش تشویه و کلسینه کردن و سپس استفاده از جدا کننده مغناطیسی و یا لچینگ اسیدی است. در خصوص حذف سیلیس در صورت حضور کوارتز حذف این کانی از بوکسیت توسط روش های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. جداسازی کائولینیت از بوکسیت توسط فلوئوتاسیون و فلوکولاسیون برای کاهش عیار سیلیس در مطالعات زیادی استفاده شده است. با توجه به این که مقدار قابل توجهی آلومینیوم در این کانی وجود دارد بهتر است حذف این کانی به صورتی انجام شود که باعث کاهش عیار آلومینیوم نگردد به همین دلیل باید از روشی استفاده شود که بتوان کائولینیت را تجزیه کرده، سیلیس آن حذف شده و آلومینیوم در جامد باقی بماند (رسوب پیدا کند).

حذف همزمان آهن و سیلیس با افزودنی های جدید در شرایط قلیایی می تواند کمترین آلودگی برای محیط زیست به دلیل حذف فرآیند های تشویه و کلسینه کردن و کاهش آسیب برای فرآیندهای بعدی و تجهیزات و همچنین افزایش بازیابی آلومینیوم را در مرحله بایر داشته باشد.

۵-۱- محدودیت ها و معایب روش های موجود

هدف از این تحقیق حذف ناخالصی های مهم مانند آهن و سیلیس از بوکسیت کم عیار به طوری که به صورت همزمان در شرایط قلیایی این دو ناخالصی را حذف کرده و بتوان مشکلاتی که روش های قبل داشتند را به حداقل رساند.

بخشی از مشکلاتی که روش های قبل برای حذف آهن و سیلیس ایجاد می کنند طبق موارد زیر است:

- ۱- حذف آهن با انجام فرآیند تشویه باعث تولید گازهای آلوده کننده محیط زیست می شود.
- ۲- در فرآیند تشویه یا کلسینه کردن دمای کوره بسیار بالا می باشد که هزینه های زیادی در بر دارد.
- ۳- بدون فرایند تشویه یا تکلیس که با حرارت بالا در کوره انجام می شود نیاز به جداکننده مغناطیسی با شدت بالا می باشد (زیرا آهن احیا نشده است) که هزینه های زیادی دارد.
- ۴- استفاده از فرآیند لیچینگ اسیدی با اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک برای حذف آهن در pH اسیدی باعث ایجاد مشکلات جدی در فرایندهای بعدی به خصوص فرایند بایر می شود که در pH قلیایی صورت می گیرد.
- ۵- استفاده از لیچینگ اسیدی در pH پایین باعث آسیب رسیدن به تجهیزات می شود.
- ۶- حذف کائولینیت توسط روش های پیشین باعث از دست رفتن آلومینیوم موجود در این کانی می شود.
- ۷- در روش های قبل برای حذف کائولینیت باید این کانی به درجه آزادی برسد ولی در این تحقیق کافی است کائولینیت و کانی های دیگر در معرض قرار گیرند.

۶-۱- هدف از مطالعه

در این طرح هدف اصلی حذف آهن و به دنبال آن حذف سیلیس است. کانی های آهن دار در شرایط قلیایی به سختی انحلال پیدا می کنند ولی در این تحقیق با اضافه کردن سدیم دی تیونیت کانی های آهن دار در شرایط قلیایی تجزیه شده و یون های Fe^{2+} وارد محلول می شوند. برای جلوگیری از رسوب این یون ها از اسید اگزالیک استفاده شده است که با تشکیل کمپلکس با یون های آهن مانع رسوب آن ها می شود. از سوی دیگر تلاش برای این است که کائولینیت توسط سدیم کربنات تجزیه شود و سیلیس آن به صورت محلول خارج شده و بخشی از آلومینیوم آن در جامد رسوب کند.

۲

فصل دوم:

سوابق تحقیق

۲-۱-آشنایی

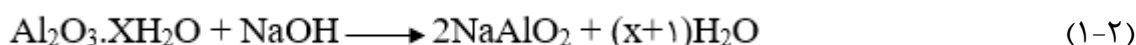
بوکسیت با عیار کم تر از ۵۰ درصد اکسید آلومینیوم را بوکسیت کم عیار می نامند، این کانی در حضور ناخالصی هایی از قبیل سیلیس، آهن و ... می تواند در رده کم عیار قرار گیرد [7]. محققان مطالعات فراوانی برای استفاده از بوکسیت های متوسط و کم عیار انجام داده اند که به پیشرفت های قابل توجهی دست یافته اند [8]. در این فصل به معرفی فرآیند استحصال آلومینیوم و همچنین سوابق تحقیقات انجام شده مرتبط با حذف ناخالصی های مهم چون آهن و سیلیس پرداخته خواهد شد.

۲-۲- فرآیند استحصال آلومینیوم

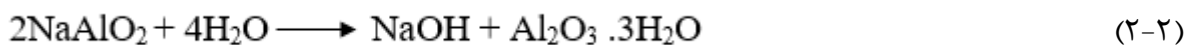
فرآیند استفاده شده برای استحصال آلومینیوم فرآیند بایر است. اصول این روش به این صورت است که آلومینیوم موجود در بوکسیت را با انحلال در سود سوز آور تحت فشار و درجه حرارت بالا به محلول آلومینات سدیم تبدیل کرده و بدین ترتیب از مواد همراه جدا می کنند. سپس با خنک کردن و رقیق کردن، محلول را به صورت هیدرات آلومینیوم رسوب می دهند. رسوب را جدا کرده و از تکلیس آن آلومینا با درجه خلوص زیاد به دست می آید [10].

براساس روش بایر استخراج آلومینیوم خالص از بوکسیت را می توان شامل سه مرحله در نظر گرفت [10]:

۱- مرحله اول: آلومینیوم آبدار از سایر اکسید ها نامحلول جدا می شود. (رابطه ۲-۱)



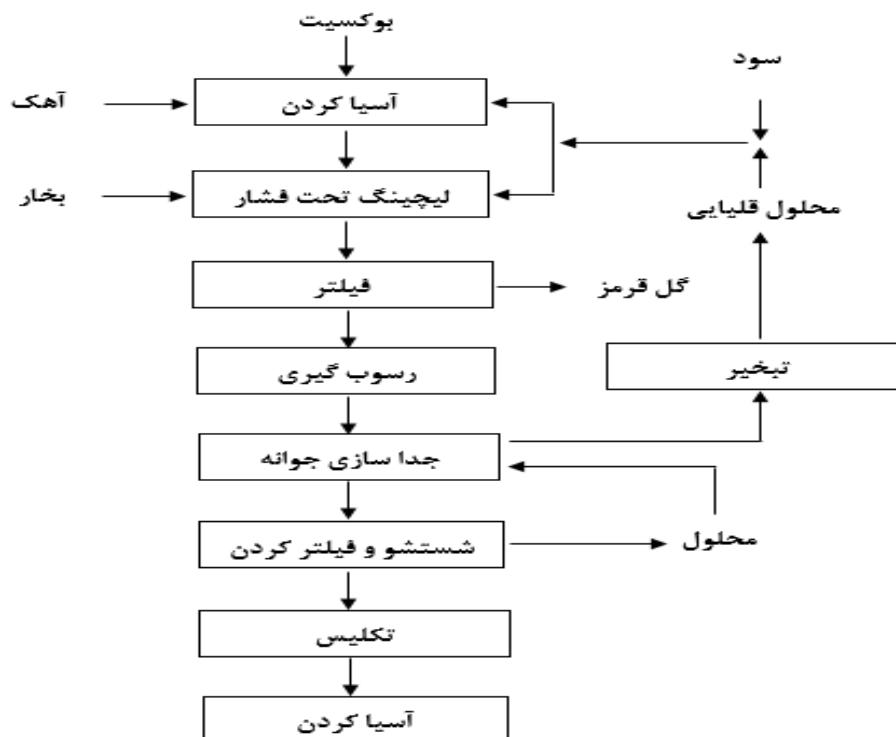
۲- مرحله دوم: جدایش، شرایط به گونه ای تنظیم می شود که واکنش فوق در جهت عکس اتفاق بیفتد. (واکنش ۲-۲)



۳- مرحله سوم: تکلیس، در این مرحله هیدروکسید آلومینیوم تبدیل به مخلوطی از آلومینای آلفا و بتا می شود. (واکنش ۳-۲)



در شکل ۲-۱ فرآیند بایر به صورت شماتیک نشان داده شده است.



۱-۲- فرآیند تولید آلومینا به روش بایر [10]

۲-۳- سوابق تحقیق در پیش فرآوری (حذف آهن و سیلیس) بوکسیت کم عیار

۲-۳-۱- حذف آهن به وسیله تکلیس _ لیچینگ با اسید کلریدریک

آزمایش توسط مهدی معظمی گودرزی^۱ و همکارانش بر روی بوکسیت دیاسپوری پر آهن منطقه بلبلوویه کرمان صورت گرفت که پس از مرحله آماده سازی تا زیر ۲۳۶۰ میکرون خرد گردیده بود. براساس تجزیه شیمیایی درصد Al_2O_3 و Fe_2O_3 به ترتیب ۳۶/۶ و ۲۷/۰۲ به دست آمد. مطالعات میکروسکوپی و تجزیه XRD صورت گرفته بر روی نمونه نشان داد که دیاسپور و هماتیت کانی های اصلی و کائولینیت، آناتاز، گوتیت، کوارتز و ایلیت کانی های فرعی موجود در نمونه هستند.

الف) مرحله تکلیس

عملیات تکلیس در کوره الکتریکی صورت گرفت. تغییرات حاصل از افزایش دما این گونه است که از دمای ۲۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی گراد دیاسپور آب تبلور خود را از دست می دهد و به آلومینای آلفا تبدیل شده و با افزایش بیشتر دما تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد دیاسپور موجود در بوکسیت به آلومینای گاما تبدیل می شود. براساس آنالیز XRD کانی های اصلی آهن موجود در بوکسیت هماتیت و گوتیت هستند. گوتیت در دمای ۳۰۰ درجه

¹ Mehdi Moazemi Goodarzi

شروع به تبدیل شدن به هماتیت می کند که در دمای ۳۵۰ درجه به هماتیت تبدیل می شود. در دمای ۸۰۰ درجه فاز جدیدی از Fe^{3+} شروع به تشکیل می کند. این تبدیل فاز در دماهای ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به نهایت خود می رسد [11].

ب) مرحله لیچینگ با اسید کلریدریک

فرآیند لیچینگ با اسید کلریدریک انجام شده است. دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه مناسب ترین شرایط برای فرآیند تکلیس و فرآیند لیچینگ با غلظت ۵۰ درصد اسید (با توجه به ملاحظات اقتصادی)، ابعاد بهینه ۲۱۰ میکرون با درصد جامد ۱۵ مد نظر قرار گرفته است که در این حالت بیش از ۹۶/۵ درصد آهن موجود با بازیابی ۸۸/۴۵ درصدی آلومینیوم، استخراج شد و عیار آهن در جامد باقی مانده از ۲۷/۰۲ درصد به ۱/۵۹ درصد کاهش یافت [11]. موثرترین پارامتر انحلال آهن در این تحقیق، دمای محلول لیچینگ است.

در این تحقیق بیشترین انحلال هماتیت (۹۶/۴۶ درصد) در دمای ۱۰۰ تا ۹۵ درجه سانتی گراد می باشد که انحلال آلومینا از ۲۳/۴۰ درصد بالاتر تجاوز نکرده است.

واکنش های ۲-۴، ۲-۵ و ۲-۶ نشانگر این فرآیند می باشند [11]:



۲-۳-۲- حذف آهن به وسیله تکلیس _ لیچینگ با اسید سولفوریک

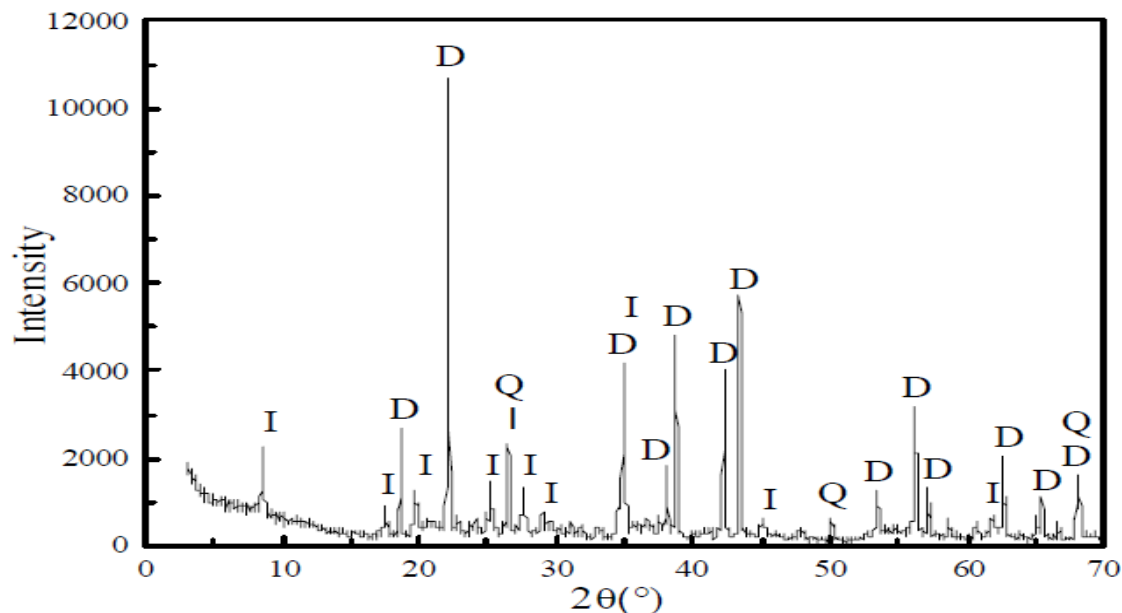
ژوانگ^۱ و همکارانش برای حذف آهن و پتاسیم از بوکسیت عیار پایین از روش تکلیس و لیچینگ با اسید سولفوریک استفاده کردند. آنالیز شیمیایی و کانی شناسی (XRD) بوکسیت مورد استفاده در این تحقیق طبق جدول ۱-۲ و شکل ۲-۲ می باشد.

جدول ۱-۲- آنالیز XRF بوکسیت مورد استفاده [۱۲]

اکسید	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	Na_2O	CaO	MgO
درصد	۵۷/۳۴	۱۸/۲۲	۳/۸۱	۳/۲۳	۲/۳۲	۰/۲۶	۰/۶۴	۰/۲۳

¹ Zhuang

نتیجه کار در این تحقیق به این صورت بود که در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد برای فرآیند تکلیس و ۱/۲ مولار غلظت اسید سولفوریک به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد برای فرآیند لیچینگ میزان حذف برای آهن و پتاسیم به ترتیب ۴۷/۳۳ و ۳۰/۳۲ درصد به دست آمد [12].



شکل ۲-۲- طیف XRD نمونه بوکسیت مورد استفاده، D: دیاسپور، I: ایلیت، Q: کوارتز [12]

۲-۳-۳- حذف آهن توسط جداکننده مغناطیسی

بیهی مارو^۱ و همکارانش تاثیر فرآیند های مختلف را قبل از ورود بار اولیه به جدا کننده مغناطیسی بررسی کردند. در این تحقیق ماده معدنی به سه حالت وارد بخش جدا کننده مغناطیسی شد، در حالت اول، دوم و سوم به ترتیب ماده معدنی بدون تغییر، با انجام فرآیند تکلیس و فرآیند تشویه برای جدا کردن ناخالصی آهن وارد بخش بعد شد. آنالیز شیمیایی بوکسیت مورد نظر طبق جدول ۲-۲ است.

جدول ۲-۲- آنالیز شیمیایی بوکسیت [۱۳]

LOI	TiO _۲	SiO _۲	CaO	Fe _۲ O _۳	Al _۲ O _۳	اکسید
۳۰/۶۰	۲/۴۰	۱/۷۰	۲/۷۰	۴/۵	۵۳	درصد

حالت اول:

^۱ R. BHIMA RAO

ماده معدنی بدون تغییر وارد جدا کننده مغناطیسی شد که شدت مغناطیسی جدا کننده برابر با ۱۴۰۰۰ گوس شد. میزان آلومینا در ترکیب به ۵۳ درصد و آهن ۲/۲ درصد رسید [13].

حالت دوم:

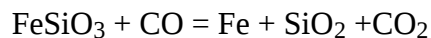
بار اولیه در فرایند تکلیس با ابعاد ۱ تا ۰/۰۵ میلیمتر تحت حرارت ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا برخی از ناخالصی ها خارج شوند، بار خروجی از بخش تکلیس برای حذف آهن وارد جدا کننده مغناطیسی با شدت ۷۰۰۰ قوس گردید و ۷۷ درصد آهن حذف گردید [13].

حالت سوم:

در این حالت ماده معدنی با d₈₀ (۸۰ درصد) عبوری از ۸ میلی متر در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه به ۵ درصد کک (برای احیای آهن) تحت فرآیند تشویه قرار گرفت، بار خروجی با خردایش به ابعاد زیر ۱ میلیمتر رسیده می شود و سپس وارد جدا کننده مغناطیسی با شدت تقریباً ۲۰۰۰ قوس می شود که ۶۲ درصد آهن حذف می گردد [13].

در جدول ۲-۳ آنالیز شیمیایی و خلاصه ای از نتایج این سه فرآیند مشاهده می شود، از این تحقیق می توان نتیجه گرفت که فرآیند تشویه با کاهش شدت مغناطیسی به ۱۸۰۰ تا ۲۰۰۰ قوس و بازیابی ۶۹ درصد آلومینیوم و ۶۲ درصد حذف آهن مناسب ترین روش به نظر می رسد [13]. واکنش های انجام شده در فرآیند تشویه در حضور کربن دی اکسید و زغال یا کک به صورت زیر می باشد واکنش ۲-۷ تا ۲-۱۵ [14]:





(۱۵-۲)

جدول ۲-۳- خلاصه ای از نتایج و آنالیز شیمیایی بار غیر مغناطیسی [۱۳]

تشییه	تکلیس	نمونه خام خشک شده	پارامتر
۱۸۰۰	۷۱۰۰	14000	شدت مغناطیسی (قوس)
۶۹	۵۶	۳۶	بازیابی آلومینا (%)
۶۲	۷۷	۸۶	حذف آهن (%)
۷۷	۷۵/۸۰	۵۳/۸۰	Al_2O_3 (%)
۲/۵۰	۲/۴۰	۲/۲۰	Fe_2O_3 (%)
۲/۵۰	۲/۴۰	۱/۷۰	CaO (%)
۲/۵۰	۲/۴۰	۱/۷۰	SiO_2 (%)
۳/۸۰	۳/۸۰	۲/۴۰	TiO_2 (%)

۲-۳-۴- حذف آهن به وسیله فرایند کاهش با نمک های سدیم

در این تحقیق پیش فراوری بوکسیت دیاسپوری توسط کاهش با نمک های سدیم و سپس جداکننده مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته است. ترکیب شیمیایی بوکسیت مورد نظر طبق جدول ۲-۴ است:

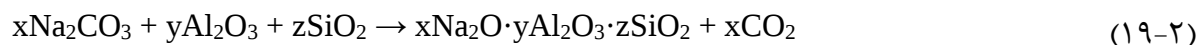
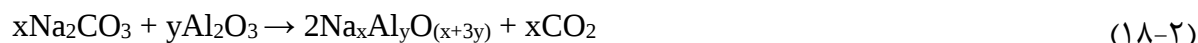
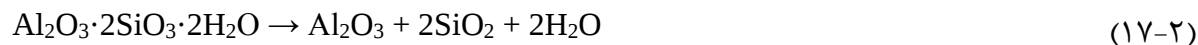
جدول ۲-۴- آنالیز شیمیایی بوکسیت دیاسپوری [۱۵]

LOI	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	Fe _{total}	Al ₂ O ₃	اکسید
۱۳/۱۰	۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۰۵	۳/۸۱	۱۵/۱۰	۱۷/۴۳	۴۱/۸۳	درصد

بوکسیت دیاسپوری با نمک های سدیم که شامل ۳۵ درصد کربنات سدیم، ۱۰ درصد سولفات سدیم و ۲ درصد بوراکس^۱ به مخزن اضافه و مخلوط می گردد، سپس مخلوط ایجاد شده وارد کوره با دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه می شود. بعد از ۶۰ دقیقه حرارت دادن، از کوره خارج شده و فرایند خنک سازی

^۱ borax

و خردایش توسط آسیای گلوله ای تا ابعاد ۷۴ میکرون انجام می گیرد. واکنش های ۱۶-۲، ۱۷-۲، ۱۸-۲ و ۱۹-۲ در فرآیند کاهش صورت می گیرد [15]:



در این سیستم فازهای آلومینیوم در مواد غیر مغناطیسی به دیواپودائویت و سدیم آلومینوسیلیکات^۲ تبدیل می شوند. پس از عملیات خردایش، مواد غیر مغناطیسی با ورود ماده معدنی به صورت پالپ به جدا کننده مغناطیسی جدا می شوند. نوع دستگاه مغناطیسی XCGS-73 با شدت ۱۰۰۰ قوس می باشد.

آنالیز شیمیایی بخش غیر مغناطیسی به صورت جدول ۵-۲ می باشد.

جدول ۵-۲- آنالیز شیمیایی بخش غیر مغناطیسی [۱۵]

اکسید	Al _۲ O _۳	Fe _{total}	SiO _۲	Na _۲ O	TiO _۲	CaO	MgO	LOI
درصد	۴۳/۲۰	۴/۵۵	۱۸/۱۱	۱۷/۵۸	۴/۲۵	۰/۱۱	۰/۰۹	۱۰/۰۳

با مقایسه جدول ۴-۲ و ۵-۲ به راحتی میتوان تشخیص داد که بخش قابل توجهی از آهن حذف شده است که این امر باعث کاهش دمای انحلال از ۲۸۰ درجه به ۲۴۰ درجه سانتی گراد و کاهش قابل توجهی از میزان سود مصرفی شده است. میزان انحلال آلومینا از مواد غیر مغناطیسی ۹۹/۵۸ درصد به دست آمده است.

۲-۳-۵- حذف آهن به وسیله کاهش نیمه ذوب _ جدا کننده مغناطیسی

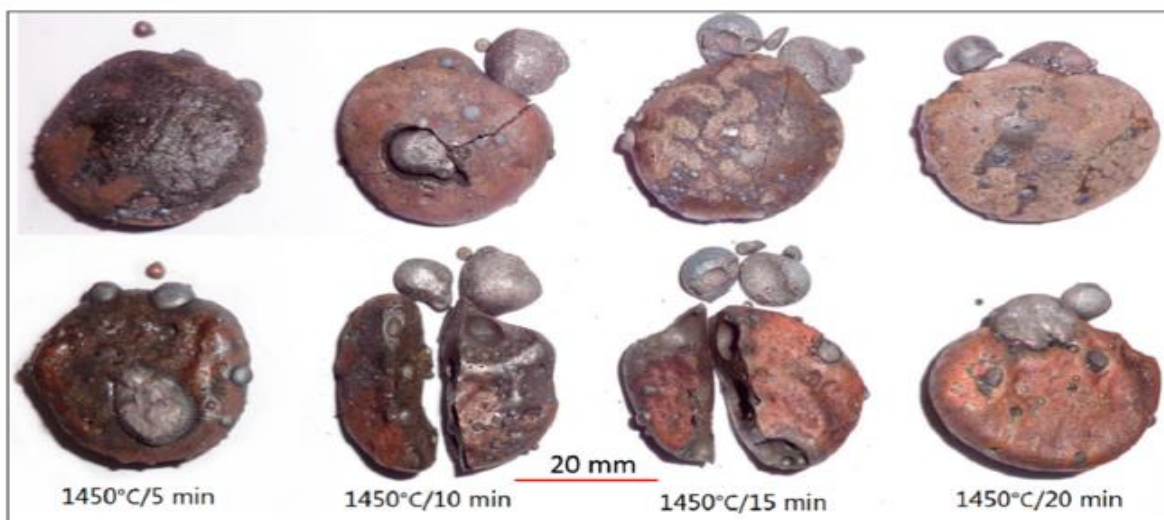
یینگی^۳ و همکارانش برای حذف آهن از بوکسیت با عیار بالای آهن از کاهش نیمه ذوب و سپس جدا کننده مغناطیسی استفاده کردند. در این تحقیق تأثیر دما، زمان، نسبت آنتراسیت، نسبت CaF₂ و نسبت CaO/SiO₂ مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه کار به این صورت بود که فرآیند کاهش نیمه ذوب در دمای ۱۴۲۵ درجه سانتی گراد، CaO/SiO₂ برابر ۱/۲۵، برای ۱۵ دقیقه، نسبت آنتراسیت ۱۱/۹۲ درصد وزنی، نسبت CaF₂ با ۱/۹۶ درصد وزنی و جدا کننده مغناطیسی با شدت مغناطیسی ۴۰۰۰ قوس صورت گرفته و ۹۶/۸۴ درصد آهن حذف شده است. شکل ۳-۲ تصاویر قطعات آهن و آلومینای به دست آمده در شرایط بهینه را نشان می دهد [16].

^۱NaAl₁₁O₁₇

^۲ Na_{1.55}(Al_{1.55}Si_{1.45})O₄

^۳ Yingyi



شکل ۲-۳- تصاویر قطعات آهن و آلومینای به دست آمده در شرایط بهینه [16]

۲-۳-۶- حذف آهن با استفاده از باکتری

نیومفودورا^۱ و همکارانش از باکتری کاهش آهن^۲ برای حذف آهن از بوکسیت استفاده کردند. در این تحقیق بالای ۹۵ درصد فری هیدرات آمورف^۳ حذف گردید در حالی که راندمان حذف گوئیت و هماتیت به ترتیب کم تر از ۹ و ۱/۲ درصد بود [17].

در یک مطالعه دیگر از بایوفلوکولاسیون انتخابی، از باکتری پی- پلیمیکسا^۴ برای حذف آهن استفاده شد که در pH ۷ تا ۹ و ۵ دقیقه زمان واکنش با ۶ مرحله نرمة زدایی و ۵ درصد جامد ۹۵ درصد آهن حذف گردید [18].

۲-۳-۷- حذف سیلیس به وسیله خردایش

رضایی راد و همکارانش از سنگ شکنی کنترلی برای پرعیار سازی بوکسیت از طریق تفاوت سختی کانی‌های آلومینوسیلیکاتی و دیاسپور استفاده کردند. سختی این کانی‌ها به ترتیب ۱/۵ و ۶/۵ است. خردایش و دانه بندی و آنالیز هر طبقه از ذرات نشان داد، در طبقات پایین سیلیس از دیاسپور جدا و مدول ذرات کاهش می یابد به طوری که در ابعاد ۲۳ میلیمتر عیار آلومینا ۴۳ درصد و در ۱۰۰ میکرون عیار آلومینا به ۳۵/۶ درصد می رسد. سیلیس جدا شده مربوط به کانی کائولینیت است [19].

¹ Nymphodora

² iron reducing bacteria

³ amorphous ferrihydrite

⁴ P. polymyxa

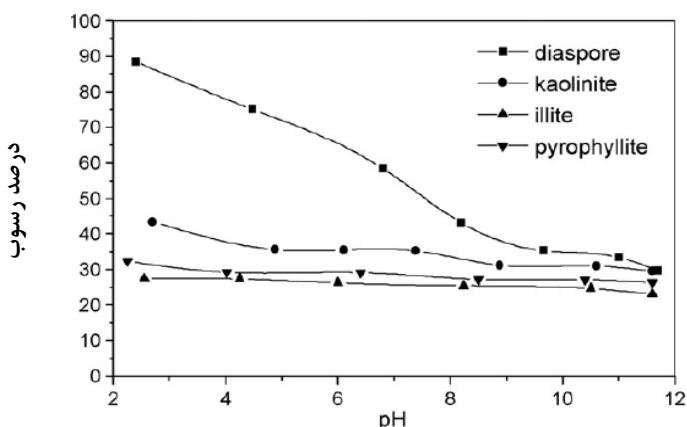
۲-۳-۸- حذف سیلیس به وسیله فلوکولاسیون انتخابی

هونگ^۱ و همکاران بوکسیت با ترکیب شیمیایی اشاره شده در جدول ۲-۶ را برای حذف ناخالصی ها به روش فلوکولاسیون را مطالعه کردند. ابتدا بوکسیت توسط آسیای میله ای تا ابعاد ۷۴ میکرون خرد شد. عملیات ته نشینی به چند حالت مختلف مورد بررسی قرار گرفته است، در روش اول بدون اضافه کردن فلوکولانت و با تغییر pH ته نشینی ذرات اتفاق می افتد که برای تغییرات pH از سدیم کربنات استفاده شده است. درصد ته نشینی ذرات مختلف در شکل ۲-۱۱ قابل مشاهده می باشد [20].

جدول ۲-۶- ترکیب کانی شناسی بوکسیت [۲۰]

اکسید	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	A/S
درصد	۶۴/۶۹	۱۱/۳۹	۴/۹۳	۳/۰۴	۰/۵۸	۰/۳۱	۱/۱۰	۰/۳۹	۵/۶۸

با توجه به شکل ۲-۴، تجمع ذرات دیاسپور در محدوده اسیدی مناسب است، با افزایش تدریجی pH، تجمع ذرات دیاسپور کاهش می یابد در pH بالای ۹ پراکندگی ذرات دیاسپور اتفاق می افتد، برای سایر کانی ها مقدار pH تاثیر چندانی در پراکندگی و تجمع آن ها ندارد. در این حالت برای ته نشینی دیاسپور باید محیط اسیدی باشد [20]. در حالت دیگر از سدیم پلی آکریل به عنوان فلوکولانت و از سدیم کربنات به عنوان متفرق کننده استفاده شده است. با توجه به جدول ۲-۷ وقتی pH محیط در بازه ۹/۵ تا ۱۰ به وسیله سدیم کربنات (۵ کیلو گرم بر تن) تنظیم می شود همه آلومینوسیلیکات ها به خوبی متفرق شده و سدیم پلی آکریلات (۷ گرم بر تن) میتواند به صورت انتخابی باعث تجمع ذرات دیاسپور شود. این حالت با $A/S = ۸/۹$ و بازیابی ۸۶/۹۸ درصدی Al₂O₃ می تواند بهترین شرایط در نظر گرفته شود.



شکل ۲-۴- تاثیر pH بر روی رسوب و پراکندگی ذرات [20]

¹ Huang

تاثیر سدیم پلی آکریلات بر روی دیاسپور به دلیل واکنش بین کربوکسیل سدیم پلی آکریلات و آلومینیوم فعال دیاسپور و تشکیل پیوند هیدروژنی و پل ارتباطی بین ذرات دیاسپور می باشد. (سدیم کربنات می تواند هم به عنوان تنظیم کننده pH و هم به عنوان متفرق کننده استفاده شود) [20].

جدول ۲-۷- بازایی و عیار آلومینا و سیلیس [20]

بازایی آلومینا	A/S	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	کنسانتره
۸۶/۹۸	۸/۹۰	۷/۶۹	۶۸/۴۸	کنسانتره
۱۳/۰۲	۱/۶۵	۲۸/۹۸	۴۷/۷۱	باطله
۱۰۰	۵/۶۸	۱۱/۳۹	۶۴/۶۹	بار اولیه

۲-۳-۹- حذف سیلیس با استفاده از CaO

در این روش که توسط کورمیک^۱ و همکارانش انجام شد، سعی بر آن است مقدار سیلیس موجود در سنگ معدن بوکسیت توسط آهک به حداقل برسد، حذف سیلیس به این دلیل می باشد که باعث افزایش مصرف هیدروکسید سدیم در فرآیند بایر می شود. ترکیب کانی شناسی بوکسیت طبق جدول ۲-۸ می باشد [21].

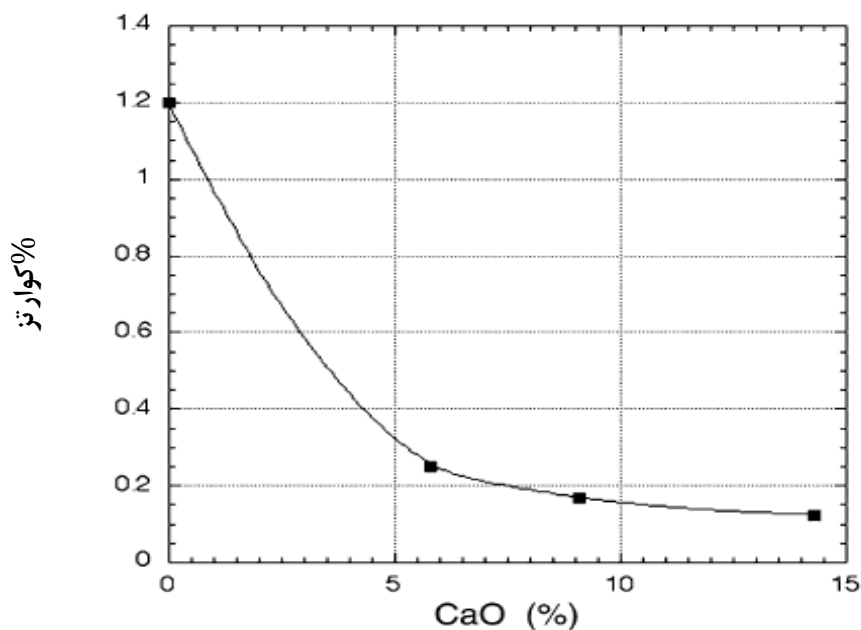
جدول ۲-۸- ترکیب کانی شناسی بوکسیت [۲۱]

اکسید	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	سایر
درصد	۵۵/۱	۱۱/۳	۵/۷	۲/۶	۲۵/۳

مرحله آسیا به روش تر بوده و غلظت بوکسیت استفاده شده ۵۰۰ گرم بر لیتر است، اکسید کلسیم در آسیا به بوکسیت اضافه می شود. بعد از انجام عملیات آسیا کنی، ماده معدنی وارد بخش لیچینگ (بایر) می شود. این فرآیند به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد. توسط این روش مقدار هیدروکسید سدیم استفاده شده در فرآیند بایر ۳۰ درصد کاهش می یابد. در شکل ۲-۵ تاثیر آسیا کنی به همراه اکسید کلسیم بر روی مقدار سیلیس موجود در بوکسیت مشاهده می شود. دلیل استفاده از اکسید کلسیم تشکیل هیدروگانت^۲ می باشد که در ترکیب آن، آهن نیز موجود است. این ترکیب در فرآیند بایر دچار تغییر نشده و همان طور که قبلاً گفته شد باعث کاهش مصرف هیدروکسید سدیم می شود [21].

¹ P.G. McCormick

² Ca₃AlFe(SiO)₄ (OH)₈



شکل ۲-۵- تاثیر آسیا کنی با اکسید کلسیم بر روی مقدار کوارتز موجود در بوکسیت [21]

۲-۳-۱۰- حذف سیلیس توسط کلسیم فریت و انحلال با سود

در این تحقیق واکنش های انحلال بوکسیت دیاسپوری با نسبت A/S (آلومینا به سیلیس) ۵/۹ با اضافه کردن کلسیم فریت که باعث حذف بخش قابل توجهی از ناخالصی ها می شود مورد مطالعه قرار گرفت. ترکیب شیمیایی و کانی شناسی بوکسیت دیاسپوری طبق جدول ۲-۹ است. جدول ۲-۹- ترکیب شیمیایی و کانی شناسی بوکسیت [۲۲]

اکسید	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
درصد	۵۸/۱۶	۹/۷۶	۱۲/۴۴	۳/۲۱	۱/۶۸	۰/۳۴	۰/۱۳	۱/۴۷	۱۳/۲۸
کانی	دیاسپور	کائولینیت	ایلپیت	هماتیت	گوتیت	آاناتاز	روتیل	کلسیت	-
درصد	۵۸/۶	۱۰	۱۱/۰	۷/۰	۵/۸	۲/۱	۱	۲/۸	-

مواد مورد نیاز برای تولید کلسیم فریت به شرح زیر است:

- سنگ آهن، عمدتاً مگنتیت، اکسید آهن ۹۸/۵ درصد
- سنگ آهک، عمدتاً کلسیم، اکسید کلسیم ۵۳/۲ درصد

برای تولید کلسیم فریت، سنگ آهن و سنگ آهک با نسبت اکسید کلسیم به اکسید آهن، دو به یک با هم دیگر و سپس با بوکسیت خرد شده مخلوط می شوند و به بخش انحلال با سود انتقال می یابد. بعد از انجام عملیات انحلال و فیلتر کردن، بخش گل قرمز برای اندازه گیری نسبت های آلومینا به سیلیس (A/S) و اکسید سدیم به سیلیس (N/S) مورد بررسی قرار می گیرد [22].

ترکیب شیمیایی گل قرمز در جدول ۲-۱۰ نشان داده شده است:

جدول ۲-۱۰- آنالیز شیمیایی گل قرمز [۲۲]

اکسید	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
درصد	۸/۰۴	۱۱/۶۴	۳۶/۴۸	۴/۲۱	۰/۱۱	۲/۳۹	۲۴/۱۱	۱/۷۳

با اضافه شدن کلسیم فریت در بخش انحلال نسبت های یاد شده در گل قرمز کاهش یافت و میزان سیلیس از ۹/۷۶ درصد در بار اولیه به ۱۱/۶۴ درصد در گل قرمز رسیده است که نشان میدهد سیلیس در گل قرمز باقی مانده است (به صورت ترکیب جدید فریت هیدروگارت) و حداقل مقدار وارد واکنش شده است. بهترین شرایط برای انجام این عملیات، دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه با اضافه کردن کلسیم فریت می باشد که نسبت ها به صورت زیر است:

$$A/S = ۰/۶۹ \text{ و } N/S = ۰/۲۱ [22].$$

۲-۳-۱۱- حذف سیلیس به وسیله فلوتاسیون مستقیم

فلوتاسیون علم جدایش کانی ها براساس اختلاف در خصوصیات سطحی آن هاست، در این روش شرایط پالپ از طریق اضافه کردن واکنشگرهای شیمیایی به نحوی تنظیم می شود که سطح برخی از کانی ها به طور انتخابی آبگریز شود، سپس با ایجاد حباب های هوا در سلول فلوتاسیون، کانی های آبگریز جذب حباب هوا شده و سایر کانی های دارای سطح آبدوست در سلول باقی می مانند و به این طریق جدایش آن ها از هم دیگر انجام می گیرد. در فلوتاسیون بوکسیت های سیلیس بالا، به منظور سیلیس زدایی آن ها با افزودن واکنشگرهای خاص، دو نوع روش فلوتاسیون استفاده می شود در یکی کانی های سیلیکاته شناور شده و با کف روبی جدا می شوند و فاز باقی مانده در سلول فلوتاسیون در واقع همان کانی های آلومینیوم دار و به عبارتی دیگر بوکسیت سیلیس زدایی شده است و با توجه به این که اگر در فرآیند فلوتاسیون، کانی های گانگ شناور شوند و کانی های با ارزش در سلول باقی بمانند به آن فلوتاسیون معکوس می گویند در روش دیگر کانی با ارزش به بخش کف انتقال یافته و به عنوان کنسانتره خارج می شود و بخش دیگر که ناخالصی ها می باشند در سلول فلوتاسیون باقی می مانند به این فرآیند فلوتاسیون مستقیم می گویند.

در ادامه شرایط عملیاتی فلوتاسیون مستقیم بوکسیت سیلیس بالا که توسط گن^۱ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است.

در این روش سیلیس زدایی بوکسیت دیاسپوری به روش فلوتاسیون مستقیم انجام شده و تأثیر فاکتورهای عملیاتی مختلف شامل، دما، دانسیته پالپ، pH محلول، هوا دهی و غلظت بازداشت کننده و کلکتور بر روی عملیات

¹ Huang Gen

فلوتاسیون بررسی شد. کلکتور مورد استفاده در این تحقیق از نوع اسید چرب و بازداشت کننده استفاده شده سدیم هگزا متافسفات بوده است. آنالیز عنصری نشان داد که نمونه که حاوی ۵۹/۱۰ درصد آلومینا ۱۲/۵۵ درصد سیلیس و ۹/۷۱ درصد اکسید آهن است. نسبت سیلیس به آلومینا در این کانسنگ برابر با ۴/۷۱ بوده که نشان می دهد جز بوکسیت های درجه پایین تا متوسط است. کانی با ارزش نمونه دیاسپور بود که ۶۱/۳۲ درصد سنگ معدن خام را شامل می شود. سایر کانی های تشکیل دهنده، کائولینیت، ایلیت، پیروفیلیت و هماتیت می باشد که به ترتیب ۱۲/۹۵ درصد، ۸/۵۶ درصد، ۳/۸۲ درصد و ۶/۶۷ درصد سنگ معدن را به خود اختصاص می دهند [23].

با انجام آزمایش های انجام شده توسط گن و همکارانش شرایط بهینه به این صورت به دست آمد که دمای پالپ ۴۰ درجه سانتی گراد، درصد جامد پالپ از ۳۰ تا ۳۳ درصد، مقدار pH از ۹ تا ۱۰، غلظت بازداشت کننده از ۳۵ تا ۷۰ گرم بر تن و غلظت کلکتور تقریباً ۱۰۰۰ گرم تنظیم شود. تحت این شرایط میزان بازیابی آلومینا ۸۶/۹۴ بود و نسبت Al_2O_3/SiO_2 از مقدار ابتدایی ۴/۷۱ به ۶/۹۷ افزایش یافت [23].

گویهنگ^۱ و همکارانش برای سیلیس زدایی بوکسیت کم عیار از اولئات سدیم و هیومیک اسید به ترتیب به عنوان کلکتور و بازداشت کننده استفاده کردند. غلظت اولئات سدیم، هیومیک اسید در شرایط بهینه برای مرحله رافر به ترتیب برابر با ۲۰ گرم بر تن و ۷۰۰ گرم بر تن، دانه بندی ذرات ۸۵ درصد زیر ۰/۰۷۴ میلی متر و pH در ۹ تنظیم شد، غلظت کلکتور و بازداشت کننده در مرحله کلینر یک سوم مرحله رافر بود. محتوای عیار آلومینا در کنسانتره از ۵۸/۹۱ به ۶۵/۰۵ افزایش یافت و نسبت A/S از ۳/۲۷ به ۷/۹۷ رسید [24].

فی^۲ و همکارانش با ترکیب کانی های دیاسپور و کائولینیت برای فلوتاسیون دیاسپور از کلکتور جدیدی به نام پروپیل گالات^۳ (PG) استفاده کردند. در مقایسه با سدیم اولئات (NaOH) پروپیل گالات انتخابیت بالایی برای فلوتاسیون دیاسپور در مقابل کائولینیت نشان داد و بازیابی بالایی از آلومینا به دست آمد. در شکل ۲-۶ مقدار بازیابی آلومینا و نسبت A/S قابل مشاهده است [25].

۲-۳-۱۲- حذف سیلیس به وسیله فلوتاسیون معکوس

یو^۴ و همکارانش سیلیس زدایی یک نمونه بوکسیت کم عیار را به روش فلوتاسیون معکوس با استفاده از یک کلکتور کاتیونی از گروه آمین نوع اول با نام تجاری TAS101 و نشاسته به عنوان بازداشت کننده انجام دادند. آزمایش های فلوتاسیون به نحوی ترتیب داده شدند که در ابتدا نمونه های تقریباً خالص دیاسپور، کائولینیت، پیروفیلیت و ایلیت به انجام رسید. سپس آزمایش های فلوتاسیون بر روی یک نمونه سنگ معدن بوکسیت

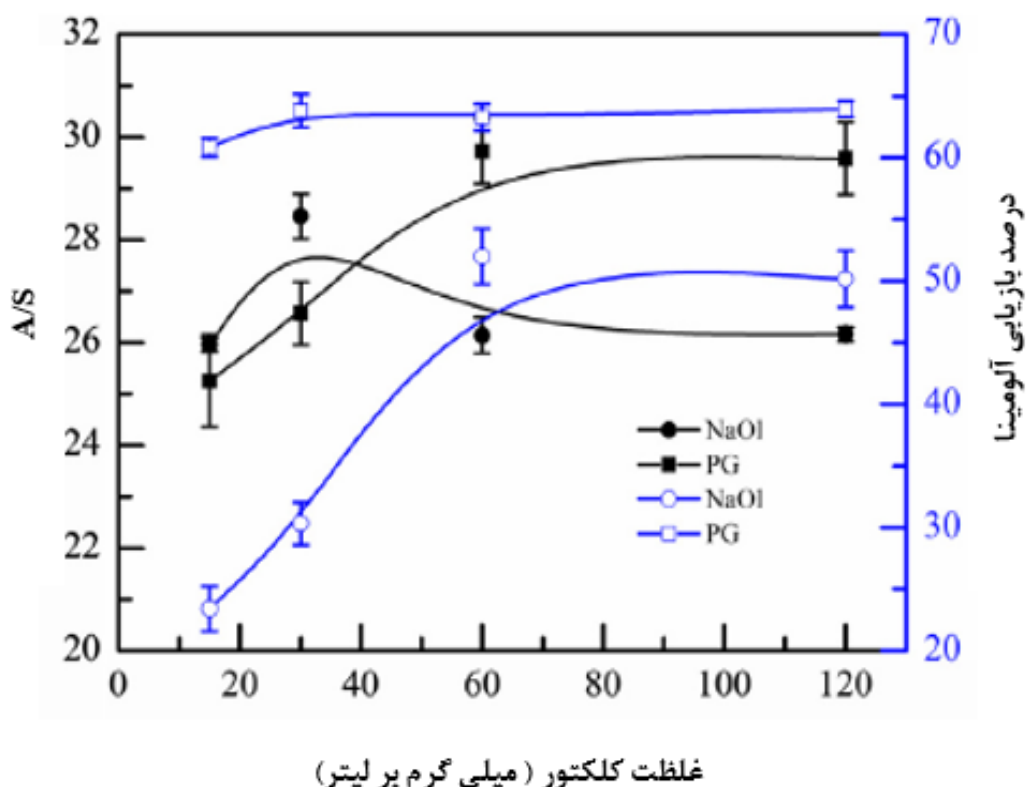
¹ Guihong Han

² Fei Lyu

³ Propyl gallate

⁴ Yu, Xin-yang

دیاسپوری محتوی درصد Al_2O_3 ۶۴/۳۲، درصد SiO_2 ۱۳/۱۰ و درصد Fe_2O_3 ۶/۰۲ (اکسید آهن) که ترکیب کانی شناسی آن شامل ۶۵/۲۲ درصد دیاسپور، ۹/۸ درصد کائولینیت، ۶/۲ درصد ایلیت، ۴/۷ درصد پیروفیلیت، ۰/۶ درصد کلریت بود انجام شد [26].



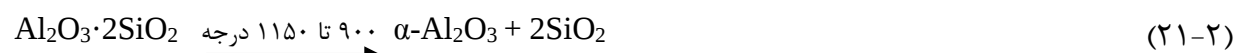
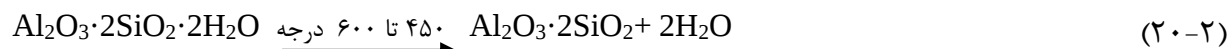
شکل ۲-۶- نتایج جدا سازی کانی های ترکیب شده در غلظت های مختلف کلکتور های PG (در pH برابر با ۸) و NaOH (در pH برابر با ۹) [25]

نتایج نشان داد که جدا سازی کانی های آلومینوسیلیکات از دیاسپور به وسیله فلوئتاسیون معکوس با استفاده از ۵۰۰ گرم بر تن TAS101 به عنوان کلکتور و ۱۲۰۰ گرم بر تن نشاسته به عنوان بازداشت کننده در pH ۱۱ امکان پذیر می باشد و کنسانتره ای با نسبت Al_2O_3/SiO_2 برابر با ۹/۸۵ و بازیابی Al_2O_3 به میزان ۸۳/۳۴ درصد از بوکسیت کم عیار به دست آورد [26].

۲-۳-۱۳- حذف سیلیس به وسیله تکلیس و لیچینگ قلیایی

آلومینا سیلیکات ها در بوکسیت می توانند در دمای بالا به سیلیس و آلومینا تقسیم شوند، کانی های سیلیس دار به راحتی توسط هیدروکسید سدیم (سود) حل شده و سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) تولید می کنند. در این فرایند دیاسپور در بوکسیت به $\alpha-Al_2O_3$ با ساختار کروندم تبدیل می شود که با هیدروکسید سدیم فقط در دمای

بالا حل می شود که این امر به سیلیس اجازه می دهد در دمای پایین بعد از مرحله تکلیس از ترکیب خارج شود و نسبت A/S را بهبود بخشد. واکنش های شیمیایی انجام شده در فرایند کلسینه کردن به صورت واکنش های ۲۰-۲ و ۲۲-۲ می باشد [27].



واکنش شیمیایی انجام شده در بخش انحلال (لیچینگ) طبق واکنش ۲۱-۲ می باشد:



در جداول ۱۱-۲ و ۱۲-۲ سوابق تحقیق برای حذف آهن و سیلیس به طور خلاصه ارائه شده است.

جدول ۱۱-۲: خلاصه سوابق تحقیق برای حذف آهن از بوکسیت

محقق	سال تحقیق	روش فرآوری	نتایج	مرجع
بیپی مارو و همکاران	۱۹۹۷	تکلیس - جدا کننده مغناطیسی تشویه - جدا کننده مغناطیسی جدا کننده مغناطیسی	در فرآیند تکلیس - جدا کننده مغناطیسی ۷۷ درصد آهن در شدت ۷۰۰۰ گوس حذف شد. در فرآیند تشویه - جدا کننده مغناطیسی ۶۲ درصد آهن در ۲۰۰۰ گوس حذف شد. در فرآیند جدا کننده مغناطیسی ۸۶ درصد آهن در ۱۴۰۰۰ گوس حذف شد.	[13]

ادامه جدول ۲-۱۱- خلاصه سوابق تحقیق برای حذف آهن از بوکسیت

محقق	سال تحقیق	روش فرآوری	نتایج	مرجع
مهدی معظمی و همکاران	۲۰۰۶	تکلیس - لیچینگ با اسید کلریدریک	۹۶/۵ درصد آهن حذف گردید.	[11]
نیموفودورا و همکاران	۲۰۱۰	باکتری احیای آهن	۹۵ درصد فری هیدرات آمورف حذف گردید ولی گوئیت و هماتیت به ترتیب ۹ و ۱/۲ درصد حذف شدند.	[17]
صالحی و همکاران	۲۰۱۵	تکلیس - لیچینگ با هیدروکلریک اسید	۹۴/۹۷ درصد آهن حذف گردید	[۴۵]
گوانگوی و همکاران	۲۰۱۶	احیا با نمک سدیم	عیار آهن از ۱۷/۴۳ به ۴/۵۵ درصد رسید.	[15]
نتارا جان و همکاران	۲۰۱۶	بایوفلوکولاسیون	۹۵ درصد آهن حذف شد.	[18]
ژوانگ و همکاران	۲۰۱۸	تکلیس - لیچینگ با اسیدسولفوریک	۴۷/۳۳ درصد آهن و ۳۰/۳۲ درصد پتاسیم حذف شد.	[12]
یینگی و همکاران	۲۰۱۹	احیای نیمه ذوب - جداکننده مغناطیسی	۹۷/۸۴ درصد آهن حذف شد.	[16]

جدول ۲-۱۲- خلاصه سوابق تحقیق برای حذف سیلیس از بوکسیت

محقق	سال تحقیق	روش فرآوری	نتایج	مرجع
کورمیک و همکاران	۲۰۰۱	توسط CaO	در این روش سیلیس در ترکیب هیدروگارنت قرار گرفته و بدون واکنش رسوب داد.	[21]
هونگ و همکاران	۲۰۰۷	فلوکولاسیون انتخابی	بازیابی آلومینا ۸۶/۹۸ درصد به دست آمد.	[20]
شین هوا و همکاران	۲۰۱۰	حذف توسط کلسیم فریت	قرار گرفتن سیلیس در ترکیب جدید فریت هیدروگارنت و رسوب بدون واکنش	[22]

[19]	در دانه بندی ریزتر جدایش سیلیس از دیاسپور بهتر صورت گرفت.	خردایش کنترلی	۲۰۱۲	رضایی راد و همکاران
[23]	بازیابی آلومینا ۸۶/۹۴ درصد به دست آمد و مدول از ۴/۷۱ به ۶/۹۷ افزایش یافت.	فلوتاسیون مستقیم	۲۰۱۲	گن و همکاران
[26]	بازیابی آلومینا ۸۳/۳۴ به دست آمد و مدول از ۴/۹ به ۹/۸ افزایش یافت.	فلوتاسیون معکوس	۲۰۱۶	یو و همکاران
[24]	مدول بار اولیه از ۳/۲ به ۷/۹ افزایش یافت.	فلوتاسیون مستقیم	۲۰۱۸	گویهنگ و همکاران
[25]	بازیابی آلومینا توسط کلکتور پروپیل گالات ۶۵ درصد و توسط کلکتور سدیم اولئات ۵۰ درصد به دست آمد.	فلوتاسیون مستقیم	۲۰۱۹	فی و همکاران

۲-۴- دلیل استفاده از فرآیند لیچینگ قلیایی

در فرآیند پرعیارسازی به روش فیزیکی و یا شیمیایی فیزیکی، کانسنگ باید تا حد ریزتر از کانی با ارزش خرد شود. با توجه به درجه آزادی کانی های آهن دار در بوکسیت کم عیار، فرآیندهای پرعیارسازی مانند جدایش ثقلی، فلوتاسیون، جداکننده مغناطیسی و... نتایج قابل قبولی را ارائه نخواهند داد و مناسبت ترین روش، روش لیچینگ می باشد که تنها با در معرض قرار گرفتن کانی های مورد نظر میتوان عملیات لیچینگ را انجام داد [28]. از سوی دیگر لیچینگ به روش قلیایی باعث می شود آسیب های کمتری به فرآیندهای بعدی و تجهیزات وارد شود.

۳

فصل سوم:

روش تحقیق

۳-۱- آشنایی

با توجه به سوابق ذکر شده در فصل قبل و مطالعات صورت گرفته، شناسایی و بررسی های آزمایشگاهی الزامات است. در ادامه، به شرحی از مراحل آماده سازی نمونه، مواد استفاده شده، روش ها و دستگاه های مورد استفاده برای شناسایی و خواص سنجی بوکسیت قبل و بعد از مرحله لیچینگ و همچنین نرم افزار طراحی آزمایش استفاده شده پرداخته شده است.

۳-۲- شرح انجام آزمایش ها

سنگ معدن بوکسیت شیلی در تناژ بالا توسط کارکنان معدن نمونه برداری شده و برای کارهای تحقیقاتی از آن استفاده می شود. توسط کارکنان بخش مربوطه ۴۰ کیلوگرم نمونه از معدن تحویل گرفته شده و به آزمایشگاه منتقل شد.

۳-۲-۱- آماده سازی نمونه

بوکسیت توسط سنگ شکن غلطکی در یک مدار بسته با سرند کنترلی ۱۰ مش ASTM (۲ میلیمتر) تحت خردایش قرار گرفت، سپس نمونه ریزتر از ۲ میلیمتر به دو بخش تقسیم شد. یک بخش در آزمایشگاه بایگانی شده و بخش دیگر برای انجام مطالعات شناسایی، بهینه سازی آسیا و آزمایش های لیچینگ توسط تقسیم کننده ریفل به دو بخش تقسیم شد. برای همگن سازی بیشتر یکی از بخش ها به روش چارکی تقسیم گردید، بدین ترتیب که ابتدا مواد را به صورت توده مخروطی در آمده و سپس به چهار قسمت مساوی تقسیم شد، آنگاه دو قسمت مقابل هم به عنوان نمونه همگن مخلوط و جدا شد. نمونه معرف جهت آنالیزهای XRF، XRD به مجتمع آلومینای جاجرم و مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال شد. مراحل آماده سازی نمونه در شکل ۳-۱ ارائه شده است.

۳-۲-۲- انجام آزمایش لیچینگ

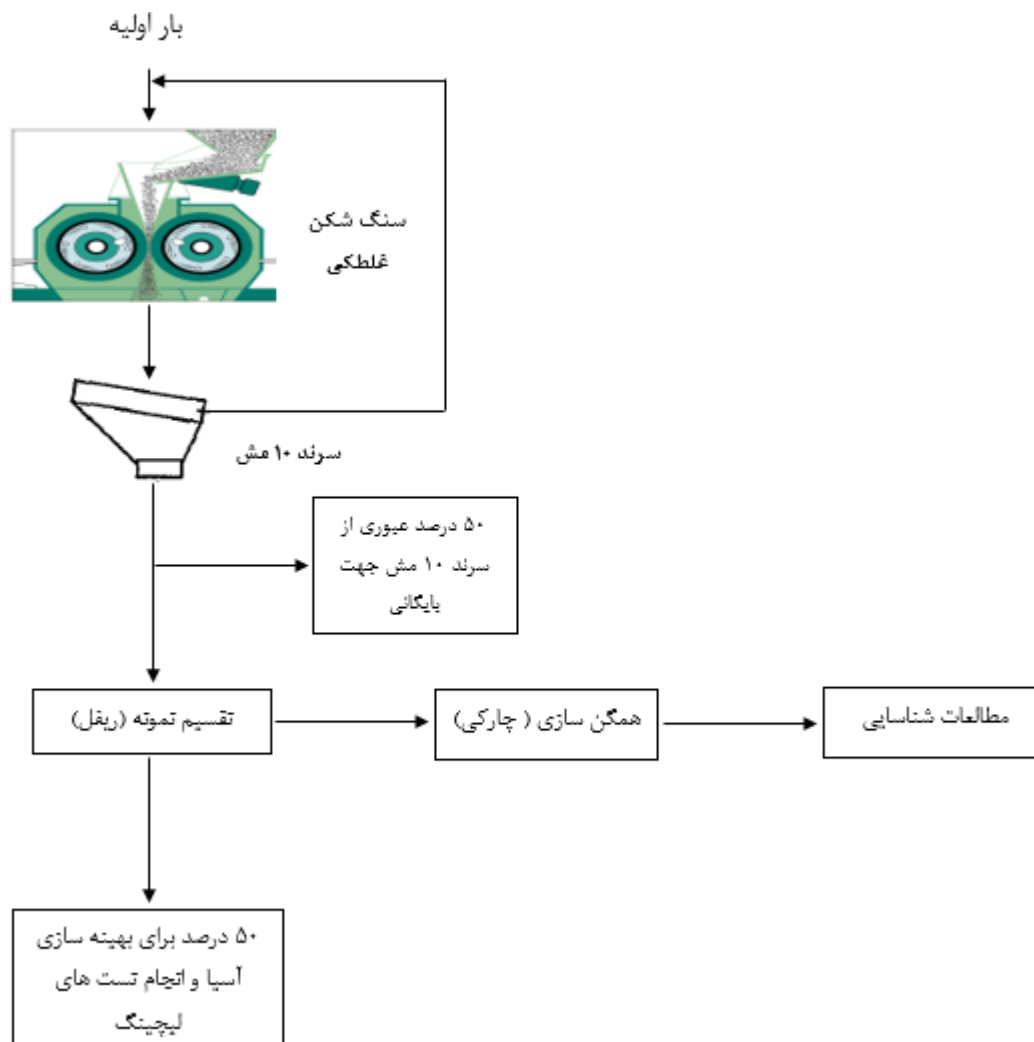
فرآیند لیچینگ در بشر ۶۰۰ میلی لیتری در پالپی با درصد جامد ۱۰، pH بین ۸ تا ۸/۲ با استفاده از همزن مکانیکی با دور ثابت ۷۰۰ دور در دقیقه انجام شد. ابتدا ۱۳۵ میلی لیتر آب مقطر در بشر ریخته و با شروع همزدن، اسید اگزالیک در مقادیر تعیین شده (۲۴، ۱۸، ۱۲، ۶ و ۳۰ گرم) اضافه گردید. بعد از افزودن اسید، سدیم کربنات^۳ به منظور تنظیم pH (۸-۸/۲) و تجزیه کائولینیت به محلول لیچینگ افزوده شد. محلول را به آرامی حرارت داده (۴۰ درجه سانتی گراد) تا میزان انحلال مواد افزایش یابد سپس ۱۵ گرم نمونه معرف با d80 برابر با ۵۵ میکرون

¹ Design Expert 7

² C₇H₇O₇

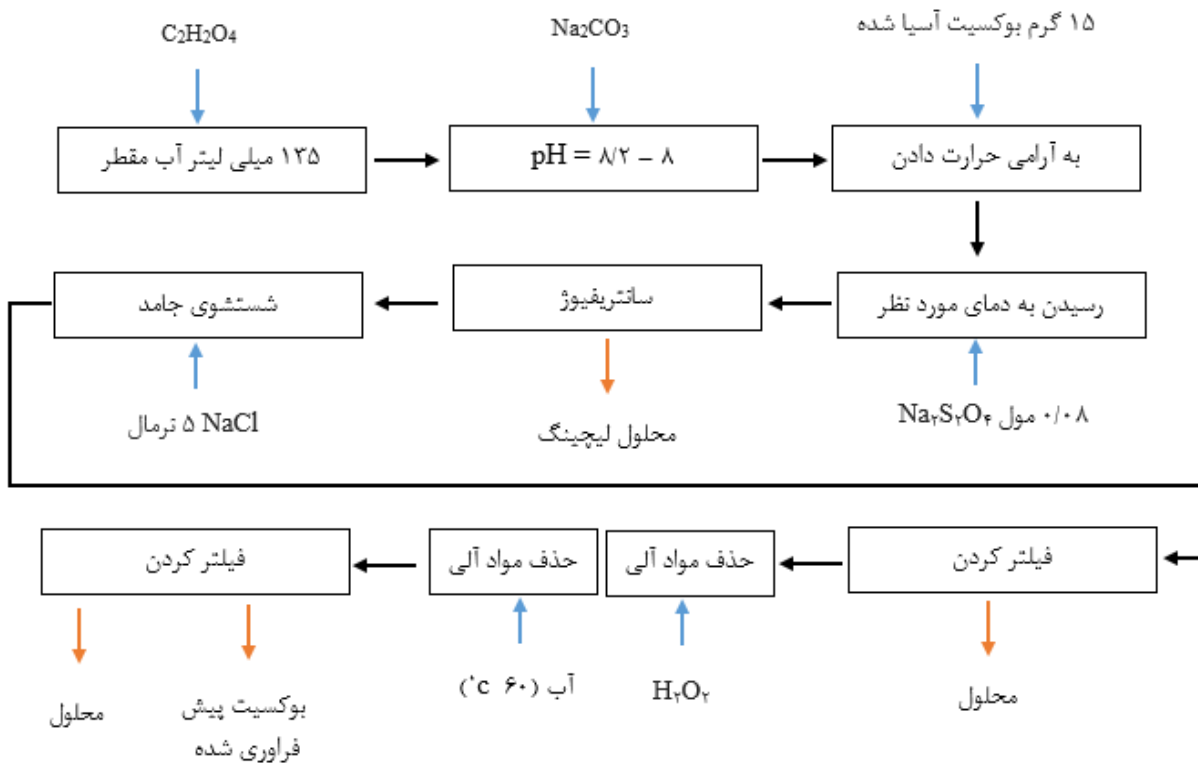
³ Na₂CO₃

به بشر اضافه شد، با رساندن دما به دمای مورد نظر ۰/۰۸ مول سدیم دی تیونیت^۱ به منظور تجزیه کانی های آهن دار (هماتیت و گوتیت) در ۴ مرحله برای افزایش عملکرد به محلول اضافه شد، توجه به این که سدیم دی تیونیت رطوبت محیط را جذب و تجزیه می شود و کارایی خود را از دست می دهد. لذا باید این ماده در دسیکاتور نگهداری شود. بعد از اتمام زمان واکنش، پالپ لیچینگ به دمای اتاق رسانده شده و توسط سانتریفوژ محلول لیچینگ از جامد جدا شد. برای حذف مواد آلی، جامد باقی مانده ابتدا با سدیم کلرید ۵ نرمال و سپس با هیدروژن پروکسید ۳۵ درصد و در مرحله بعد با آب ۶۰ درجه سانتی گراد شستشو داده شد. فلوشیت مراحل انجام فرآیند و نمونه ای از عملیات لیچینگ به ترتیب در شکل های ۲-۳ و ۳-۳ ارائه شده است.



شکل ۳-۱- مراحل آماده سازی نمونه

^۱ Na₂S₂O₄



شکل ۳-۲- فرآیند انجام آزمایش



شکل ۳-۳- نمونه عملیات لیچینگ

۳-۳- مواد و روش ها

۳-۳-۱- سدیم دی تیونیت^۱

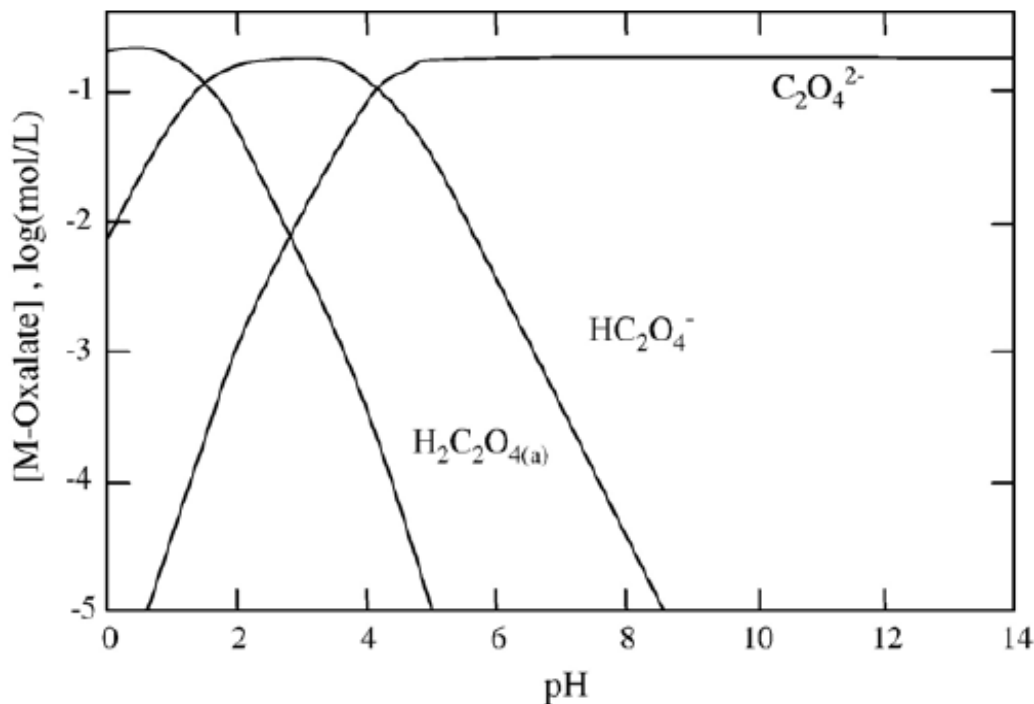
سدیم دی تیونیت یا بلانکیت یا جوهرقند یک کاهنده (احیا کننده) به صورت پودر کریستالی سفید مایل به خاکستری با فرمول شیمیایی $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ که علاوه بر کاربردهای دیگر برای استخراج اکسید آهن از کائولن و خاک استفاده می شود. این ماده بعد از تجزیه شدن در آب طبق واکنش کلی ۳-۱ با کانی های آهن دار واکنش می دهد [29].

۳-۳-۲- اسید اگزالیک^۲

اسید اگزالیک یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ می باشد. این اسید یک جامد کریستالی بی رنگ است که در آب حل می شود و محلول حاصل بی رنگ است. اسید اگزالیک عامل احیاء کننده و باز مزدوج شناخته شده آن اگزالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ است که یک معرف کیلیت ساز^۳ برای کاتیونهای فلزی محسوب می شود. کانی های آهن دار در بوکسیت کم عیار بعد از تجزیه شدن توسط سدیم دی تیونیت تشکیل سولفید آهن داده و دوباره رسوب می کنند، برای جلوگیری از این کار میتوان یون های آهن را به صورت کمپلکس در محلول نگه داشته و از جامد جدا کرد [29]. اسید اگزالیک با تشکیل کمپلکس محلول در شرایط قلیایی اجازه ترسیب را به یون های آهن نمی دهد. در شکل ۳-۴ تغییر ساختار اسید اگزالیک در pH های مختلف ارائه شده است. با توجه به شکل ۳-۴ غلظت $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ در محلول های قلیایی بیشتر و در محلول های اسیدی کم می باشد و در pH کمتر از ۲ بسیار ناچیز بوده و قابل نادیده گرفتن است. غلظت HC_2O_4^- در شرایط قلیایی کاهش یافته و در pH بالای ۸ تقریباً به حد ناچیزی می رسد. به دلیل این که محدوده pH در این تحقیق بین ۸ تا ۸/۲ می باشد اسید اگزالیک به شکل $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ تبدیل شده و کمپلکس تشکیل می دهد.

با توجه به واکنش سدیم دی تیونیت با هماتیت (Fe_2O_3) و گوتیت (FeOOH)، Fe^{2+} وارد محلول می شود، کمپلکس هایی که اسید اگزالیک با Fe^{2+} در pH مورد نظر میتواند تشکیل دهد طبق واکنش های ۳-۲ و ۳-۳ است [29].

^۱ Sodium dithionite^۲ Oxalic acid^۳ chelate



شکل ۳-۴- توزیع گونه های اگزالات در pH های مختلف [30]

با توجه به واکنش های ۲-۳ و ۳-۳ میتوان غلظت کلی آهن ($C_{Fe^{2+}}$) در محلول را طبق رابطه ۳-۴ به دست آورد :

$$C_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] + [Fe(C_2O_4)_2^{2-}] + [Fe(C_2O_4)_3^{4-}] \quad (۳-۴)$$

۳-۳-۳- سدیم کربنات

خاکستر سودا نام متداول کربنات سدیم بدون آب است که به طور صنعتی کاربرد دارد. سدیم کربنات یا سودا اش، در واقع نمک سدیم اسید کربنیک است که در حالت عادی به صورت جامد سفید رنگ است. این ماده به عنوان تنظیم کننده pH جهت حفظ پایداری شرایط قلیایی (بافر) و تجزیه کائولینیت مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۴- طراحی آزمایش

۳-۴-۱- بهینه سازی فرآیند با استفاده از روش رویه پاسخ

روش رویه پاسخ مجموعه ای از فنون ریاضی و آماری سودمند جهت تحلیل مسائلی است که در آنها یک متغیر وابسته یا پاسخ تحت تأثیر چندین متغیر مستقل است و هدف یافتن ترکیبی از متغیرهای مستقل است که مقدار پاسخ را بهینه (حداقل و یا حداکثر) می کند. کار ابتدایی در این زمینه، توسط اعضا یک گروه در صنایع شیمیایی

انگلستان انجام گرفته است. سرپرست این گروه جی او پی باکس^۱ بوده است. کامل‌ترین مدلی که در روش رویه پاسخ استفاده می‌شود، مدل فول کوادراتیک^۲ است که با در نظر گرفتن تمامی عوامل همراه با اثرهای متقابل‌شان و همچنین توان‌های دوم شان قادر به بررسی وجود یا عدم وجود خمیدگی یا خمیدگی‌های سیستم و تحلیل آن می‌باشد [31]. هدف از طراحی آزمایش در این تحقیق، بررسی اثر مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی فرآیند لیچینگ است. همچنین با روش طراحی آزمایش، امکان بررسی هم‌زمان اثر متغیرهای مؤثر و تأثیر متقابل احتمالی بر روی همدیگر و نیز بهینه سازی مقادیر آن‌ها، با انجام حداقل تعداد آزمایش‌ها، وجود خواهد داشت، این روش از نظر زمان و هزینه انجام آزمایش‌ها، نسبت به روش بررسی اثر هر متغیر به طور جداگانه، به صرفه تر است و درک بهتری از فرآیند حاصل می‌شود [32].

با استفاده از آزمایش‌ها اولیه و بر اساس مطالعه تحقیقات گذشته، سه فاکتور مقدار اسید (گرم)، دمای محلول (درجه سانتی‌گراد) و زمان (دقیقه) به عنوان مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی قابل کنترل و تاثیرگذار بر بازیابی (درصد) به عنوان پاسخ فرآیند در نظر گرفته شد. طراحی آزمایش‌ها با روش مرسوم ترکیب مرکزی^۳ (CCD) که بطور وسیع در روش رویه پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرد با کمک نرم افزار طراحی آزمایش انجام شده است. در این روش طراحی، ابتدا با استفاده از آزمایش‌های اولیه و تجربیات گذشته، محدوده تغییر هر متغیر مشخص شده و سپس بر اساس دامنه‌های تغییر تعیین شده، ۵ سطح تغییر برای هر متغیر توسط نرم‌افزار محاسبه شد. تعداد آزمایش‌های طراحی شده از رابطه ۳-۵ به دست آمده که در آن K تعداد متغیرها و C_p تعداد تکرارها در نقطه مرکزی است.

$$N=2^k + (2 \times k) + C_p \quad (3-5)$$

با توجه به اینکه در این تحقیق، طراحی آزمایش با سه فاکتور و تعداد ۶ بار تکرار در نقطه مرکزی^۴ در نظر گرفته شده، تعداد آزمایش‌ها از رابطه ۳-۵ برابر ۲۰ به دست آمده است.

محدوده پارامترها و سطوح مورد استفاده مطابق جدول ۳-۱ در نظر گرفته شده است.

به دلیل اینکه تمام آزمایش‌ها در شرایط یکسانی از لحاظ تجهیزات مورد استفاده انجام شد، تنها یک بلوک برای تمام آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.

¹ G. O. P. Box

² Full Quadratic

³ Central Composite Design

⁴ Central point

جدول ۱-۳ محدوده پارامترها و سطوح متغیرهای ترمودینامیکی فرآیند لیچینگ آهن

محدوده‌ها و سطوح					واحد	متغیر
+۲	+۱	۰	-۱	-۲		
۳۰	۲۴	۱۸	۱۲	۶	گرم	مقدار اسید (X_1)
۹۵	۸۰	۶۵	۵۰	۳۵	سانتی گراد	دما (X_2)
۱۰۰	۷۵	۶۰	۴۵	۳۰	دقیقه	زمان (X_3)

ترتیب آزمایش‌ها مطابق جدول ۲-۳ با توجه به پیشنهاد نرم‌افزار طراحی آزمایش انجام شد تا خطاهای سیستماتیک احتمالی به حداقل مقدار خود برسد.

جدول ۲-۳ لیست آزمایش‌های طراحی شده لیچینگ قلیایی به روش CCD

فاکتورها شماره آزمایش	اسید اگزالیک (گرم)	دما (سانتی گراد)	زمان (دقیقه)
۱	۱۸	۶۵	۶۰
۲	۱۲	۸۰	۴۵
۳	۳۰	۶۵	۶۰
۴	۱۲	۵۰	۴۵
۵	۲۴	۸۰	۴۵
۶	۱۸	۶۵	۶۰
۷	۶	۶۵	۶۰
۸	۲۴	۸۰	۷۵
۹	۱۲	۸۰	۷۵
۱۰	۲۴	۵۰	۴۵
۱۱	۱۸	۶۵	۶۰
۱۲	۱۸	۶۵	۶۰
۱۳	۱۸	۹۵	۶۰
۱۴	۲۴	۵۰	۷۵
۱۵	۱۸	۶۵	۳۰
۱۶	۱۸	۶۵	۶۰
۱۷	۱۲	۵۰	۷۵
۱۸	۱۸	۶۵	۹۰
۱۹	۱۸	۶۵	۶۰
۲۰	۱۸	۳۵	۶۰

میزان درصد حذف آهن از بوکسیت کم عیار با استفاده از رابطه ۳-۶ محاسبه گردید و به عنوان پاسخ وارد نرم افزار طراحی آزمایش شد، سپس مدل تجربی برای میزان درصد حذف آهن بر حسب پارامترهای ورودی به نرم افزار تعیین شد.

$$R = 100 - \frac{Cc}{Ff} \times 100 \quad (۳-۶)$$

C = وزن کنسانتره (مقدار وزن جامد باقی مانده)

c = عیار آهن در کنسانتره (مقدار عیار آهن موجود در جامد باقی مانده)

F = وزن بار اولیه

f = عیار آهن در بار اولیه

از روش آزمون F و آزمون P (Prob) برای تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آنالیز واریانس و بررسی اهمیت متغیرهای مستقل بر روی درصد حذف آهن در لیچینگ قلیایی استفاده شد. F نسبت واریانس است و مقدار آن از رابطه ۳-۷ محاسبه می‌شود.

$$F = \frac{MSF}{MSE} \quad (۳-۷)$$

در آن MSF و MSE به ترتیب میانگین مربعات متغیرها و خطاها می‌باشند. به طور کلی هر چه مقدار F بیشتر و مقدار P کمتر باشد، پارامتر مربوطه از لحاظ آماری تأثیر بیشتری بر روی جواب دارد و اگر مقدار P برای پارامتری کمتر از ۰/۰۵ باشد، آن پارامتر از لحاظ آماری معنادار است. به طور ساده تر برای هر پارامتر احتمال $\text{Prob} > F$ مورد آزمون قرار می‌گیرد تا مشخص شود کدام یک کمتر از ۰/۰۵ است.

۳-۶- تجزیه کائولینیت

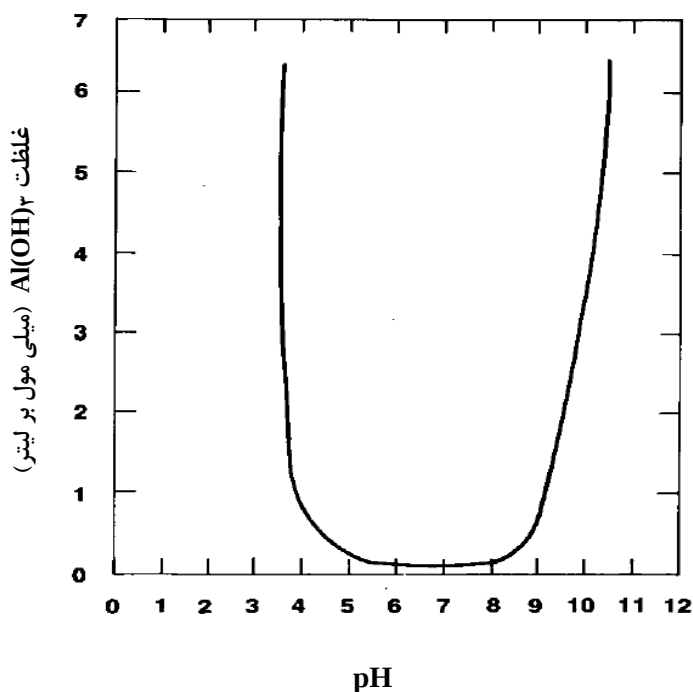
یکی از مهم ترین ناخالصی های دیگر موجود در ذخایر بوکسیت کم عیار کانی های حاوی سیلیس فعال مانند کائولینیت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) می باشد. این کانی ها اثرات نامطلوب زیادی در بازیابی فرآیند بایر دارند. در اثر واکنش کانی های رسی با سود سوزآور در طول فرآیند بایر سیلیکات آلومینیوم سدیم نامحلول تشکیل می شود. تشکیل این جامد نامحلول سبب می شود به طور تقریبی یک تن سود به ازای هر تن سیلیس موجود در کانی های رسی مصرف شود. در فرآیند انحلال بوکسیت های بوهمیتی و دیاسپوری که به حرارت و فشار بالا نیاز دارند علاوه بر کانی های رسی، کوارتز نیز با سود واکنش داده و حل می شود که موجب کاهش بازیابی آلومینا و هدر روی سود می شود [37]. به همین دلیل حذف سیلیس از بوکسیت های سیلیس بالا قبل از فرآیند بایر

ضروری است با توجه به این که در این نوع بوکسیت بخش عمده سیلیس در کانی کائولینیت حضور دارد حذف سیلیس به این کانی ارتباط بسیاری دارد.

۳-۶-۱- رسوب آلومینیوم

با توجه به شکل ۳-۷ و pH فرآیند (۲-۸/۸)، آلومینیوم آزاد شده با تجزیه کائولینیت می تواند به صورت هیدروکسید آلومینیوم رسوب کند ولی در طی تحقیقات فن و همکارانش رسوب آلومینیوم به صورت ایلیت نیز امکان پذیر است [38].

حضور یون های اگزالات در میزان رسوب Al^{3+} تأثیر خواهد داشت و بخشی از آلومینیوم به صورت کمپلکس داخل محلول قرار گرفته و خارج می شود [40] [39].



شکل ۳-۷ حلالیت $Al(OH)_3$ در pH های مختلف [41]

۳-۷-۱ XRD

در این نوع آنالیز ترکیب کانی های مختلف براساس اندازه گیری تغییر زوایای پرتوهای نوری که بر سطح بلورهای کانی موجود در نمونه مورد نظر تابانده می شود، شناسایی می گردد. شکل ۳-۸ نشانگر طیف XRD نمونه معرف می باشد همان گونه که از شکل مشخص است کانی های اصلی بوکسیت کم عیار مورد نظر، دیاسپور،

¹ X Ray Diffraction

هماتیت، آنتاز، کائولینیت، گوتیت و کمی دولومیت می باشند. نتایج حاصل از طیف XRD نشان می دهد که آهن موجود در بوکسیت از نوع کانی هماتیت و گوتیت می باشد. در این تحقیق از دستگاه XRD مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران مدل philips expert استفاده شد. برای تشخیص درصد کانی های موجود در بوکسیت کم عیار (شیلی) مورد نظر از آنالیز XRD کمی استفاده شد (جدول ۳-۴).

۳-۸- آنالیز XRF^۱

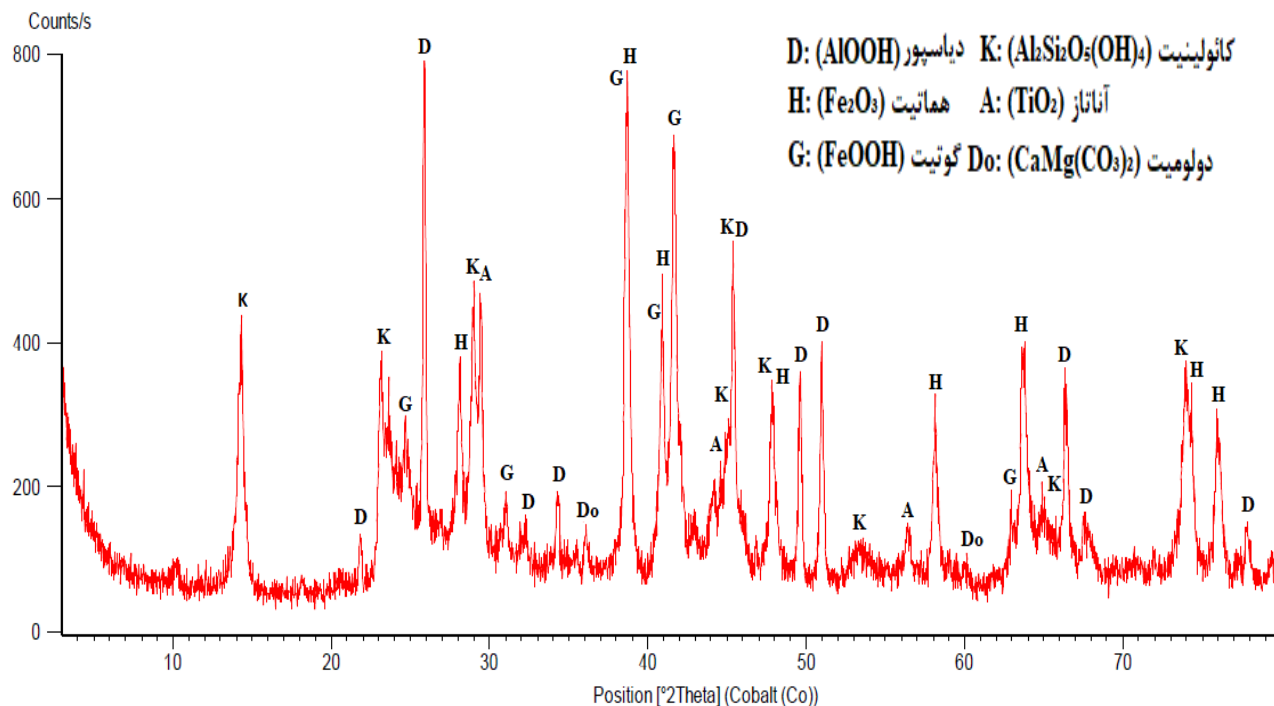
XRF دستگاهی برای اندازه گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم های مختلف در نمونه است که نتیجه آن شناسایی نوع و میزان عناصر ماده می باشد. دستگاه XRF کاربرد وسیعی در بسیاری از علوم دارد و امروزه به علت پیشرفت های شگرف در این زمینه بصورت یکی از وسایل ضروری در آزمایشگاههای تحقیقاتی در آمده است. XRF با سرعت عمل بسیار زیاد قادر است عناصر بسیاری را بصورت کیفی و کمی مورد آنالیز قرار دهد. به علت سرعت زیاد و عدم مصرف مواد شیمیایی روش ارزانی نسبت به بقیه روش های آنالیزی بوده و محیط زیست را نیز آلوده نمی سازد. در این نوع آنالیز درصد عناصر و برخی انواع ترکیبات موجود در نمونه به صورت اکسید عناصر تعیین می شوند. نتایج آنالیز XRF با توجه به آنالیزهای انجام شده در تحقیقات قبلی [2] و ارسال دوباره نمونه به شرکت آلومینای جاجرم در جدول ۳-۵ قابل مشاهده است. دستگاه XRF استفاده شده در این تحقیق ساخت شرکت زیمنس، مدل SRS3000 است.

۳-۹- آنالیز با دستگاه جذب اتمی

طیفسنجی (یا طیفنمایی یا اسپکتروسکوپی) مطالعه ماده و خواص آن، با بررسی نور، صوت و ذرات گسیل شده، جذب شده یا پراکنده شده از ماده مورد نظر است. طیفسنجی به عنوان مطالعه برهمکنش بین نور و ماده نیز تعریف می شود. از لحاظ تاریخی طیفسنجی به شاخه ای از علم برمی گردد که برای مطالعات نظری در ساختار ماده و آنالیزهای کیفی و کمی از نور مرئی استفاده می شد. در حال حاضر طیف سنجی به عنوان یک تکنیک جدید نه فقط برای نور مرئی بلکه برای بسیاری از تابش ها با طول موج های متفاوت به کار برده می شود. طیفسنجی جذب اتمی یکی از روش های طیف سنجی است که به وسیله آن می توان با دقت بالایی غلظت عناصر فلزی موجود در یک نمونه را تعیین نمود. در این تحقیق برای بررسی مقدار غلظت عنصر آهن در مرحله سینتیک از دستگاه جذب اتمی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ساخت شرکت اجیلنت^۲ استفاده شد.

^۱ X-ray Fluorescence Spectroscopy

^۲ Agilent



شکل ۳-۸- طیف XRD نمونه معرف (بوکسیت کم عیار)

جدول ۳-۴- درصد کانی های موجود در بوکسیت کم عیار جاجرم

کانی	کائولینیت	دیاسپور	هماتیت	گوتیت	آاناتاز	سایر
درصد	۵۳	۱۷	۱۳	۱۱	۳	۳

جدول ۳-۵- نتایج آنالیز شیمیایی نمونه معرف به روش XRF

اکسید	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	LOI
درصد	۳۷/۱۶	۲۴/۴۸	۲۳/۲۱	۳/۵۱	۱/۰۱	۰/۴۴	۱۰/۱۹

۳-۱۰- آنالیز سرندي

برای بررسی مقدار حذف آهن در دانه بندی های مختلف به منظور بهینه سازی آسیا از آنالیز سرندي استفاده شد. با انجام تجزیه سرندي، توزیع مواد بر روی سرندها و d_{80} دانه بندی مواد تعیین می شود.

۳-۱۱- آسیای گلوله ای

بعد از سنگ شکن غلطکی به منظور بررسی میزان حذف در دانه بندی های مختلف و به دست آوردن زمان بهینه از آسیای گلوله ای آزمایشگاهی در ابعاد 12×7 سانتی متر به روش خشک استفاده شد، وزن گلوله های استفاده شده به شرح زیر است:

- ۳۰۰۰ گرم گلوله بزرگ
- ۲۰۰ گرم گلوله متوسط
- ۱۵۰۰ گرم گلوله کوچک

۳-۱۲- هیتر استیرر

هات پلینت مگنت، هیتر استیرر^۱ یا همزن مغناطیسی دیجیتال مدل HS860 جهت مخلوط نمودن و گرم کردن مایعات استفاده می شود، این دستگاه در زمره دستگاه های رایج و پر کاربرد در آزمایشگاه های شیمی، تحقیقاتی، مهندسی و ... می باشد. این دستگاه، دما و سرعت چرخش مگنت را به صورت مستقل کنترل می نماید. در این تحقیق از این دستگاه جهت حرارت دادن نمونه استفاده گردید، در شکل ۳-۹ این دستگاه نشان داده شده است.



شکل ۳-۹ همزن مغناطیسی

۳-۱۳- دستگاه فیلتر خلاء

پمپ خلا (پمپ وکیوم) محصول شرکت مریک مدل R2 RMV 0006/8S به جهت انجام عمل فیلتراسیون استفاده شد. در شکل ۳-۱۰ دستگاه پمپ خلا نشان داده شده است.

¹ Heater Stirrer



شکل ۳-۱۰ دستگاه فیلتر خلا

۳-۱۴- همزن مکانیکی

از همزن مکانیکی برای مخلوط کردن محلول های مختلف استفاده شد. همزن استفاده شده در این آزمایش ساخت شرکت IKA آلمان است. در شکل ۳-۱۱ همزن مکانیکی نشان داده شده است.

۳-۱۵- دستگاه سانتریفوژ

سانتریفوژ یک وسیله آزمایشگاهی است که برای جداسازی سیالات، گاز یا مایعات بر اساس چگالی بکار می رود. فرآیند جداسازی با چرخش ظروف حاوی نمونه با سرعت بالا رخ می دهد. نیروی سانتریفوژی مواد سنگین تر را در انتهای ظرف حاوی نمونه قرار میدهد. دستگاه سانتریفوژ استفاده شده در این تحقیق مدل VS4000C ساخت شرکت فرزانه آرمان می باشد. شکل ۳-۱۲ نشاگر این دستگاه است.

۳-۱۶- pH متر

وسیله ای الکترونیکی است که جهت سنجش pH (میزان اسیدی یا بازی بودن ماده) به کار می رود. این ابزار دارای الکترودهای خاصی است که با قرار دادن در مایع، عدد پی اچ آن را روی صفحه نمایشگر خود نمایش می دهد. دقت و سرعت این ابزار نسبت به شناساگرهای معمولی بیشتر بوده و به همین دلیل در حال توسعه بیشتر در صنایع مختلف است. مدل دستگاه استفاده شده در این تحقیق، رومیزی ۸۲۷ ساخت شرکت متروم^۱ سوئیس می باشد (شکل ۳-۱۳).

^۱ Metrohm



شکل ۳-۱۱- همزن مکانیکی



شکل ۳-۱۲- دستگاه سانتریفوژ



شکل ۳-۱۳- دستگاه pH سنج

۴

فصل چهارم:

بحث، نتایج و تحلیل تحقیق

۴-۱- آشنایی

در این فصل به بررسی، تجزیه و تحلیل هر فرآیند به ترتیب پرداخته شده است.

۴-۲- مرحله آسیا

با توجه به تحقیقات قبلی که درجه آزادی آهن را بین ۳۰ تا ۴۰ میکرون مشخص کرده اند می توان انتظار داشت که با کاهش ابعاد ذرات و نزدیک شدن به درجه آزادی آهن میزان انحلال آهن افزایش می یابد، از سوی دیگر براساس مطالعات انجام شده با کاهش ابعاد ذرات میزان انرژی فعال سازی واکنش نیز به میزان قابل توجهی کاهش می یابد که باعث سهولت در انجام واکنش می گردد [42].

برای انجام تست لیچینگ با توجه به تحقیقات قبلی اندازه ذرات ۵۵ میکرون در نظر گرفته شد [42]، بنابراین به منظور دستیابی به دانه بندی ۵۵ میکرون نمونه به مدت زمان ۶۵ دقیقه در آسیا خرد شد. نتایج تجزیه سرندي و نمودار دانه بندی به ترتیب در جدول ۴-۱ و شکل ۴-۱ قابل مشاهده است. بعد از انجام آزمایش ها، از شرایط بهینه به دست آمده بر اساس مطالعه طراحی آزمایش ها برای تعیین توزیع دانه بندی مناسب به منظور بیشترین مقدار حذف آهن استفاده شد.

جدول ۴-۱- نتایج تجزیه سرندي بعد از ۶۵ دقیقه آسیا

شماره سرندي (مش)	ابعاد (میکرون)	وزن مانده روی سرندي (گرم)	درصد وزنی مانده روی سرندي	درصد تجمعی مانده روی سرندي	درصد تجمعی عبوری
۸۰	۱۷۷	۰	۰	۰	۱۰۰
۱۴۰	۱۰۵	۲	۵	۵	۹۵
۲۳۰	۶۲	۲/۵	۶/۲۵	۱۱/۵	۸۸/۷۵
۳۲۵	۴۴	۱۲	۳۰	۴۱/۲۵	۵۸/۷۵
-۳۲۵	-	۲۳/۵	۵۸/۷۵	۱۰۰	۰
-	-	۴۰	-	-	-

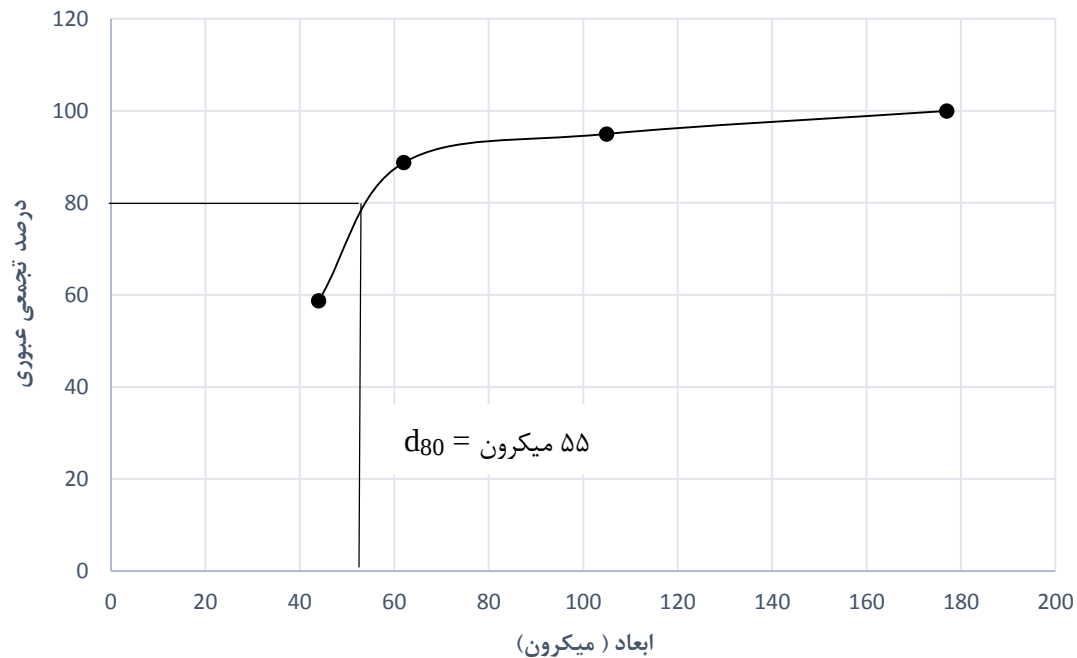
۴-۳- نتایج بهینه سازی پارامترهای ترمودینامیکی لیچینگ قلیایی (حذف آهن)

در این بخش جهت یافتن حالت بهینه فرآیند لیچینگ قلیایی توسط نرم افزار طراحی آزمایش به تحلیل و بررسی نتایج پرداخته شد.

۴-۳-۱- تحلیل تاثیر متغیرهای عملیاتی با نتایج طراحی آزمایش

برای بررسی اثر سه پارامتر مقدار اسید مصرفی، دمای واکنش داخل راکتور (درجه سانتی گراد) و زمان واکنش و تاثیر متقابل آن ها بر پاسخ لیچینگ قلیایی (حذف آهن) از طراحی آزمایش با روش ترکیب مرکزی استفاده شد.

با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تعداد ۲۰ آزمایش طراحی شد. در فصل سوم چگونگی تعیین محدوده تغییرات متغیرها و مقادیر سطوح هر متغیر شرح داده شد. شرایط طراحی شده و نتایج آزمایش ها در جدول ۴-۲ ارائه شده است.



شکل ۴-۱- دانه بندی نمونه بوکسیت بعد از ۶۵ دقیقه آسیا (۵۵ میکرون)

۴-۳-۲- ارزیابی مدل های آماری پیش بینی پاسخ

بر اساس نتایج تجربی، از تجزیه و تحلیل واریانس برای بررسی اهمیت متغیرهای مستقل و تاثیر متقابل آنها بر روی لیچینگ قلیایی (حذف آهن) استفاده شد. نتایج واریانس برای درصد حذف آهن در لیچینگ قلیایی در جدول ۴-۳ ارائه شده است.

مقدار P کمتر از ۰/۰۵ معرف این است که مدل با محدوده اطمینان ۹۵ درصد معنادار است.

جدول ۴-۲- نتایج آزمایش های طراحی شده لیچینگ قلیایی به روش CCD

فاکتورها شماره آزمایش	اسید اگزالیک (گرم)	دما (سانتی گراد)	زمان (دقیقه)	بازیابی یا حذف آهن (درصد)
۱	۱۸	۶۵	۶۰	۵۸

ادامه جدول ۴-۲- نتایج آزمایش‌های طراحی شده لیچینگ قلیایی به روش CCD

فاکتورها شماره آزمایش	اسید اگزالیک (گرم)	دما (سانتی گراد)	زمان (دقیقه)	بازیابی یا حذف آهن (درصد)
۲	۱۲	۸۰	۴۵	۵۵/۱۳
۳	۳۰	۶۵	۶۰	۸۲/۸۴
۴	۱۲	۵۰	۴۵	۴۴/۸۴
۵	۲۴	۸۰	۴۵	۷۴/۵۳
۶	۱۸	۶۵	۶۰	۵۹/۷۴
۷	۶	۶۵	۶۰	۳۸/۲۴
۸	۲۴	۸۰	۷۵	۷۸/۲۳
۹	۱۲	۸۰	۷۵	۵۸/۴۰
۱۰	۲۴	۵۰	۴۵	۶۵/۳۹
۱۱	۱۸	۶۵	۶۰	۶۲/۴۶
۱۲	۱۸	۶۵	۶۰	۵۸/۶
۱۳	۱۸	۹۵	۶۰	۶۶/۲۵
۱۴	۲۴	۵۰	۷۵	۶۶/۱۱
۱۵	۱۸	۶۵	۳۰	۵۴/۵۴
۱۶	۱۸	۶۵	۶۰	۵۸/۲۳
۱۷	۱۲	۵۰	۷۵	۴۹/۶۸
۱۸	۱۸	۶۵	۹۰	۶۲/۵۶
۱۹	۱۸	۶۵	۶۰	۵۸/۳۳
۲۰	۱۸	۳۵	۶۰	۵۰/۲۶

• ارزیابی مدل آماری پیش‌بینی شده پاسخ برای حذف آهن در لیچینگ قلیایی

در این مدل اطلاعات به صورت کامل گزارش شده است و مدل استفاده شده، مدل درجه دوم است. بر اساس جدول ۴-۳ مشاهده می‌شود در مدل پیشنهادی برای درصد حذف آهن در لیچینگ مقدار F برابر با ۴۲/۱۲ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۱ است که این نشان از دقت بالای مدل برای پیش‌بینی پاسخ است.

جدول ۴-۳- آنالیز واریانس برای درصد حذف در لیچینگ به دست آمده از طراحی آزمایش

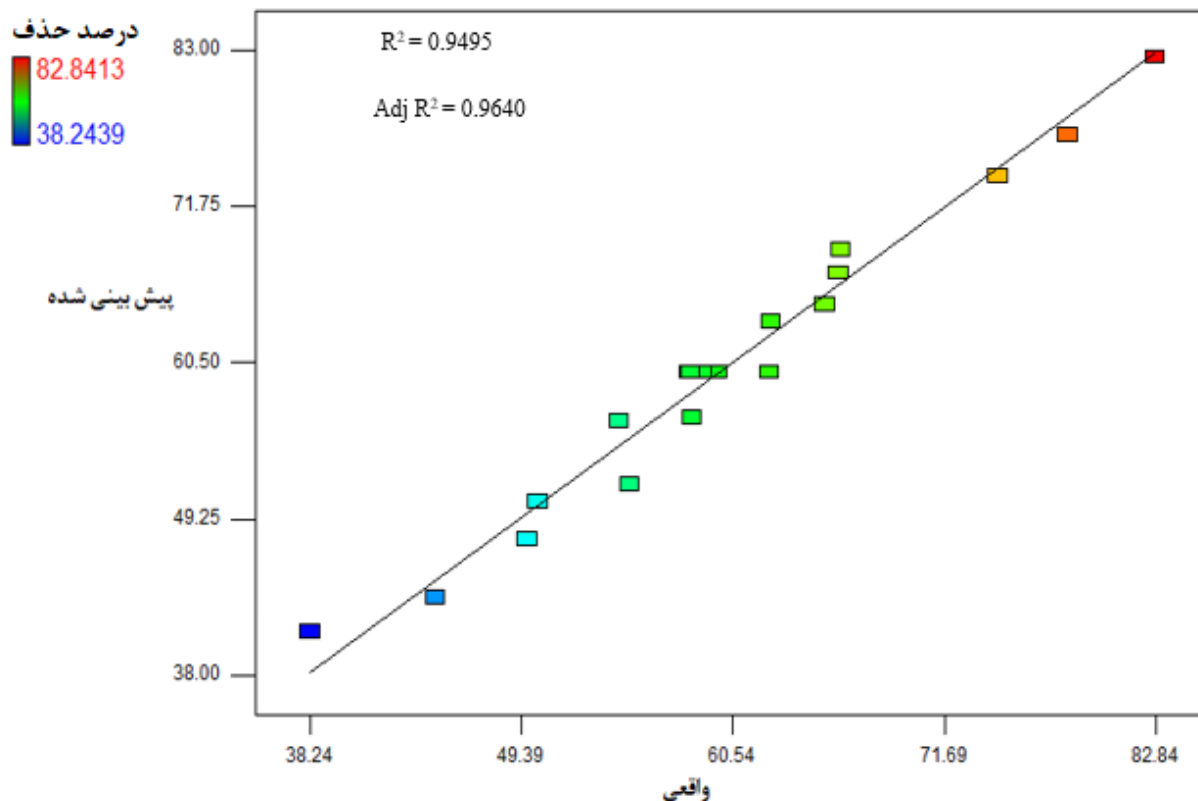
p-value	F-value	Mean Square	Df ^۱	Sum of squares	Source
< ۰/۰۰۰۱	۴۲/۱۲	۲۳۳/۰۳	۹	۲۰۹۷/۲۳	مدل
< ۰/۰۰۰۱	۳۰۹/۱۰	۱۷۱۰/۱۳	۱	۱۷۱۰/۱۳	A - اسید (گرم)
< ۰/۰۰۰۱	۵۸/۹۴	۳۲۶/۱۰	۱	۳۲۶/۱۰	B - دما (°C)
۰/۰۱۲۵	۹/۲۳	۵۱/۰۸	۱	۵۱/۰۸	C - زمان (دقیقه)
۰/۷۴۲۱	۰/۱۱	۰/۶۳	۱	۰/۶۳	AB
۰/۵۹۰۸	۰/۳۱	۱/۷۱	۱	۱/۷۱	AC
۰/۸۳۶۷	۰/۰۴۵	۰/۲۵	۱	۰/۲۵	BC
۰/۳۰۶۸	۱/۱۶	۶/۴۲	۱	۶/۴۲	A ²
۰/۸۹۲۸	۰/۰۱۹	۰/۱۱	۱	۰/۱۱	B ²
۰/۹۸۶۲	۳/۱۳۰E -۰۰۴	۱/۷۳۱E -۰۰۳	۱	۱/۷۳۱E -۰۰۳	C ²
۰/۱۰۸۵	۳/۲۹	۸/۴۹	۵	۴۲/۴۳	Lack of fit

از ترکیب تخمین‌ها برای متغیرها و نتایج آنوا (ANOVA)، مدل‌های چند جمله‌ای و از لحاظ آماری معنادار به دست می‌آید که برای پیش‌بینی درصد حذف آهن در لیچینگ مدل رابطه ۴-۱ پیشنهاد شده است. از بررسی و تحلیل این مدل می‌توان نتیجه گرفت بیشترین تاثیر در افزایش درصد بازیابی لیچینگ، مربوط به مقدار اسید و دما است.

$$(۴-۱) \quad \text{درصد حذف آهن} = + 59/81 + 10/34 A + 4/51 B + 1/79 C + 0/28 AB - 0/46 AC + 0/18 BC + 0/51 A^2 - 0/065 B^2 + 8/298 E - 003 C^2$$

در نمودار شکل ۴-۲ داده‌های آزمایشگاهی با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل مقایسه شده‌اند، میزان R² برابر با ۰/۹۴۹۵ بوده که نشان از همبستگی مناسب میان داده‌های آزمایشگاهی و مدل پیش‌بینی شده دارد. همچنین اختلاف میان R² و Adj R² برابر با ۰/۰۱۴۵ که از ۰/۲ کمتر بوده و نشان از مورد قبول بودن مدل پیشنهادی دارد.

^۱ Degree of Freedom^۲ Analysis of Variance



شکل ۴-۲- مقایسه مقادیر آزمایشگاهی لیچینگ با مقادیر پیش‌بینی شده مدل

۴-۳-۳- تحلیل نتایج طراحی آزمایش و تأثیر متغیرها بر درصد حذف آهن از بوکسیت

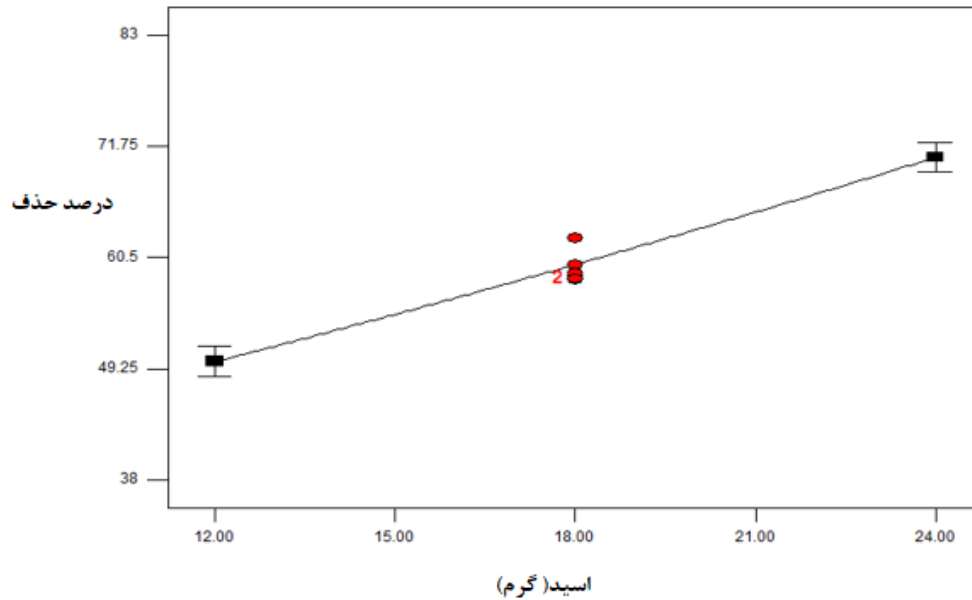
در این بخش به تحلیل نتایج و نمودارهای تأثیر پارامترهای مقدار اسید، دما و زمان پرداخته شده است.

الف- تأثیر مقدار اسید

در فرآیند لیچینگ با توجه به شکل ۴-۳، با افزایش مقدار اسید میزان حذف آهن از بوکسیت افزایش می‌یابد. دلیل این امر افزایش مقدار $C_2O_4^{2-}$ در pH قلیایی و تشکیل کمپلس بیشتر با یونهای آهن می‌باشد که مانع رسوب یونهای آهن شده و آن‌ها را در محلول نگه می‌دارد.

ب- تأثیر دما

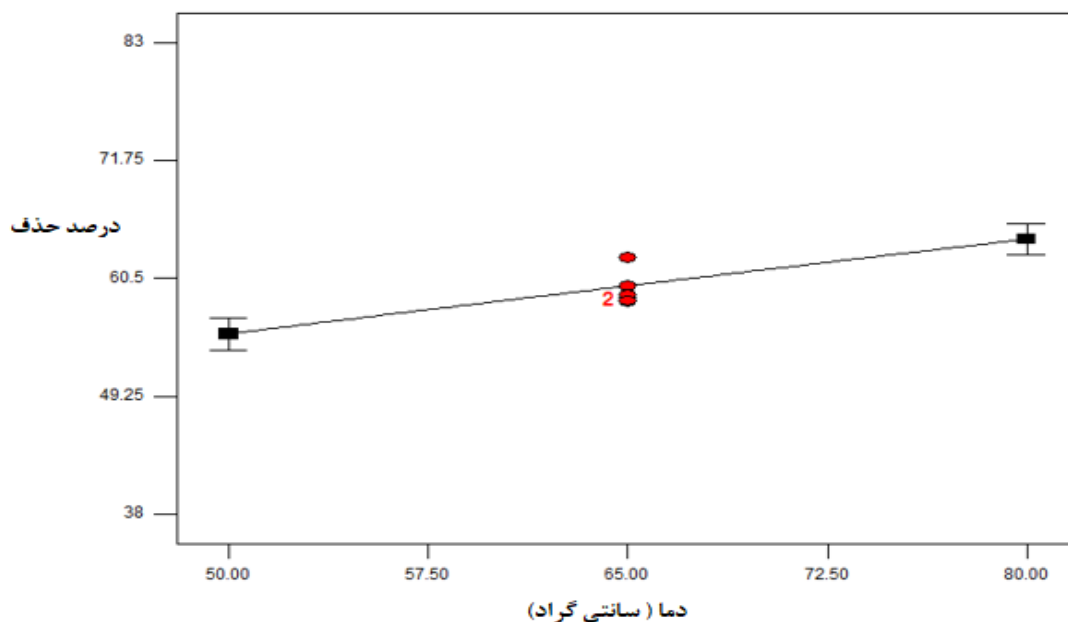
همان‌طور که در شکل ۴-۴ مشاهده می‌شود، پارامتر دما تأثیر نسبتاً بالایی در حذف آهن از بوکسیت داشته است و با افزایش دما بازیابی بالا رفته است. نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است که با افزایش دما انرژی جنبشی مولکول‌ها افزایش یافته و متعاقباً انرژی فعال‌سازی واکنش کاهش می‌یابد [43].



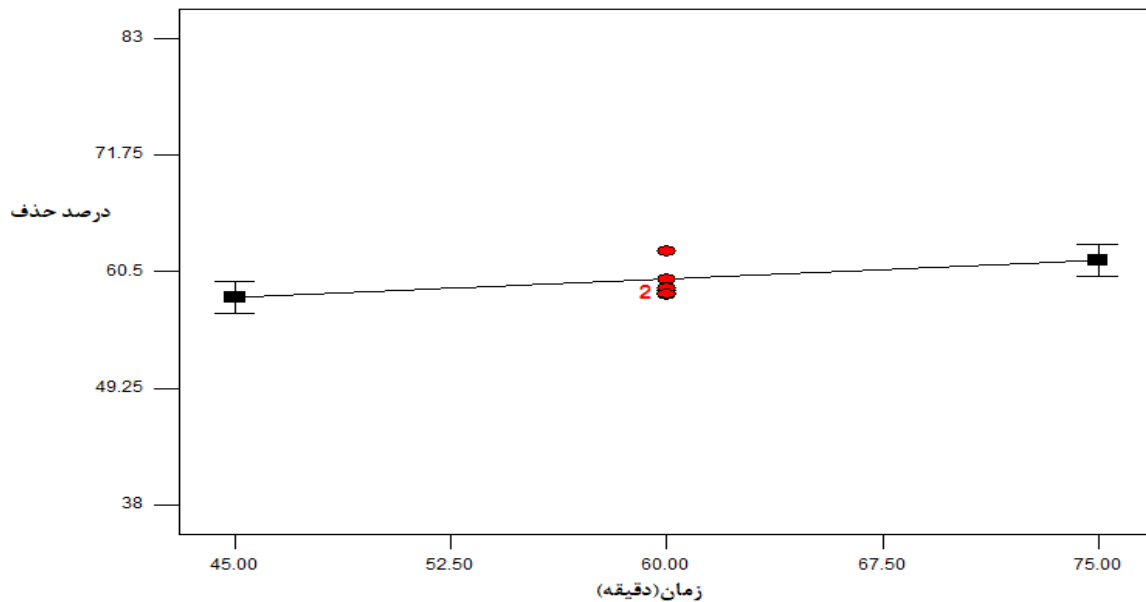
شکل ۳-۴- تأثیر مقدار اسید بر درصد حذف آهن در محلول (دما ۶۵ درجه سانتی گراد و زمان ۶۰ دقیقه)

پ) تاثیر زمان

همانطور که در شکل ۴-۵ مشاهده می شود تاثیر زمان نسبت به مقدار اسید و دما در مقدار حذف آهن کمتر است و در زمان های ۴۵ تا ۷۵ دقیقه تغییر چندانی در درصد حذف آهن مشاهده نمی شود. با توجه به نمودارهای ارائه شده پارامترهای مقدار اسید، دما و زمان به ترتیب بیشترین تاثیر در میزان حذف آهن از بوکسیت را دارند.



شکل ۴-۴- تأثیر دما بر درصد حذف آهن در محلول (مقدار اسید ۱۸ گرم و زمان ۶۰ دقیقه)



شکل ۴-۵- تأثیر زمان بر درصد حذف آهن در محلول (مقدار اسید ۲۴ گرم و دما ۸۰ درجه سانتیگراد)

۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل اثر متقابل پارامترها

الف) تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و دما

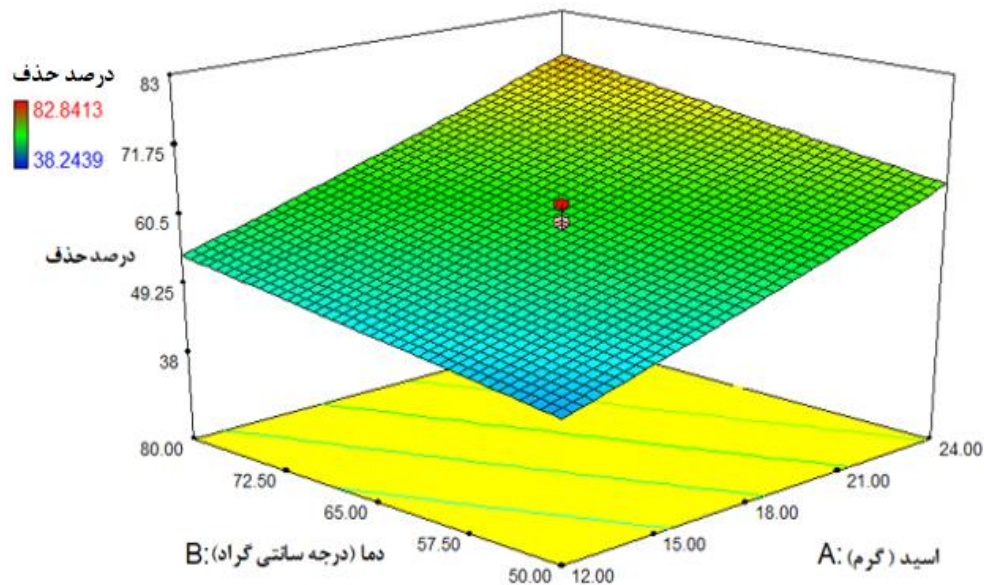
در شکل ۴-۶ تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و دما در زمان ثابت ۶۰ دقیقه بررسی شده است. طبق شکل ۴-۶ می‌توان گفت با افزایش دما و اسید مصرفی درصد بازیابی لیچینگ افزایش می‌یابد. عملکرد اسید در دماهای بیشتر، بهتر است. در تمامی دماها افزایش اسید باعث افزایش انحلال آهن شده است. در یک مقدار اسید ثابت افزایش دما باعث افزایش حلالیت آهن می‌شود. افزایش دما به دلیل افزایش سرعت واکنش موجب افزایش درصد بازیابی لیچینگ می‌شود. در تقابل بین اسید و دما تأثیر اسید بیشتر است.

ب) تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و زمان

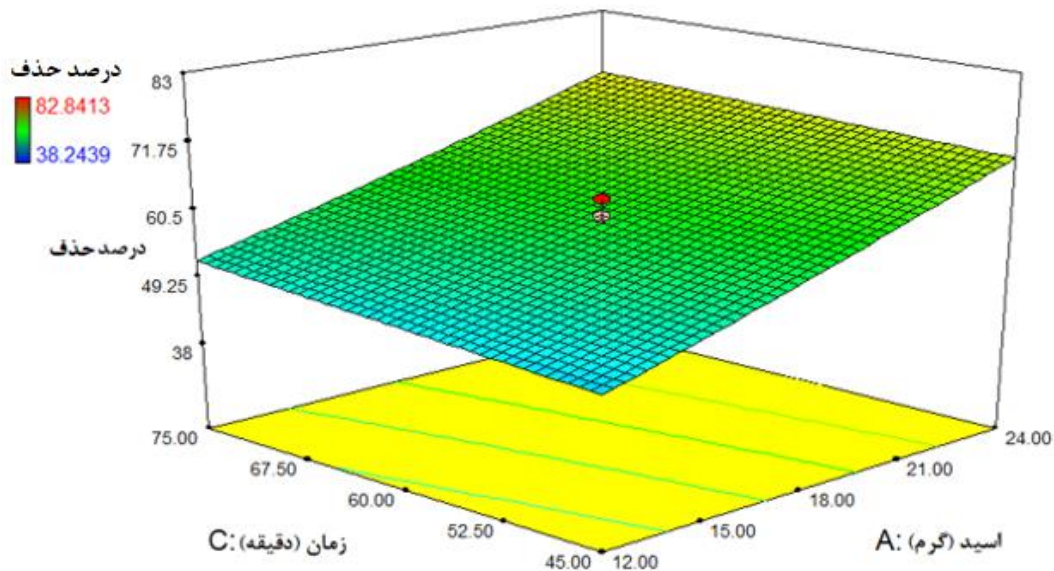
با توجه به شکل ۴-۷، تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و زمان بر درصد حذف آهن مشاهده می‌شود. با توجه به رابطه ۴-۳ و همان طور که در شکل ۴-۷ مشاهده می‌شود در تقابل بین تأثیر مقدار اسید و زمان تأثیر مقدار اسید به مراتب بالاتر از تأثیر زمان می‌باشد به طوری که با افزایش زمان و ثابت ماندن مقدار اسید تأثیر زیادی در حذف دیده نمی‌شود. افزایش بازیابی در مقادیر ثابت اسید با افزایش زمان در مقایسه با زمان های ثابت و افزایش مقدار اسید کم تر می باشد.

ج) تأثیر متقابل پارامترهای دما و زمان

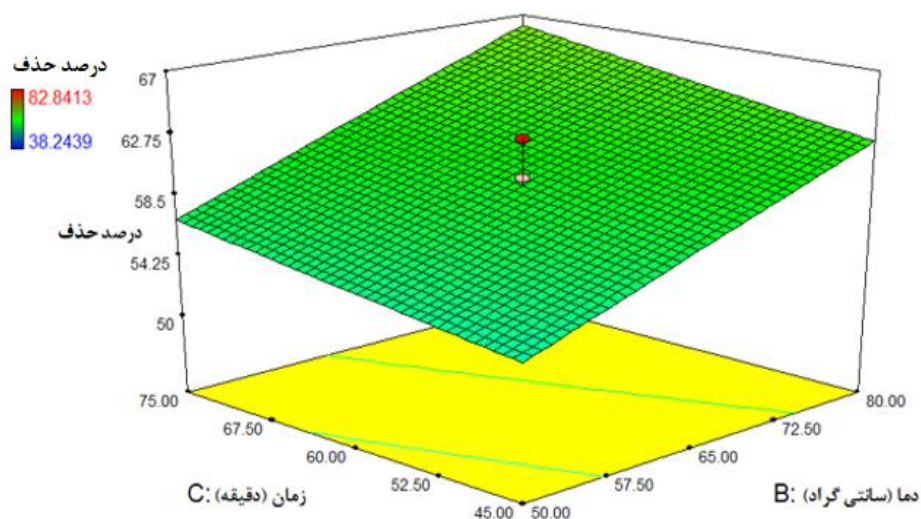
با توجه به شکل ۴-۸، شیب صفحه در محور مربوط به پارامتر دما بیشتر از محور مربوط به پارامتر زمان است و این نشانگر تاثیر بالای دما نسبت به زمان بر حذف آهن از بوکسیت می باشد، در حالت کلی در تقابل بین زمان و دما تأثیر دما قابل توجه تر است.



شکل ۴-۶- تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و دما بر درصد حذف آهن (زمان ۶۰ دقیقه)



شکل ۴-۷- تأثیر متقابل پارامترهای مقدار اسید و زمان بر درصد حذف آهن (دما ۶۵ درجه سانتی گراد)



شکل ۴-۸- تأثیر متقابل پارامترهای دما و زمان بر درصد حذف آهن (۱۸ گرم اسید)

۴-۴-۱- حذف سیلیس

با توجه به نمودار Eh-pH در شکل ۴-۹ و pH فرآیند (۸-۸/۲) احتمالاً بخشی از سیلیس آزاد شده در طی واکنش سدیم کربنات با کائولینیت میتواند به صورت H_4SiO_4 در محلول قرار گرفته و باعث کاهش عیار SiO_2 در جامد شود [44] [38]. همچنین با توجه به آنالیز XRD (شکل ۴-۱۰) و تحقیقات فن و همکارانش بخشی از سیلیس قرار گرفته در محلول می تواند به صورت SiO_2 و ایلیت^۳ بر سطح جامد رسوب کند [38].

با توجه به جدول ۴-۴ مقدار سه عنصر اصلی موجود در بوکسیت اولیه و بعد از فرآیند لیچینگ در دو حالت بیشترین و کمترین مقدار حذف سیلیس مشاهده می شود. در بیشترین مقدار 54 درصد و در کم ترین مقدار ۱۹/۵ درصد سیلیس حذف شده است.

جدول ۴-۴- مقایسه بیشترین و کمترین مقادیر حذف سیلیس

ترکیب	درصد عناصر در بوکسیت اولیه	آنالیز شیمیایی جامد با بیشترین درصد حذف سیلیس	آنالیز شیمیایی جامد با کمترین درصد حذف سیلیس
Al_2O_3	۳۷/۱۶	۴۰/۱۰	۴۶/۱۴
SiO_2	۲۴/۴۸	۱۴/۱۷	۲۳/۰۶
Fe_2O_3	۲۳/۲۱	۵/۰۲	۱۰/۴۱

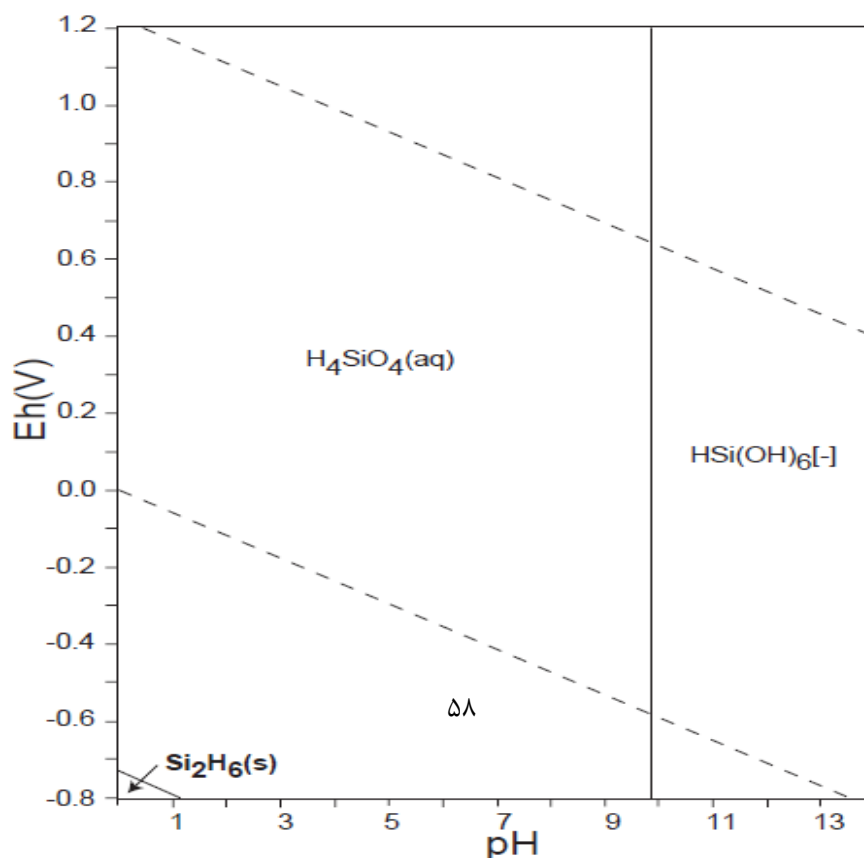
¹ Silicic acid

² FAN CW

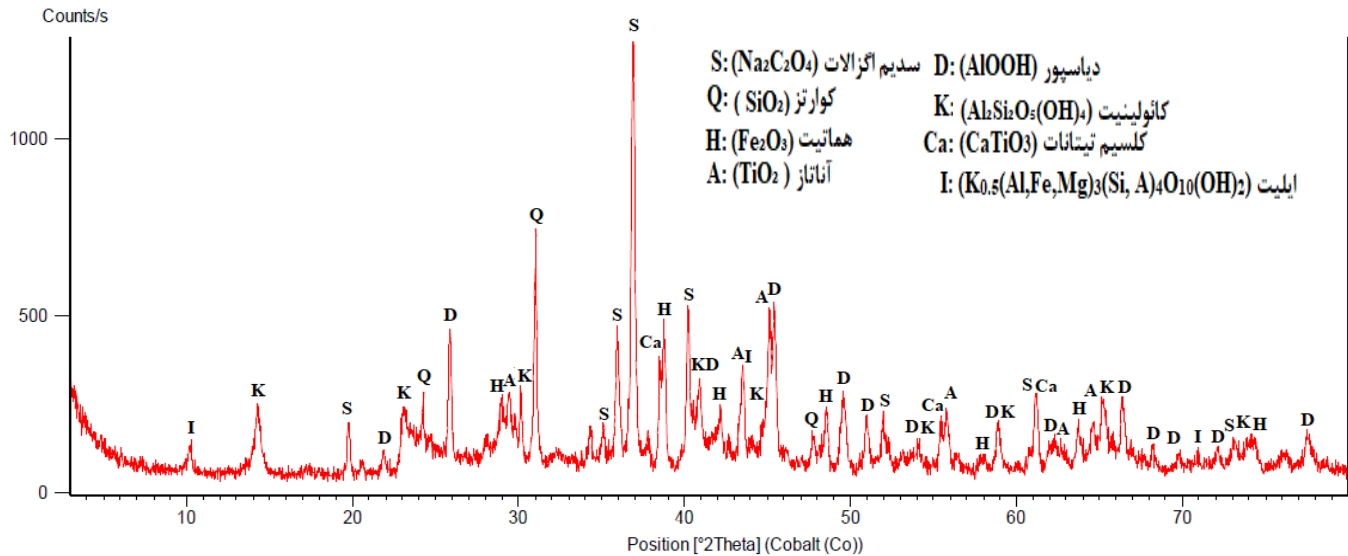
³ Illite

۴-۶- مرحله شستشو

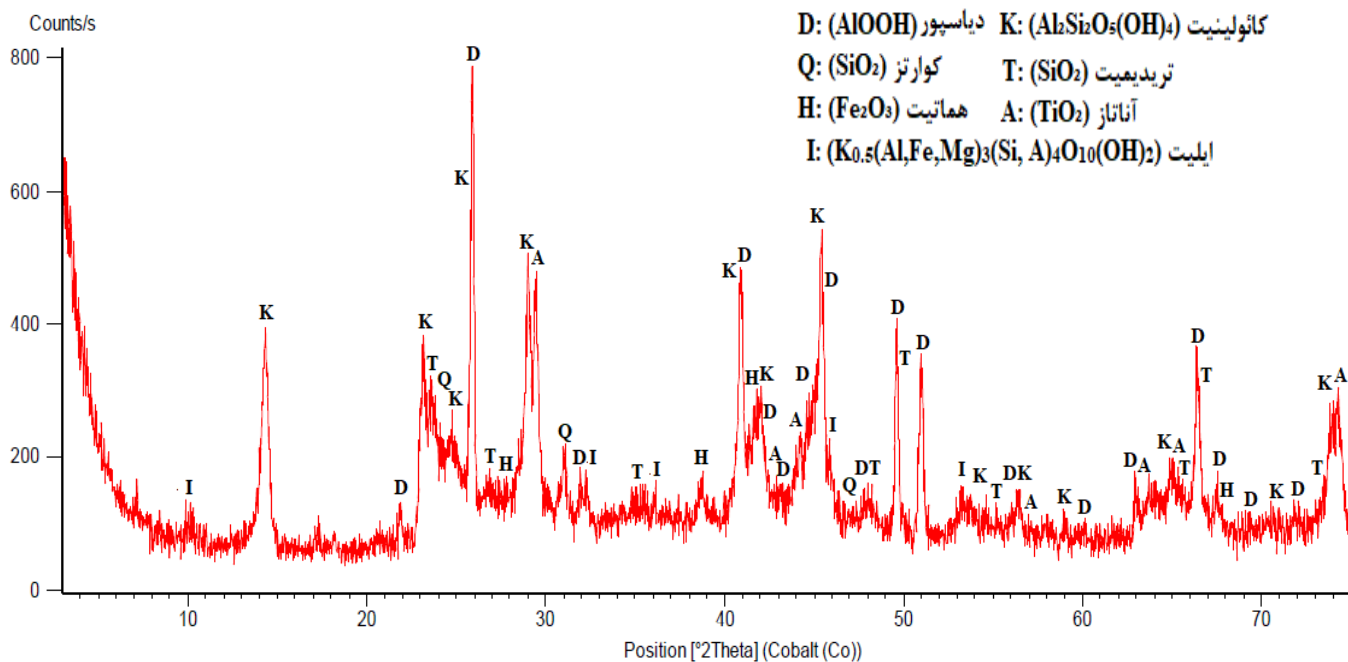
برای حذف ماده آلی که در جامد بعد از لیچینگ حضور دارد و کاهش تاثیر آن بر فرآیند های پایین دست از سدیم کلرید و هیدروژن پروکسید استفاده شد. جامد لیچ شده ابتدا توسط سدیم کلرید شسته می شود و سپس با هیدروژن پروکسید (یکی از مهم ترین مواد برای حذف مواد آلی) و بعد از آن آب (۶۰ درجه سانتی گراد) شستشو داده می شود. دلیل استفاده از سدیم کلرید قبل از شستشو با هیدروژن پروکسید جلوگیری از رسوب اغزالات کلسیم است، اغزالات کلسیم در طی واکنش هیدروژن پروکسید با ماده آلی (اغزالات) و کلسیم تولید می شود و نسبت به اغزالات سدیم سخت تر در آب حل می شود [43]. شکل های ۴-۱۰ و ۴-۱۱ نتایج طیف XRD به ترتیب برای جامد قبل و بعد از شستشو را نشان می دهند.



شکل ۴-۹- کمپلکس های SiO_2 در شرایط مختلف [44]



شکل ۴-۱۰- طیف XRD جامد لیچینگ قبل از شستشو



شکل ۴-۱۱- طیف XRD جامد لیچینگ بعد از شستشو

با توجه به آنالیزهای XRD برای جامد قبل و بعد از شستشو، به طور کامل مشخص است که شستشو با هیدروژن پروکسید و آب باعث حذف مقدار قابل توجهی از مواد آلی (اکزالات سدیم) شده و مقدار سایر کانی ها افزایش یافته است.

۷-۴- بررسی حالت بهینه

نتایج حاصل از آنالیز مدل در عنوان‌های قبلی مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. در همین راستا توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش حالت بهینه درصد حذف آهن در لیچینگ قلیایی با شروط جدول ۴-۵ به دست آمد.

جدول ۴-۵- شرایط بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی و پاسخ

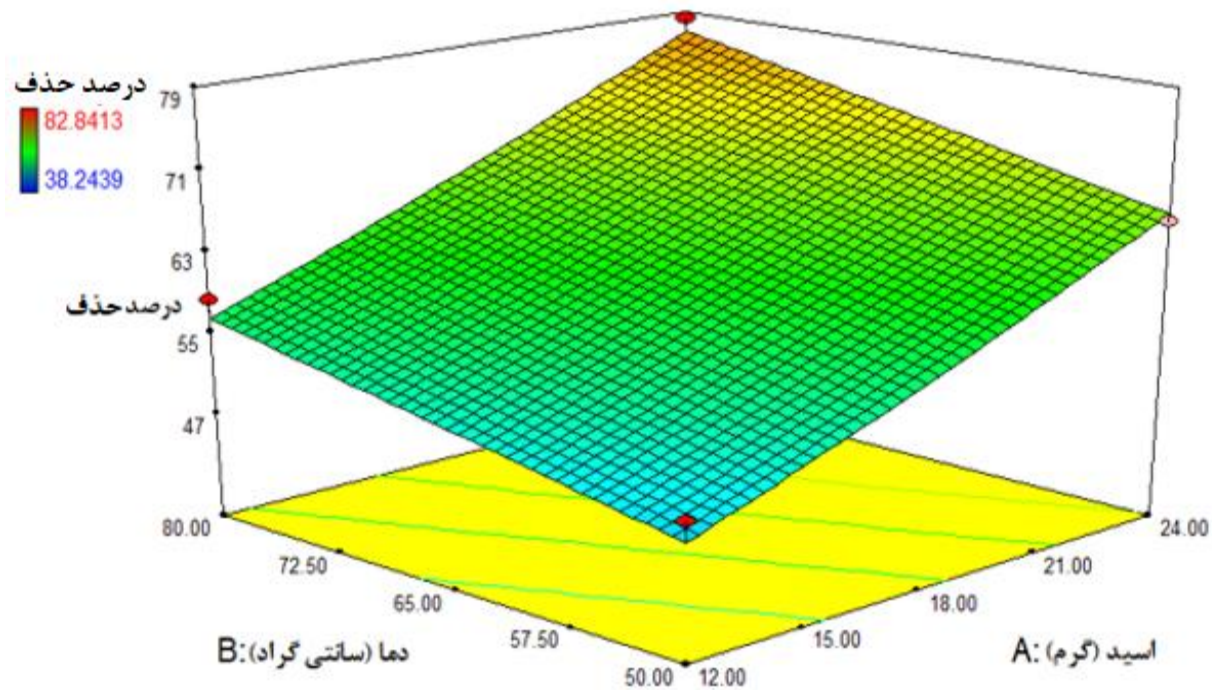
پارامتر	هدف	بالا ترین مقدار	پایین ترین مقدار	اهمیت
اسید (گرم)	داخل بازه	۲۴	۱۲	۳
دما (سانتی گراد)	داخل بازه	۸۰	۵۰	۳
زمان (دقیقه)	کمینه	۷۵	۴۵	۳
لیچینگ قلیایی (%)	بیشینه	۸۲/۸۴	۳۸/۲۴	۳

پس از عمل بهینه سازی توسط نرم افزار نتایج جدول ۴-۶ و شکل ۴-۱۲ حاصل شد که در آن ۴ حالت بهینه ابتدایی گزارش شده است. در بهترین شرایط نرم‌افزار مقدار حذف آهن در لیچینگ قلیایی با ۷۶/۸۷ درصد را در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد، و زمان ۷۵ دقیقه پیش‌بینی کرد.

جدول ۴-۶- شرایط عملیاتی بهینه پاسخ‌های لیچینگ قلیایی

ردیف	اسید (گرم)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازیابی (درصد)
۱	۲۴	۸۰	۷۵	۷۶/۸۷
۲	۲۴	۸۰	۷۴/۴۳	۷۶/۸۳
۳	۲۳/۹۴	۸۰	۷۵	۷۶/۷۷
۴	۲۴	۸۰	۷۳/۱۸	۷۶/۷۰

تست لیچینگ قلیایی بر اساس حالت بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار انجام و نتایج آن در جدول ۴-۷ گزارش شد. مشاهده شد با شرایط دمای واکنش ۸۰ درجه سانتی گراد، مقدار اسید ۲۴ گرم (۰/۲۶ مول) و زمان ۷۵ دقیقه، مدل پیش‌بینی شده با دقت ۹۴/۲۲ درصد به دست آمد که این پیش‌بینی در محدوده قابل قبول نرم‌افزار نیز قرار دارد.



شکل ۴-۱۲ شرایط عملیاتی بهینه پاسخ‌های لیچینگ قلیایی (زمان ۷۵ دقیقه)

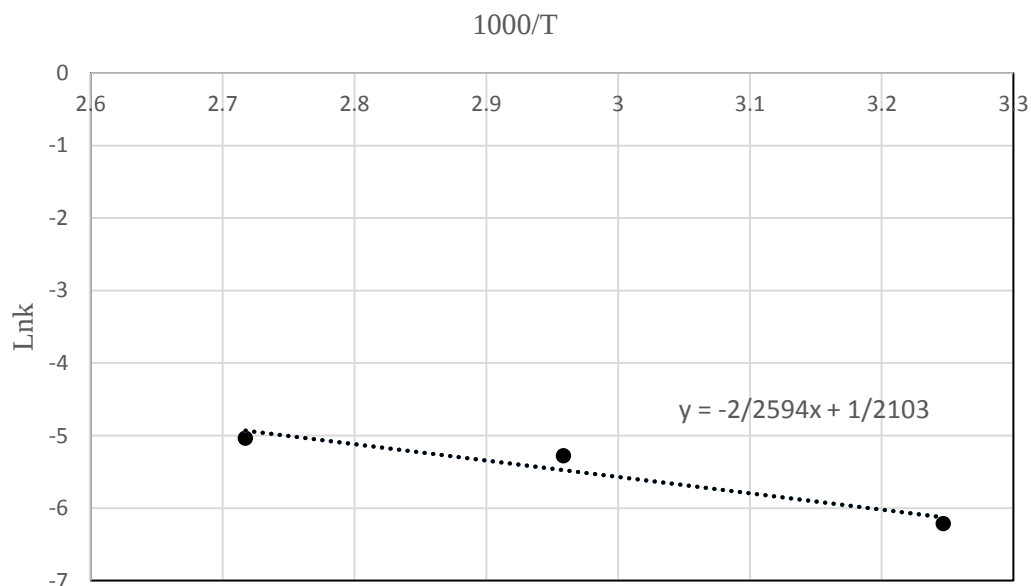
جدول ۴-۷- مقایسه مدل پیشنهادی پیش‌بینی شده نرم افزار با نتیجه آزمایشگاهی لیچینگ قلیایی

ردیف	حالت	بازیابی لیچینگ قلیایی
۱	پیشنهادی	۷۶/۸۷
۲	آزمایشگاهی	۸۱/۵۵
-	دقت پیش بینی	۹۴/۲۶

۴-۹- مطالعه توزیع دانه بندی مناسب برای حذف آهن از بوکسیت کم عیار تحت شرایط بهینه پیشنهادی طراحی آزمایش ها

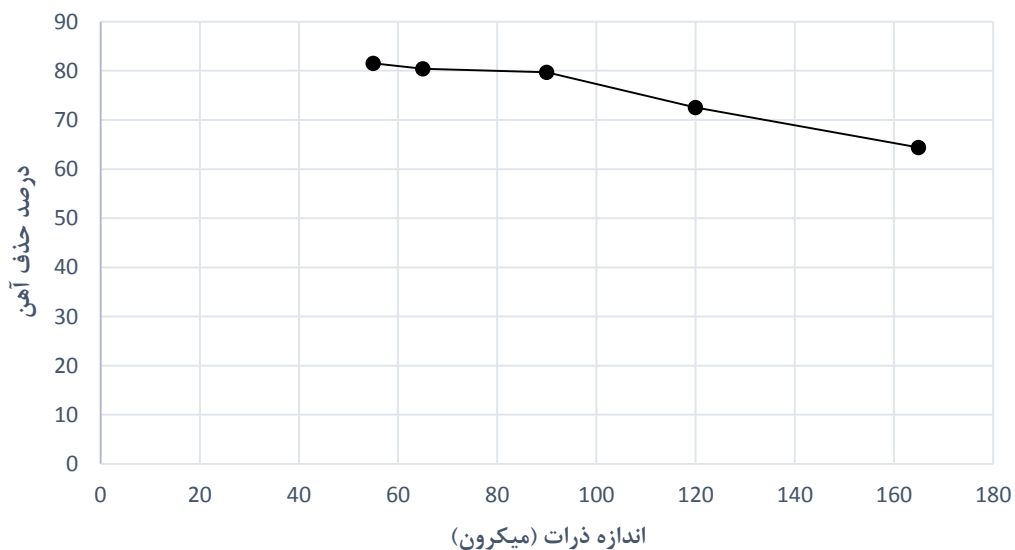
در این بخش آزمایش لیچینگ در دانه بندی های مختلف انجام شد، سپس با توجه به درصد حذف آهن در دانه بندی های مختلف زمان بهینه برای آسیا کنی به دست آمد.

شکل ۴-۲۲ حذف آهن از بوکسیت را در دانه بندی های مختلف نشان می دهد.



شکل ۴-۱۸ - Lnk بر حسب $1000/T$

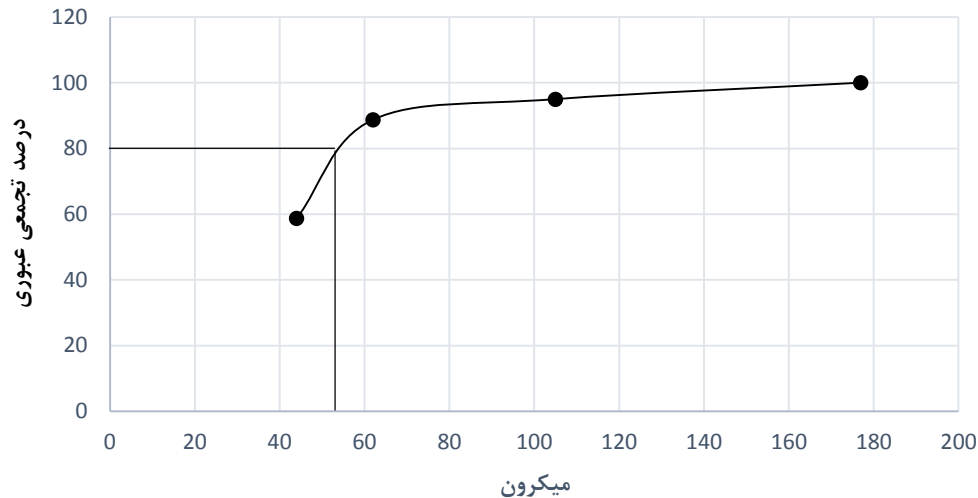
با توجه به شکل ۴-۱۹ حذف آهن با افزایش اندازه ذرات کاهش می یابد زیرا با افزایش اندازه ذرات از درجه آزادی کانی های آهن دار فاصله گرفته می شود و در ضمن با افزایش اندازه ذرات انرژی فعال سازی برای انجام واکنش افزایش می یابد [42].



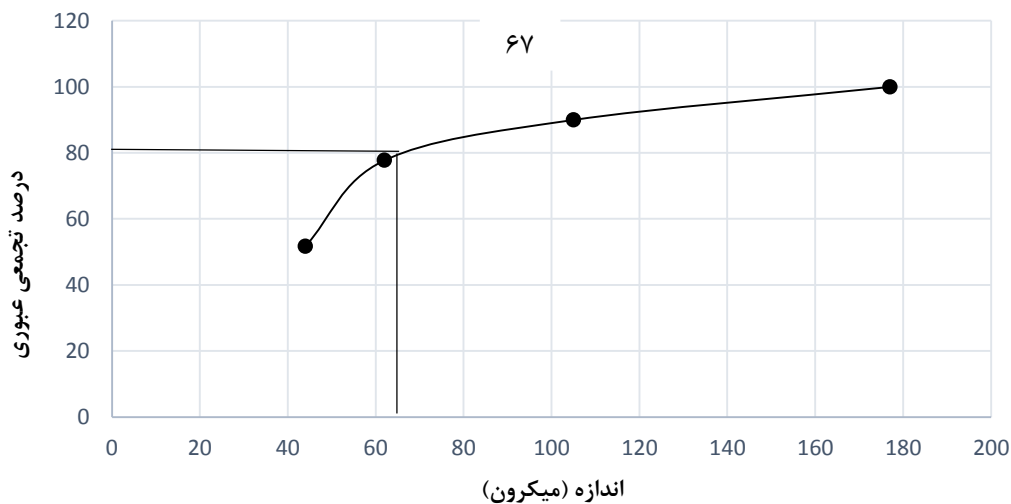
شکل ۴-۱۹ - درصد حذف آهن در دانه بندی های مختلف

همانطور که از شکل ۴-۱۹ مشخص است در اندازه ۹۰ میکرون با وجود این که میزان حذف آهن ۲ درصد کاهش داشته است ولی با توجه به کاهش زمان آسیا در اندازه ۹۰ میکرون از هزینه ها کاسته می شود بنابراین این محدوده دانه بندی برای لیچینگ انتخاب و آسیا برای این دانه بندی بهینه شد.

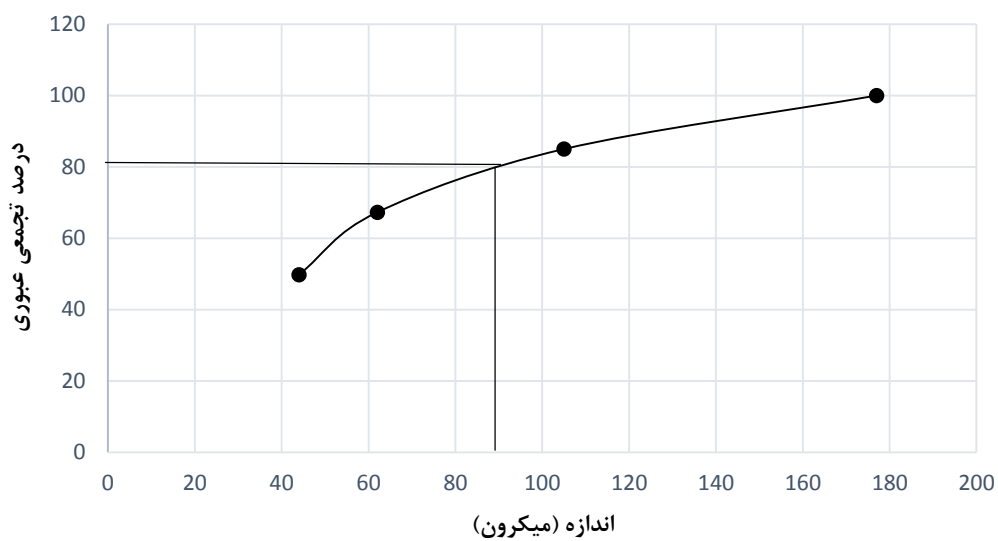
با توجه به شرایط گفته شده برای بهینه سازی آسیا در دانه بندی مورد نظر، نمونه معرف (بوکسیت) در زمان های مختلف آسیا شده و d_{80} ذرات به دست آمد (شکل ۴-۲۰ تا ۴-۲۴).



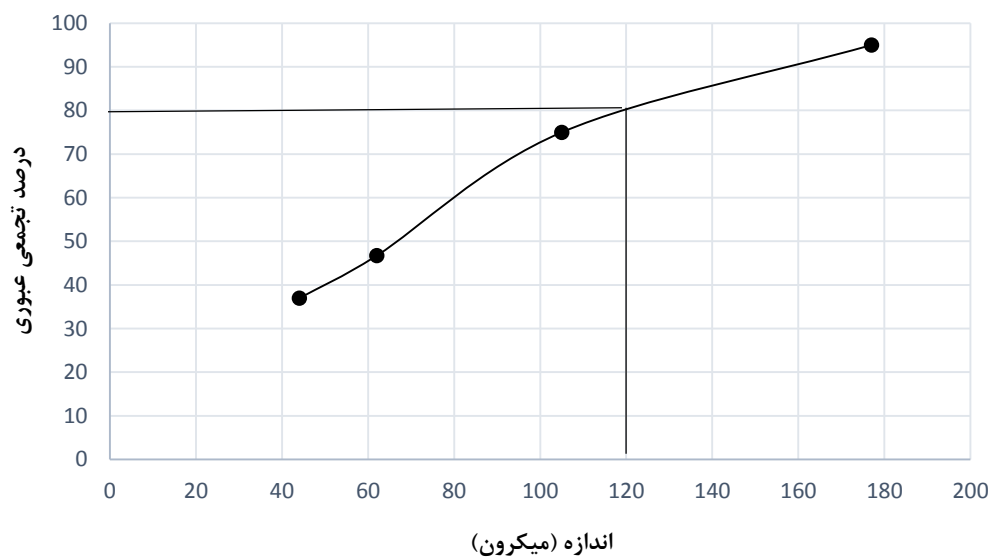
شکل ۴-۲۰- دانه بندی بار اولیه بعد از ۶۵ دقیقه آسیا (۵۵ میکرون)



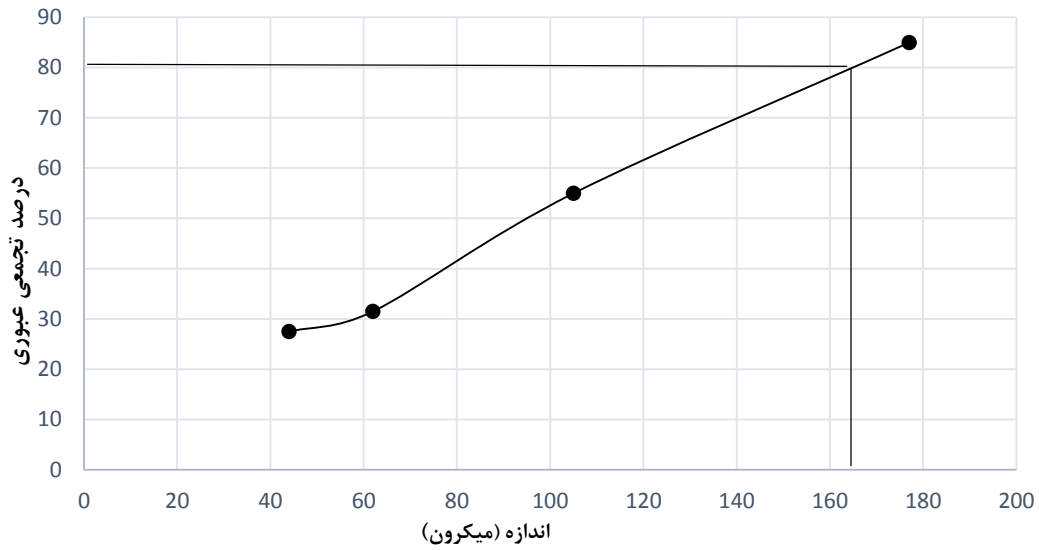
شکل ۴-۲۱- دانه بندی بار اولیه بعد از ۴۵ دقیقه آسیا (۶۵ میکرون)



شکل ۴-۲۲- دانه بندی بار اولیه بعد از ۳۰ دقیقه آسیا (۹۰ میکرون)

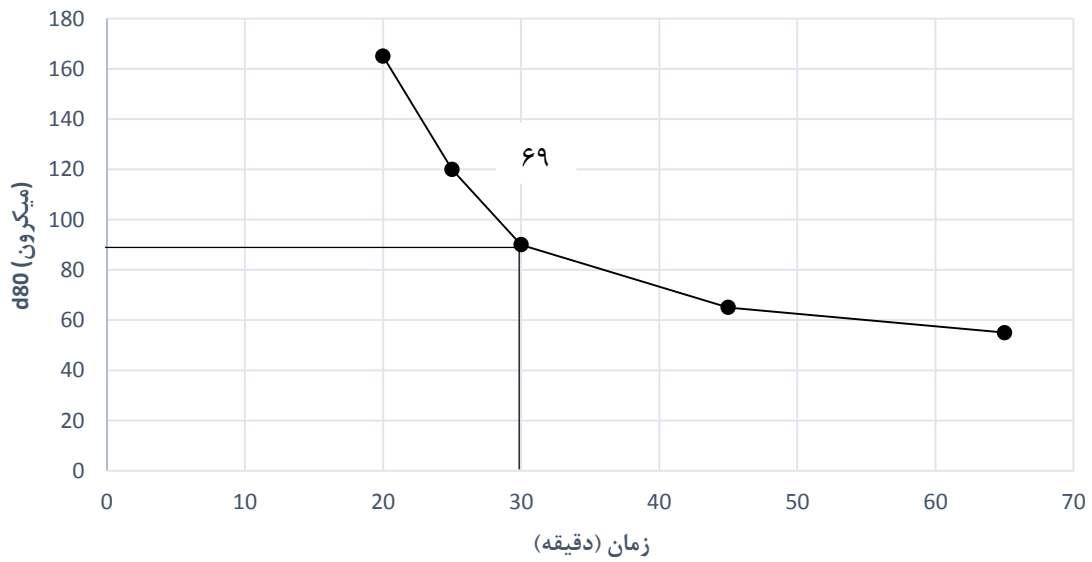


شکل ۴-۲۳- دانه بندی بار اولیه بعد از ۲۵ دقیقه آسیا (۱۲۰ میکرون)



شکل ۴-۲۴- دانه بندی بار اولیه بعد از ۲۰ دقیقه آسیا (۱۶۵ میکرون)

در شکل ۴-۲۸ دانه بندی ذرات براساس d_{80} در زمان های مختلف آسیا ارائه شده است.



شکل ۴-۲۵- d_{80} ذرات در زمان های مختلف آسیا

با توجه به شکل های ۴-۲۲ و ۴-۲۵ بعد از ۳۰ دقیقه آسیا اندازه ذرات به ۹۰ میکرون رسید.

۵

فصل پنجم:

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتایج

۵-۱-۱- نتایج خواص سنجی بوکسیت

- ۱- بیشتر کانی های آهن دار در بوکسیت کم عیار جاجرم از نوع هماتیت و گوتیت می باشند.
- ۲- بیشتر سیلیس فعال در فاز کائولینیت قرار دارد.
- ۳- بوکسیت از نوع دیاسپوری است.

۵-۱-۲- نتایج مطالعات روی انحلال آهن

- ۱- مهم ترین پارامتر موثر برای انحلال آهن در شرایط قلیایی توسط اسید اگزالیک، مقدار اسید و سپس دما می باشد.
- ۲- مقدار بهینه اسید اگزالیک ۰/۲۶ مول به دست آمد.
- ۳- دمای بهینه ۸۰ درجه سانتی گراد تعیین گردید.
- ۴- مدت زمان ۷۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه فرآیند لیچینگ تشخیص داده شد.
- ۵- خردایش تا ۹۰ d80 میکرون مناسب ترین دانه بندی برای ذرات انتخاب شد.
- ۶- بالاترین درصد برای انحلال آهن زمانی صورت گرفت که اندازه ذرات ۵۵ میکرون بود ولی با توجه به عدم تفاوت زیاد بین میزان حذف در ۹۰ و ۵۵ میکرون، ۹۰ میکرون انتخاب شد.
- ۷- در شرایط بهینه عیار اکسید آهن از ۲۳/۲۱ درصد به ۵/۵ درصد کاهش یافت.
- ۸- بیشترین مقدار حذف آهن ۸۲/۸۴ درصد و کمترین مقدار ۳۸/۲۴ درصد است.
- ۹- بازیابی آهن در شرایط بهینه پیشنهادی نرم افزار ۷۶/۸۷ درصد و در شرایط آزمایشگاهی ۸۱/۵۵ درصد است که با دقت ۹۴/۲۶ درصد قابل قبول است.

۵-۱-۳- نتایج تجزیه کائولینیت و حذف سیلیس

- ۱- در طی تجزیه کائولینیت توسط سدیم کربنات کانی های کوارتز، تریدیمیت و ایلیت تشکیل شده و رسوب می کنند.
- ۲- کاهش SiO_2 احتمال میرود به دلیل تشکیل H_4SiO_4 در pH عملیاتی (۲-۸/۸) باشد که به صورت محلول در آمده و از جامد خارج شده است.
- ۳- بیشترین مقدار حذف سیلیس ۵۴ درصد و کمترین مقدار ۱۹/۵ درصد است.
- ۴- طبق نتایج XRF مقدار SiO_2 در شرایط بهینه لیچینگ از ۲۴/۴۸ به ۱۵ درصد کاهش یافته است.
- ۵- در طی تجزیه کائولینیت یون های Al^{3+} با توجه به شرایط pH محیط می توانند به صورت هیدروکسید آلومینیوم در جامد رسوب کنند.

۶- حضور یون های اگزالات مقدار رسوب هیدروکسید آلومینیوم را میتواند تحت تاثیر قرار داده و باعث شوند یون های آلومینیوم به صورت کمپلکس در داخل محلول قرار گیرند.

۵-۱-۴- نتایج مطالعات بر روی انحلال آلومینیوم

۱- اسید اگزالیك قدرت انتخابیت بالایی برای حذف کانی های آهن دار (هماتیت و گوتیت) دارد و تأثیر خیلی کمی بر روی دیاسپور دارد.

۲- بیشترین و کم ترین عیار Al_2O_3 در جامد بعد لیچینگ به ترتیب ۴۶/۱۴ درصد و ۴۰/۱۰ درصد است.

۵-۱-۵- نتایج مرحله شستشو

شستشو با هیدروژن پروکسید و سپس با آب ۶۰ درجه سانتی گراد نتایج قابل قبولی را برای حذف مواد آلی (اگزالات سدیم) بر جای گذاشت.

۵-۱-۶- نتایج سینتیک واکنش (لیچینگ آهن)

۱- سینتیک واکنش از مرتبه اول پیروی می کند.

۲- فرآیند بیشتر توسط واکنش شیمیایی کنترل می شود.

۳- انرژی فعال سازی واکنش ۱۸/۷۸ KJ/mol به دست آمد.

۵-۲- نوآوری تحقیق

در این تحقیق حذف همزمان آهن و سیلیس در pH قلیایی بدون استفاده از فرآیندهای تشویه، تکلیس، جدا کننده مغناطیسی، لیچینگ اسیدی، فلوتاسیون و فلوکولاسیون (جهت حذف سیلیس) صورت گرفت.

منابع و مراجع

- م. معظمی گودرزی، بررسی و مطالعات مقدماتی فرآوری بوکسیت بلبویه کرمان، پایان نامه ارشد، دانشکده [۱] مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۵.
- ح. ملائی و ر. شریفیان عطار، "مطالعه بافت و فازهای مختلف کانیهای تشکیل دهنده بوکسیت کانسار [۲] جاجرم خراسان شمالی، شمال شرق ایران،" *مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران*، ۳۳۹-۳۶pp، ۱۳۸۵.
- ۱۳۸۸، سعید ویسکرمی، ذخایر و شرایط تشکیل بوکسیت، <http://saeedveis.blogfa.com/> [۳]
- ۱۳۹۷، ۲۳ تیر، بوکسیت، دانشنامه آلومینیوم، <https://www.eirak.ir/> [۴]
- ۱۳۹۴، امیریان، کاربردهای عمومی آلومینیوم، صنایع آلومینیوم، <http://moeinamirian0111.blogfa.com/> [۵]
- فاطمه طهرانچی، "بررسی جامع صنعت آلومینیوم در ایران و جهان" واحد خدمات سرمایه گذاری کارگزاری، [۶] تامین سرمایه نوین، ۱۳۹۴.
- [۷] L. B. Sukla, . A. Pattanaik and D. Pradhan, "Advances in Beneficiation of Low-Grade Bauxite," in *Light Metals*, Springer, 2019, pp 3-10.
- [۸] Z. Ai-chun , . L. Yan, Z. Ting-an و L. Guo-zhi , "Thermodynamics study on leaching process of gibbsitic bauxite by hydrochloric acid," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23 جلد , pp ۲۶۶-۲۷۰, ۲۰۱۳.
- ا. مهدیلو، ع. ربیعه، م. منتجم، م. ر. خالصی و غ. قربان کریمی، "بررسی عملکرد کارخانه های فرآوری مواد [۹] معدنی فلزی استان خراسان،" سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۸۲.
- ح. یوزباشی زاده، "تولید آلومینیوم،" دانشگاه صنعتی شریف، گزارش، دانشکده مهندسی و علم مواد، ۱۳۸۲. [۱۰]
- م. معظمی گودرزی، ب. رضایی و ا. امینی، "مطالعات آهن زدایی بوکسیت دیاسپوری کم عیار با استفاده از [۱۱] روش گرما شیمیایی،" در *دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی، تهران، ۱۳۸۵.*

- [۱۲] Z. Li, . Y. Cao, Y. Jiang , G. Han , G. Fan and L. Chang , "Removal of Potassium and Iron in Low Grade Bauxite by a Calcination-Acid Leaching Process," *minerals*, vol. 8, p. 125, 2018.
- [۱۳] R.bhimarao, L. besra, B.r.reddy , G. n. banerjee, "The effect of pretreatment on magnetic separation" *Magnetic and Electrical Separation*, ۸ جلد pp۱۱۵-۱۲۳, ۱۹۹۷
- [۱۴] Z. Gen Liu, M. Sheng Chu, Z. Wang, W. Zhao and J. Tang, "Study on Metallized Reduction and Magnetic Separation of Iron from Fine Particles of High Iron Bauxite Ore," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 36, no. 1, pp 79-88, 2017.
- [۱۵] G. Li, . J. Luo , T. Jiang , Z. Li and Z. Peng , "Digestion of Alumina from Non-Magnetic Material Obtained from Magnetic Separation of Reduced Iron-Rich Diasporic Bauxite with Sodium Salts," *Metals*, vol. 6, no. 11. 2016.
- [۱۶] Y. Zhang , Q. Gao , . J. Zhao, M. Li and Y. Qi, "Semi-Smelting Reduction and Magnetic Separation for the Recovery of Iron and Alumina Slag from Iron Rich Bauxite," *Minerals*, vol. 9, p 223, 2019.
- [۱۷] N. Papassiopi, . K. Vaxevanidou and . I. Paspaliaris, "Effectiveness of iron reducing bacteria for the removal of iron from bauxite ores," *Minerals Engineering*, vol. 23, pp 25-31, 2010.
- [۱۸] K. A. Natarajan, "Biomineralization and biobeneficiation of bauxite," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol.69, pp 15-21, 2016.
- [۱۹] م. رضایی راد، پ. کلیدری و م. محمودیان، "تحلیل کانی شناسی تأثیر سنگ شکنی کنترلی بر پریعیارسازی بوکسیت کم عیار مجتمع آلومینای جاجرم،" در چهارمین کنفرانس مهندسی معدن/ایران، تهران، ۱۳۹۱.
- [۲۰] H. Chuanbing and W. Yuhua, "Removal of aluminosilicates from diasporic-bauxite by selective flocculation," *Separation and Purification Technology*, vol.59, no.3 p 299–303, 2007.
- [۲۱] P. McCormick, T. Picaro and P. I. Smith, "Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime," *Minerals Engineering*, vol. 15, no. 4, pp 211-214, 2001.
- [۲۲] X. Li, S. Gu, Z. Yin, G. Wu and Y. Zhai, "Regulating the digestion of high silica bauxite with calcium ferrite addition," *Hydrometallurgy*, pp 313-316, 2010.
- [۲۳] H. Gen, Z. Changchun and L. Jiongtian, "Effects of different factors during the de-silication of diasporic by direct flotation," *International Journal of Mining Science and Technology*, vol. 22, no. 3, pp 341-344, 2012.

- [۲۴] G. Han, H. Wu, W. Wang and Y. Huang, "Experimental Investigation on Desiliconization of Low-Grade Bauxite by Flotation Process," in *TMS Annual Meeting & Exhibition*, 2018
- [۲۵] F. Lyu, J. Gao, N. Sun, R. Liu, X. Sun, X. Cao and L. Wang, "Utilisation of propyl gallate as a novel selective collector for diasporite flotation," *Minerals Engineering*, vol. 131, pp 66-72, 2019.
- [۲۶] Y. Xin-yang, W. Hao-lin, B. FENG and Z. Hong, "Flotation of low-grade bauxite using organosilicon cationic collector and starch depressant," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, no. 4, pp. 1112-1117, 2016.
- [۲۷] Y. Zhonglin, W. Guobao, Z. Liqiang and L. Xiaotao, "Progress in Research and Development of Alumina Production," in *Proceedings of 35th International ICSOBA Conference*, Hamburg, Germany, 2017.
- [۲۸] ب. رضایی, "تعیین درجه آزادی, "تکنولوژی خردایش, تهران, جهاددانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر, صفحه ۱۵۳, ۱۳۹۵.
- [۲۹] L. sung oh, *dissolution of iron oxides by oxalic acid*, a thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, university of new south wales, 2005
- [۳۰] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim and M. J. Kim, "Dissolution of iron oxide using oxalic acid," *Hydrometallurgy*, vol. 87, no. 3-4, pp 91-99, 2007.
- [۳۱] A. Khataee, M. Fathinia, S. Aber and M. Zarei, "Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO₂ nanoparticles by central composite design: intermediates identification," *Journal of hazardous materials*, vol. 181, no 1-3, pp 886-897. 2010.
- [۳۲] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar and L. A. Escaleira, "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry," vol. 76. pp 965-977. 2008.
- [۳۳] M. h. golpayegani and A. a. abdollahzadeh, "Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 27. no. 12, pp 2704-2714. 2017.
- [۳۴] M. Lampinen, A. Laari and I. Turunen, "Kinetic model for direct leaching of zinc sulfide concentrates at high slurry and solute concentration," *Hydrometallurgy*, vol. 153. pp 160-169. 2015.

- ا. محمودیان، ع. احمدی و ث. عابدینی، "بررسی سینتیک انحلال آهن از لجن کنور تور ذوب آهن اصفهان"، [۳۵] در همایش ملی محیط زیست و صنعت سبز، اصفهان، ۱۳۹۳.
- م. رحیمیان و ا. کشاورز علمداری، "بررسی سینتیک انحلال کانسنگ استینیت (Sb_2S_3) در محیط قلیایی $NaOH$ و Na_2S ، همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران.
- م. معظمی گودرزی، ب. رضایی و ا. کشاورز علمداری، "مطالعات سیلیس زدایی کانسنگ بوکسیت دیاسپوری [۳۷] با استفاده از روش ترموشیمیایی".
- [۳۸] C. Fan, R. Markuszewski and . T. Wheelock, "Behavior of quartz, kaolinite, and pyrite during alkaline leaching of coal" Conference Proceedings, vol.301, pp.462-472,1986.
- [۳۹] S. A. Carroll-Webb and . J. V. Walther, "A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52. no.11. pp. 2609-2623. 1988.
- [۴۰] F. J. Huertas, L. Chou and R. Wollast, "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study," *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 63,pp 3261-3275, 1999.
- [۴۱] C. m. k wefers, "Oxides and Hydroxides of Aluminum," Alcoa Laboratories, 1987
- [۴۲] ر. خرمالی " حذف آهن از سنگ معدن بوکسیت جاجرم با استفاده از روش لیچینگ /اسیدی به منظور غنی سازی بوکسیت." پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، زمستان ۱۳۸۶.
- [۴۳] V. chandrika ,G. gautam and G. kunal, "Dissolution of Iron Oxides," *Clay Research*, vol. 25,no.۱,pp1-19, 2006.
- [۴۴] N. Takeno, "Atlas of Eh-pH diagrams," *Geological survey of Japan open file report*, vol. 419, 2005.
- [۴۵] S.Salehi ,M. Noaparast, S. Shafaei, A. Amini and . A. Heidarnia, "Iron leaching from bauxite ore in hydrochloric acid using response surface methodology," *Journal of Mining and Environment*, vol. 6, no.1, pp. 103-108, 2015.