

استحصال وانادیم از کاتالیست‌های مصرفی و سنگ معدن حاوی وانادیم، به‌عنوان مواد خام وانادیم‌دار قابل دسترس در ایران

رسام بدیعی*⁺، سید خطیب الاسلام صدرنژاد

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، کد پستی ۱۳۹۴۷-۵۳۷۷۸

عباس جان زاده، آرزیتا کتابچی

تهران، مؤسسه تحقیقات صنعتی شیمی ناک، صندوق پستی ۷۱۷-۱۵۱۱۵

چکیده: در این تحقیق دو میحث بازیابی وانادیم پنتاکسید از کاتالیست‌های مصرفی و استحصال وانادیم از سنگ معدن مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بازیابی اکسید وانادیم از کاتالیست‌های مستعمل از روش ترکیبی شامل فرایندهای پیرو و هیدرومتالورژی استفاده شده است به طوری که پس از تشویه قلیایی پوشش کاتالیست محتوی وانادیم به وسیله نمک سدیم کربنات و حل سازی فرآورده‌ی تشویه در آب، ناخالصی‌های همراه به کمک تنظیم چند مرحله‌ای pH، به مقدار قابل ملاحظه‌ای جداسازی شده و پس از رسوب دهی کیک قرمز از محلول وانادات خالص و حل سازی مجدد در محلول سدیم کربنات، وانادیم پنتاکسید موجود در محلول با درجه خلوص بیش از ۹۵ درصد از طریق تکلیس رسوب آمونیم متوانادات حاصل از افزودن آمونیم کلرید به محلول قلیایی سودا اش به دست آمد. عوامل موثر بر فرایند، مثل مقدار نمک، اندازه‌ی ذره‌ها، نسبت جامد به مایع، دما و زمان در مراحل متفاوت بررسی و نتیجه‌ها ارایه شده است. در استحصال فلز وانادیم از کانسار، سنگ معدن محتوی وانادیم پس از خردایش تحت عملیات تغلیظ و پر عیار سازی قرار می‌گیرد. ادامه عملیات، مشابه به دست آمدن وانادیم پنتاکسید از کاتالیست مصرف شده است. در تولید فلز وانادیم، کیک سیاه حاصل از ذوب و ورقه شدن کیک قرمز به عنوان ماده اولیه وانادیم دار مورد استفاده قرار گرفت که در اثر انجام واکنش احیای وانادیم اکسید موجود در کیک سیاه با کلسیم در یک محفظه آب بندی شده، تکه فلز تیره پس از شستشو با کلریدریک اسید رقیق از گانگ جدا شد و فلز وانادیم به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: وانادیم، کاتالیست، تشویه نمکی، استخراج، بازیافت.

KEY WORDS: Vanadium, Vanadium pent oxide, Spent catalyst, Salt roasting, Recycling.

مقدمه

وانادیم برای تولید انواع فولادهای کربنی و زنگ نزن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. مهم‌ترین ترکیب وانادیم، ترکیب نارنجی رنگ وانادیم پنتاکسید (V_2O_5) است که در فرم تجاری به صورت ورقه‌های گداخته شده^(۱) یا پودر موجود است. این اکسید، رفتاری

مطالعه در خصوص فلز وانادیم و ترکیب‌های آن در ایران، به سبب وجود منابع بازیافتی و زمینه‌های متعدد به کارگیری، از جذابیت و اهمیت فراوان برخوردار است. امروزه بیش از ۸۵ درصد از تولید جهانی وانادیم به‌عنوان یک عامل آلیاژ ساز در ساخت فرو

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: Badieir@alum.sharif.ir

(۱) Fused flake

جدول ۱- نتیجه تجزیه عنصری پوشش کاتالیست (با استفاده از روش XRF).

Z	wt.%	StdErr	Z	wt.%	StdErr	Z	wt.%	StdErr
۱۱ Na _۲ O	۰/۴۲	۰/۰۵	۱۷ Cl	۰/۰۸۴	۰/۰۰۷	۲۶ Fe _۲ O _۳	۲/۹	۰/۰۸
۱۲ MgO	۰/۲۷	۰/۰۲	۱۹ K _۲ O	۰/۰۹۳	۰/۰۰۷	۲۹ CuO	۱/۲	۰/۰۵
۱۳ Al _۲ O _۳	۰/۴۶	۰/۰۳	۲۰ CaO	۰/۷۷	۰/۰۴	۳۰ ZnO	۰/۵۱	۰/۰۳
۱۴ SiO _۲	۳/۱	۰/۰۸	۲۲ TiO _۲	۸۴/۶	۰/۲	۴۰ ZrO _۲	۰/۰۲۱	۰/۰۰۲
۱۵ P _۲ O _۵	۰/۴۲	۰/۰۲	۲۳ V _۲ O _۵	۴/۹	۱	۴۱ Nb _۲ O _۵	۰/۰۱۶	۰/۰۰۳
۱۶ SO _۳	۰/۱۷	۰/۰۱	۲۵ MnO	۰/۰۱۲	۰/۰۰۳	۸۲ PbO	۰/۰۶۰	۰/۰۰۵

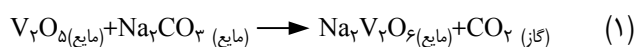
با بازده ۹۶ و ۹۲ درصد حاصل می شوند. هدف از تحقیق حاضر بررسی امکان انجام بازیافت V_۲O_۵ و وانادیم از دو منبع کاتالیست‌های مصرفی و سنگ معدن است. عمده کار انجام شده شامل تشویه کربناتی و حل سازی با آب مقطر تحت شرایط بهینه، تبدیل کلسین به ترکیب‌های محلول وانادات، تنظیم pH و پتانسیل در جهت حذف ناخالصی‌ها براساس نمودار پوریه هر کدام و ترسیب ترکیب وانادیم دار محلول بدون استفاده از حلال‌های آلی است.

روش تحقیق

استحصال پنتاکسید وانادیم از کاتالیست‌های مصرفی

کاتالیست مورد استفاده به صورت گلوله‌هایی به قطر تقریبی ۷ میلی‌متر دارای پوشش حاوی وانادیم است. عنصرهای موجود در پوشش به روش XRF مشخص شده‌اند (جدول ۱). با توجه به این که حلالیت V_۲O_۵ در آب کم و در حدود ۰/۸-۱/۰ گرم در ۱۰۰ گرم آب است، از تشویه نمکی ماده خام محتوی وانادیم به منظور تشکیل وانادات‌های قابل حل در آب استفاده شده است. بدین منظور پوشش کاتالیست‌ها به عنوان ماده خام وانادیم‌دار با دانه‌بندی معلوم به همراه نسبت‌های متفاوت نمک‌ها در بوتله‌های آلومینایی با سطح در معرض به نسبت زیاد، درون یک کوره موفلی در گستره دمایی ۸۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تشویه شد. بوتله‌ها پس از مدت زمان از پیش تعیین شده از کوره خارج شده و به سرعت در معرض وزش هوای سرد، خنک شدند تا از برگشت واکنش‌ها جلوگیری شود [۸].

واکنش تشکیل سدیم متوانادات مطابق رابطه (۱) است:



مابین بالاترین اکسیدهای تیتانیوم و کروم دارد، به طوری که مقاومت حرارتی آن از CrO_۳ بیشتر و از TiO_۲ کمتر است و خواص اسیدی و اکسید کنندگی آن بیش از TiO_۲ و کمتر از CrO_۳ است [۲].

وانادیم پنتاکسید افزون بر دارا بودن نقش واسطه در تولید فلز وانادیم به روش متالوترمی، به عنوان یک کاتالیست اکسیداسیونی در فرایندهای کاتالیستی همگن و ناهمگن دارای کاربرد فراوان بوده [۳] و در تولید آلیاژهای VAl و FeV نیز استفاده از ورقه‌های گداخته شده V_۲O_۵ به سبب کاهش وزن حرارتی کم، میزان کم غبار و گوگرد موجود در آن و چگالی بالای اکسید در حالت مذاب نسبت به پودر فلز، ترجیح داده می‌شود.

نظریه‌های متفاوتی برای بازیابی وانادیم توسط محققین ارائه شده است. طبق نظریه Lozan و Juan [۴]، وانادیم را می‌توان به وسیله‌ی محلول‌های سولفات‌ه مشتق شده از حل‌سازی کاتالیست‌های مصرفی به وسیله استخراج حلالی با آمین‌های آلیفاتیک نوع اول بازیافت کرد.

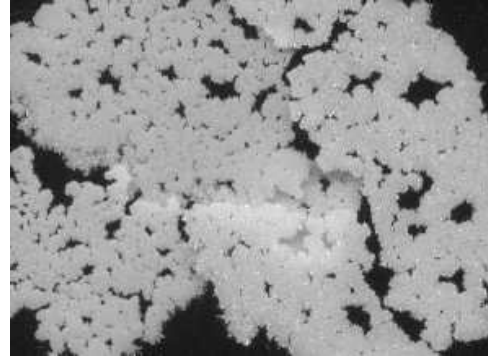
Strandel و Otternum [۵] فرایندی را برای بازیافت وانادیم از حل‌سازی محلول سولفات، به وسیله‌ی فاز آلی حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید همراه با تری بوتیل فسفات بیان کرده‌اند.

Ho و همکاران [۶] نیز روش استفاده از DEHPA را با استخراج کننده‌های آمینی مقایسه نموده و بازده استخراج نسبی آمین چهارتایی را در مورد انواع آنیون‌های وانادیم (V) در pH=۶-۱۳ مورد بررسی قرار داده‌اند.

Ikeyama [۷] فرایندی را بیان می‌کند که در طی آن وانادیم و مولیبدن به صورت ترکیب‌های (NH_۴)_۲VO_۴ و H_۲MoO_۴ به ترتیب



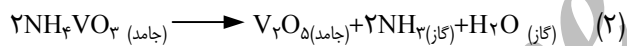
شکل ۲- وانادیم پنتاکسید حاصل از تکلیس.



شکل ۱- رسوب آمونیم متاوانادات.

پس از حل‌سازی کیک قرمز در محلول سودا اش ۵ درصد وزنی، تنظیم pH در گستره ۹-۸ و اضافه کردن کلرید آمونیم رسوب سفیدرنگ آمونیم متاوانادات با فرمول شیمیایی NH_4VO_3 تشکیل می‌شود (شکل ۱) که تنها ۰/۵۲ گرم از آن در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ۱۵ درجه سانتی‌گراد قابلیت حل شدن دارد [۸].

تجزیه حرارتی رسوب سفیدرنگ متاوانادات نیز از دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد آغاز و در دماهای بالاتر و تحت اتمسفر اکسیداسیونی، به سرعت به V_2O_5 تبدیل می‌شود (شکل ۲). واکنش تکلیس سدیم متاوانادات مطابق رابطه‌ی زیر است:



نتیجه‌های تجزیه XRD و XRF نمونه وانادیم پنتاکسید به دست آمده به ترتیب در شکل ۳ و جدول ۲ قابل بررسی است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین نوع نمک و اثر نسبت وزنی آن به ماده خام، تاثیر اندازه‌ی ذره‌ها نمک

در عملیات تشویه به‌طور معمول از نمک‌های سدیم به سبب قیمت کم و بازده بالای بازیابی استفاده می‌شود.

در این تحقیق از نمک سدیم کربنات به سبب برخورداری بودن از خاصیت قلیایی بالا و قدرت تهاجمی مناسب نسبت به ساختار اکسیدهای اسیدی و عدم نیاز به وجود بخار آب در محیط استفاده شده است. واکنش‌های انجام شده در این مرحله با توجه به عنصرهای همراه وانادیم در ماده اولیه، مطابق رابطه‌ی (۳) است [۱۰].

کلسین به دست آمده از هریک از بوته‌ها، تحت خردایش قرار گرفت و به‌طور جداگانه بانسبت وزنی جامد به مایع ۵ به ۱۰۰ در آب مقطر تحت شرایط هم‌زدن متوسط، حل‌سازی شدند. محلول پس از صاف کردن و جدا شدن از جامد باقی‌مانده به منظور تعیین درصد بازیابی وانادیم به روش I.C.P.^(۱) مورد تجزیه قرار گرفت. درصد بازیابی وانادیم از تقسیم میلی گرم وانادیم موجود در محلول حل‌سازی کلسین به دست آمده از تجربه به روش I.C.P. بر میلی گرم وانادیم موجود در ماده اولیه مورد تشویه، ضرب در ۱۰۰ محاسبه شده و عدد حاصل به یک رقم اعشار گرد شده است.

محلول باردار لیچینگ^(۲) محتوی وانادیم، پس از تصفیه از باقی‌مانده جامد جدا و به منظور ترسیب ترکیب وانادیم دار از محلول، آماده شد. وانادیم پنج ظرفیتی در یک اسید رقیق در $E^\circ = 1/0 \text{ V}$ به فرم کاتیون $(\text{VO}_2)^+$ بوده و عامل اکسیدان قوی محسوب می‌شود ولی در یک سدیم هیدروکسید رقیق در $E^\circ < 0 \text{ V}$ به صورت آنیون‌های $(\text{VO}_2)^-$ و $(\text{V}_2\text{O}_7)^{6-}$ درآمده و عامل اکسیدان متوسط است. در pH=۲-۱۲، وانادیم (V) به صورت چند آنیونی‌های پلیمر^(۳) شده مانند دکاوانادات $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ یا متاوانادات $(\text{V}_4\text{O}_{12})^{4-}$ در خواهد آمد [۶]. وانادیم از محلول می‌تواند به شکل یکی از ترکیب‌های اسید وانادیک، متاوانادات آمونیم یا پلی وانادات‌های آمونیم رسوب کند. رسوب وانادیم به شکل ترکیب قهوه‌ای رنگ اسید وانادیک ناخالص در pH حدود ۲ تشکیل می‌شود که دارای فرمول شیمیایی $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ بوده و به کیک قرمز معروف است. کیک قرمز به‌طور معمول دارای مقدار قابل ملاحظه‌ای سدیم است و ترکیب آن نزدیک به $\text{Na}_7\text{H}_7\text{V}_6\text{O}_{17}$ می‌باشد.

(۱) Inductively coupled plasma

(۳) Polyanions

(۲) Pregnant leach solution

لیکن گذشت زمان پس از ۱۵ دقیقه تغییر چندانی بر درصد بازیابی وانادیم به وجود نیاورده است (شکل ۱۰).

اثر pH در حذف ناخالصی‌های تشویه نمکی

حلالیت متاوانادات سدیم در آب ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۲۱/۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر و در آب ۷۵ درجه سانتی‌گراد، ۳۸/۸ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر است [۱۰]. به منظور طرح ریزی عمل تصفیه، مناطق پایداری اکسیدهای جامد و یون‌های وانادیم برای pH و پتانسیل‌های متفاوت محلول ۰/۱ مولار وانادیم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و با در نظر گرفتن حلالیت یون‌های متفاوت عنصرهای ناخالصی در آب و براساس نمودار پوریه هر کدام، ناخالصی‌ها ته نشین شده و پس از فیلتر شدن، محلول وانادات با خلوص بالا به دست آمد [۱۱].

یون وانادیم با یون‌های سایر اسیدها مثل فسفات‌ها و سیلیکات‌ها که پس از حل‌سازی کلسین وارد محلول شده‌اند، در pH ۶ و بالاتر، تشکیل کمپلکس داده و به‌طور مشترک رسوب می‌نمایند که به‌عنوان مثال می‌توان به ترکیب $K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5$ اشاره کرد که تشکیل آن محتمل بوده و سبب اتلاف وانادیم در فرایند تصفیه می‌شود.

ناخالصی سیلیسیم که به‌صورت نمک سدیم سیلیکات در آب حل می‌شود در pH=۸/۵ به‌شکل H_2SO_3 رسوب می‌نماید و Al موجود در محلول با تنظیم pH در گستره ۵/۵ تا ۶/۵ به شکل $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ته نشین شده و جداسازی می‌شود.

تأثیر حل‌سازی کلسین در آب بر افزایش بازده بازیابی وانادیم

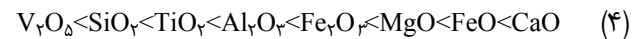
پس از حل‌سازی فراورده تشویه در آب، قسمت اعظم کلسین در آب حل نشد و رسوب به‌رنگ قهوه‌ای روشن در ته ظرف باقی ماند. شکل ۱۱ طرح منظم طیف‌ها در نمودار پراش پرتو X از بخش حل نشده کلسین را نشان می‌دهد. مجاورت ترکیب‌های تیتانیم در رسوب مذکور بیان‌گر کارآمدی روش تشویه در حذف Ti است.

تشویه کربناتی و حل‌سازی کلسین در آب، روش مناسب برای حذف ناخالصی‌های موجود در پوشش کاتالیست مانند تیتانیم و آهن است چرا که ترکیب‌های تیتانات و سدیم فرات و نیز اکسیدهای این عنصرهای در آب نامحلول‌اند و در فرایند اولیه حل‌سازی (pH=۱۱) ته نشین شده و جدا می‌شوند.



در واکنش جامد - مذاب بالا M می‌تواند V، Fe، Al، Si و Ti باشد.

بازیسته اکسیدهای موجود مطابق رابطه‌ی (۴) افزایش می‌یابد [۹]:



باتوجه به این که Na_2O به‌عنوان یک باز قوی تمایل به واکنش با اکسیدهای اسیدی دارد، ترکیبات وانادات، سیلیکات، تیتانات، آلومینات و فرات سدیم به‌صورت نظری قابل تشکیل هستند.

شکل ۴ نشان می‌دهد که افزایش غلظت نمک، بازده بازیابی را افزایش داده و شیب نمودار بازیابی وانادیم برحسب تغییرهای غلظت نمک سدیم کربنات از شیب این منحنی برای نمک کلرید سدیم تندتر است و درصد بازیابی وانادیم در عملیات تشویه به‌وسیله‌ی نمک کربنات سدیم تا ۱۱ درصد بیشتر از بازیابی وانادیم در تشویه کلریدی می‌باشد.

در تمامی آزمایش‌ها اثر یک پارامتر با ثابت نگاه داشتن سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفته است.

همچنین شکل ۵ بیانگر این مطلب است که با افزایش اندازه‌ی ذره‌ها تغذیه، بازده بازیابی کاهش یافته است.

نقش دما و زمان عملیات تشویه بر افزایش بازده بازیابی وانادیم در محلول لیچینگ

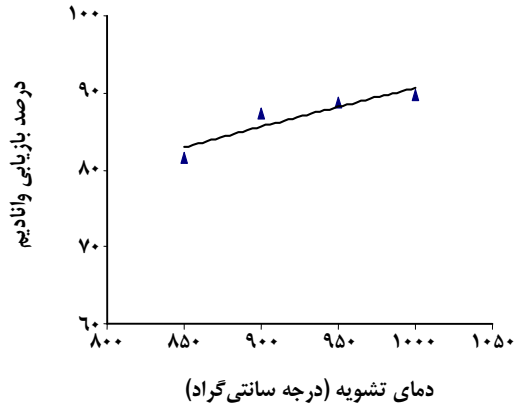
افزایش دما به‌تقریب به‌طور خطی بازده بازیابی را افزایش داده و افزایش زمان تشویه از ۳۰ به ۶۰ دقیقه بازیابی را در حدود ۷ درصد افزایش می‌دهد. (شکل‌های ۶ و ۷)

نسبت جامد به مایع

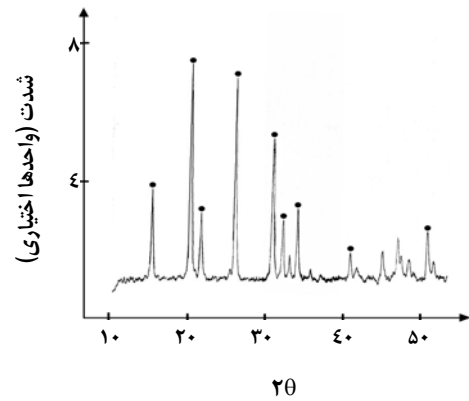
شکل ۸ نشان می‌دهد که بیشترین درصد بازیابی وانادیم در نسبت وزنی کلسین به آب معادل ۱ به ۱۵ به‌دست می‌آید. این امر از آنجا که افزایش نسبت پالپ سبب کاهش سرعت حل‌سازی می‌شود قابل تحلیل است.

دما و زمان حل‌سازی

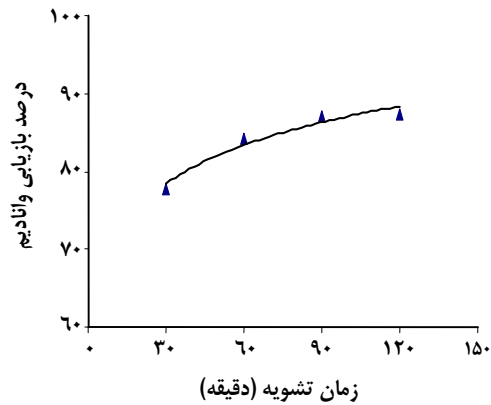
همان‌طوری که در شکل ۹ مشاهده می‌شود با افزایش دمای حل‌سازی از دمای محیط به ۷۵ درجه سانتی‌گراد، بازده بازیابی به میزان ۲۰ درصد افزایش یافته است.



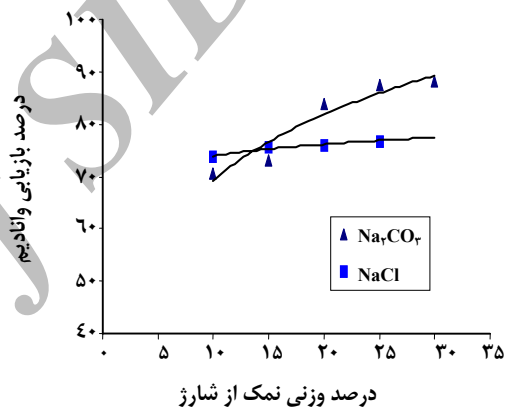
شکل ۶- اثر دمای عملیات تشویه بر بازیابی V از کاتالیست‌های مصرف شده (اندازه‌ی ذره‌های تغذیه ۲۵۰- میکرومتر، غلظت نمک کربنات سدیم ۲۵ درصد، زمان تشویه ۲ ساعت).



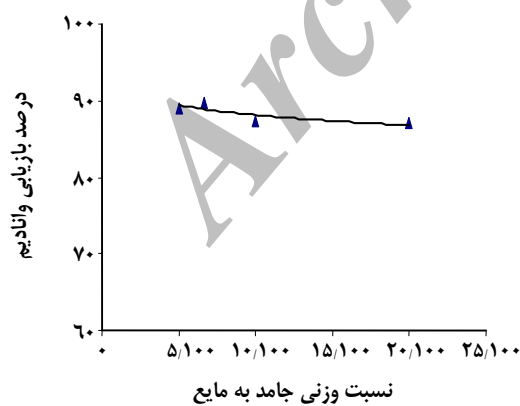
شکل ۳- نمودار طیف XRD وانادیم پنتاکسید حاصل.



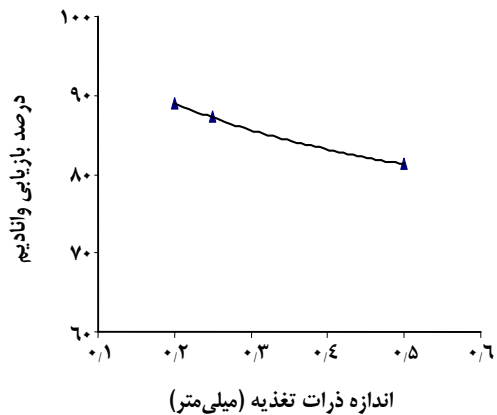
شکل ۷- اثر زمان عملیات تشویه بر بازیابی V از کاتالیست‌های مصرف شده (اندازه‌ی ذره‌های تغذیه ۲۵۰- میکرومتر، غلظت نمک کربنات سدیم ۲۵ درصد، دمای تشویه کربناتی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد).



شکل ۴- اثر غلظت نمک‌های کربنات و کلرید سدیم بر بازیابی V (اندازه ذرات ۲۵۰ میکرومتر، دمای تشویه کربناتی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، دمای تشویه کلریدی ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد، زمان تشویه ۲ ساعت).



شکل ۸- تاثیر S:L در حل‌سازی بر بازیابی V (دمای لیچینگ 75 ± 2 درجه سانتی‌گراد، زمان لیچینگ ۳۰ دقیقه، اندازه‌ی ذره‌ها در حل‌سازی ۲۵۰- میکرومتر).



شکل ۵- اثر اندازه‌ی ذره‌های تغذیه کربنات و کلرید سدیم بر بازیابی V (غلظت نمک کربنات سدیم ۲۵ درصد، دمای تشویه کربناتی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان تشویه ۲ ساعت).

تیتانیم در رسوب به شکل ترکیب‌های TiO_2 ، $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ و $\text{Na}_7\text{Ti}_3\text{O}_7$ باقی می‌ماند. ناخالصی‌های Ca و Mg در آب آبکافت شده و به شکل $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و $\text{Mg}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کنند. مس نیز در فرایند حل‌سازی کلسین در آب به شکل ترکیب نامحلول Cu_2O یا $\text{Cu}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کند.

استحصال فلز وانادیم از کانسار (فاز مطالعاتی)

در این تحقیق از کانسار آهن حاوی وانادیم به عنوان منبع وانادیم استفاده شد.

ابتدا نمونه اولیه به وسیله‌ی سنگ‌شکن ضربه‌ای خرد و برای خردایش بیشتر وارد سنگ‌شکن استوانه‌ای شد. تفاوت چگالی بین گانگ همراه (گانگ غالب SiO_2) و هماتیت (جدول ۳) استفاده از روش‌های فیزیکی را در این مرحله میسر می‌سازد. مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهد که با دانه‌بندی $1/2$ میلی‌متر، هماتیت به درجه آزادی رسیده و نمونه برای استفاده از روش Harts jig مناسب است.

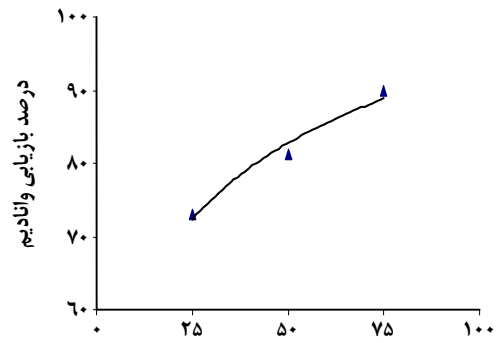
بدین ترتیب که ۱ کیلو گرم از کانه وارد جیگ هارترس آزمایشگاهی شد و ارتفاع آب $2/5$ برابر ارتفاع کانه در جیگ تنظیم شد.

پر عیار سازی به این روش در مدت زمان‌های $5, 10, 15, 20$ دقیقه قابل انجام است (جدول ۴) و بازده عملیات به نسبت عکس با مقدار سیلیس باقی مانده در کانسار پرعیار شده محاسبه می‌شود. شرایط بهینه در تغلیظ مرحله اول شامل: دانه بندی $1/2$ میلی‌متر، فرکانس پیستون 150 دور بر دقیقه، ارتفاع آب $2/5$ برابر ارتفاع کانه و زمان عملیاتی 20 دقیقه است (جدول ۵).

در تغلیظ ثانویه بسیاری از ناخالصی‌ها مانند CaO ، Al_2O_3 ، MgO ، SiO_2 که تاثیر پذیری مغناطیسی آنها در مقایسه با Fe_2O_3 پایین است و جزء مواد بی اثر در میدان مغناطیسی محسوب می‌شوند، کاهش می‌یابند (جدول ۶).

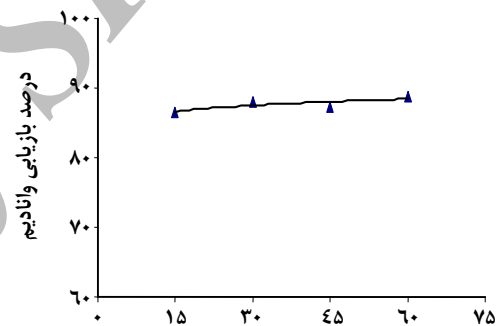
بدین وسیله کانسار آهن با عیار وانادیم $1/77$ درصد وزنی به دست می‌آید. کانسار مذکور درون کوره‌هایی با سطح آزاد به نسبت زیاد با نمک سدیم کلرید 10 درصد وزنی مخلوط و به وسیله‌ی اتمسفر کوره و دمش اکسیژن اضافی، تحت عملیات تشویه نمکی قرار می‌گیرد.

فراورده‌ی تشویه به دست آمده پس از خردایش در آب مقطر با نسبت وزنی جامد به مایع برابر حل‌سازی می‌شود. پس از آن با اضافه کردن سولفوریک اسید، pH محلول در گستره $2-3$ تنظیم می‌شود [۱۳].



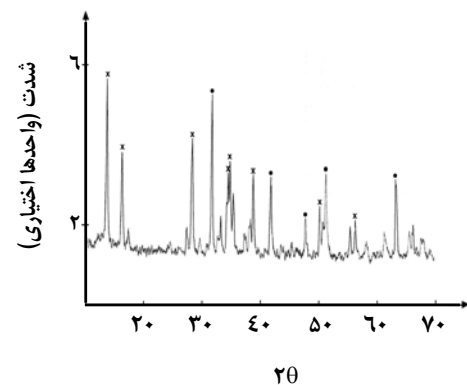
شکل ۹- تاثیر دمای لیچینگ (درجه سانتی‌گراد)

شکل ۹- تاثیر دمای حل‌سازی بر درصد بازیابی V (نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، زمان لیچینگ 30 دقیقه، اندازه‌ی ذره‌ها در حل‌سازی 250 - میکرومتر).



شکل ۱۰- تاثیر زمان حل‌سازی بر درصد بازیابی V (دمای لیچینگ 75 ± 2 درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، اندازه‌ی ذره‌ها در حل‌سازی 250 - میکرومتر).

شکل ۱۰- تاثیر زمان حل‌سازی بر درصد بازیابی V (دمای لیچینگ 75 ± 2 درجه سانتی‌گراد، نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، اندازه‌ی ذره‌ها در حل‌سازی 250 - میکرومتر).



شکل ۱۱- نمودار طیف XRD بخش باقی‌مانده از حل‌سازی کلسین در آب، ترکیب‌های تشخیص داده شده: $\text{TiO}_2 = \bullet$ ، $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} = \times$.

گرمزایی و نیز استفاده از کمک ذوب با نقطه ذوب پایین سبب بازیابی وانادیم به صورت قطره شد. این واکنش بسیار گرم‌است و گرمای تولید شده سبب رساندن ترکیب‌ها به حالت مذاب و حصول فلز وانادیم به صورت قطره‌های مذاب به وزن ۱/۸۱۱۴ گرم و حجم ۰/۳ سانتی‌متر مکعب گردید.

نتیجه‌گیری

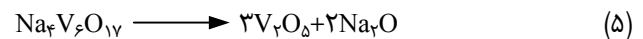
- ۱- بازده بهینه بازیابی وانادیم در عملیات تشویه نمکی به‌ازای مقدار نمک کربنات سدیم معادل ۲۵ درصد وزن ماده اولیه، اندازه‌ی ذره‌های ماده اولیه ۲۰۰- میکرومتر، دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه به‌دست می‌آید.
- ۲- بیشترین درصد بازیابی وانادیم از پوشش کاتالیست‌ها پس از حل‌سازی کلسین در آب در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد با نسبت جامد به مایع معادل ۱ به ۱۵ و زمان حل‌سازی معادل ۳۰ دقیقه به‌دست می‌آید.
- ۳- در عملیات تشویه در مجاورت نمک سدیم کربنات سیلیکات‌های شیشه‌ای وانادیم تشکیل می‌شوند که اتلاف وانادیم را به‌همراه دارد. هم‌چنین وجود آهن و آلومینیم به‌همراه Si در پوشش کاتالیست سبب به‌وجود آمدن کمپلکس‌های وانادیم سیلیکات غیرقابل حل در آب شده و موجب اتلاف V می‌شود.
- ۴- کلسیم موجود در ماده خام از یک سو پس از تشویه کربناتی با وانادیم تشکیل وانادات کلسیم داده و اتلاف وانادیم را سبب می‌شود و از سوی دیگر با سیلیسیم واکنش داده و پس از حل‌سازی با تشکیل رسوب CaO.SiO_2 اثر مزاحم سیلیسیم را کاهش می‌دهد.
- ۵- ترکیب نارنجی رنگ V_2O_5 در نتیجه‌ی حرارت دادن رسوب آمونیم متاوانادات به مدت ۴۰ دقیقه و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از آقایان مهندس بابایی، مهندس طاهری، مهندس میناسیان، مهندس پناهی و پرسنل زحمت‌کش دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف و مؤسسه تحقیقاتی شیمی ناک به سبب همکاری‌های ارزشمندشان، صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۶/۱۴ ۴ تاریخ پذیرش: ۱۴/۳/۹

محلول اسیدی به مدت معین در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود و کیک قرمز با خلوص نزدیک به ۶۶ درصد از کانسار مذکور به‌دست می‌آید. در ادامه پنتاکسید وانادیم ناخالص از حرارت و گداخته شدن کیک قرمز در بوته منیزیتی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. واکنش انجام شده مطابق رابطه (۵) پیشنهاد می‌شود:



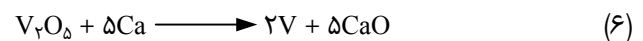
به منظور جدا سازی وانادیم پنتاکسید، نمونه پس از سرد شدن با آب شستشو داده شد و اکسید سدیم در آب حل شد. پنتاکسید به سبب حلالیت بسیار کم در آب (7×10^{-2} گرم وانادیم پنتاکسید در ۱۰۰ گرم آب) تحت عملیات فیلتر شدن قرار گرفت و از ما بقی رسوب گداخته شده جدا شد.

بدین ترتیب کیک سیاه به‌دست آمده همراه با فلز کلسیم و پودر کلسیم درون بمب آهنی قابل آب بندی مخلوط و به منظور احیای پنتاکسید، درون کوره الکتریکی در دمای ۹۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد [۱۴].

ابتدا به دلیل قابلیت انحلال بین نشینی شدید نیتروژن در وانادیم، شارژ کردن بمب مذکور درون محفظه پلاستیکی و در جریان گاز خنثی آرگون انجام پذیرفت، پس از آن درب بمب بسته و آب بندی شد و درون کوره قرار داده شد.

پس از مدت زمان لازم برای تکمیل واکنش، بمب از درون کوره خارج و در هوا خنک شد و محتوی بمب خارج شد. برای جداسازی سرباره از حجم کم وانادیم به‌دست آمده (فلز سیاه رنگ) کلریدریک اسید رقیق مورد استفاده قرار گرفت. کلریدریک اسید رقیق فلز وانادیم را بر خلاف کلسیم اکسید و دیگر ناخالصی‌ها در خود حل نمی‌کند.

واکنش انجام شده در بمب به‌صورت رابطه‌ی (۶) پیشنهاد می‌شود:



شرایط بهینه استحصال فلز وانادیم از پنتاکسید ناخالص عبارت است از شارژ درون بمب شامل وانادیم پنتا اکسید ناخالص به‌عنوان منبع وانادیم، فلز کلسیم با خلوص بالای ۹۸/۵ درصد به عنوان احیا کننده و کلسیم کلرید به‌عنوان کمک ذوب است. استفاده از احیا کننده کلسیم به سبب قابلیت بسیار خوب

جدول ۲- نتیجه تجزیه عنصری نمونه وانادیم پنتاکسید استحصال شده (با استفاده از روش XRF).

Z	wt.%	StdErr	Z	wt.%	StdErr	Z	wt.%	StdErr
۱۱ Na _۲ O	۱/۸	۰/۰۷	۱۷ Cl	<	-	۲۶ Fe _۲ O _۳	۰/۲۷	۰/۰۲
۱۲ MgO	۰/۲۲	۰/۰۲	۱۹ K _۲ O	۰/۰۲۲	۰/۰۰۳	۲۹ CuO	<	-
۱۳ Al _۲ O _۳	۰/۰۶۳	۰/۰۲	۲۰ CaO	۰/۰۵۵	۰/۰۰۰۵	۳۰ ZnO	<	-
۱۴ SiO _۲	۰/۶۳	۰/۰۳	۲۲ TiO _۲	۰/۲۴	۰/۰۲	۴۰ ZrO _۲	<	-
۱۵ P _۲ O _۵	۰/۲۵	۰/۰۲	۲۳ V _۲ O _۵	۹۵/۴	۰/۱	۴۱ Nb _۲ O _۵	<	-
۱۶ SO _۳	۰/۹۸	۰/۰۴	۲۵ MnO	۰/۰۲۷	۰/۰۰۴	۸۲ PbO	<	-

جدول ۳- تجزیه سنگ اولیه به روش شیمی تر.

درصد ماده	Fe _۲ O _۳	SiO _۲	Al _۲ O _۳	CaO	V _۲ O _۵	S	P
درصد وزنی	۴۳/۸	۲۰/۳	۶/۳	۱۱/۵	۰/۴	۰/۰۲۲	۰/۰۵۸
چگالی ^۳ g/cm ^۳	۵/۳	۲/۶	۴	-----	-----	-----	-----
قابلیت جذب مغناطیسی	۱/۳۲	۰/۳۷	۰/۸۳	۰/۶۳	-----	-----	-----

جدول ۴- درصد وزنی سیلیس باقی مانده در کانسار پرعبار شده آهن.

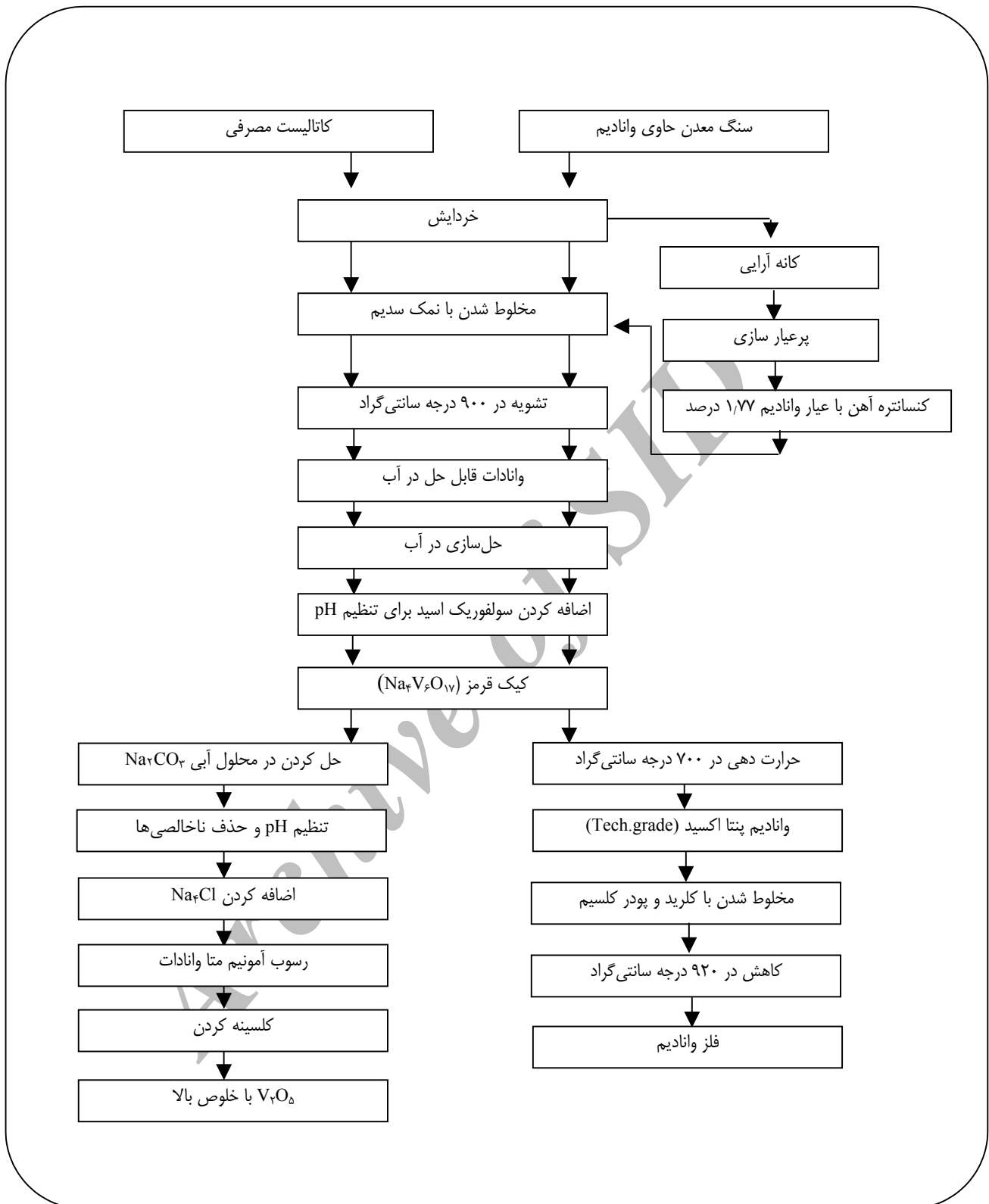
زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
SiO _۲ (درصد وزنی)	۱۹/۸	۱۵/۲	۸/۴	۲/۲

جدول ۵- تجزیه نمونه پس از تغلیظ اولیه (به روش شیمی تر).

درصد ماده	Fe _۲ O _۳	SiO _۲	Al _۲ O _۳	CaO	V _۲ O _۵	S	P
درصد وزنی	۵۸/۶	۲/۲	۱۲/۳	۱۵/۲	۱/۱۲	۰/۰۳۱	۰/۰۴۶

جدول ۶- تجزیه نمونه پس از تغلیظ ثانویه (به روش شیمی تر).

درصد ماده	Fe _۲ O _۳	SiO _۲	Al _۲ O _۳	CaO	V _۲ O _۵	S	P
درصد وزنی	۶۸/۴۱	۰/۳۷۳	۰/۰۵۸	۰/۵۴	۳/۱۶	۰/۰۳۶	۰/۰۴۱



شکل ۱۲- فلوجارت تولید وانادیم.

مراجع

- [1] Brown, C. M., Johnson, T.C, Goelz, G.J., *C.I.M. Bulletin*, (1974).
- [2] Habashi, F, "Handbook of Extractive Metallurgy", Germany, Wiley-VCH, pp. 1471-1487 (1997).
- [3] Khorfan , S., Wahoud , A., Reda , Y., Recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts used in the manufacture of sulphuric acid, *Periodical Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, **45** (2), p. 131, (2002).
- [4] Lozano, L. J., Juan, D., Solvent Extraction of Polyvanadates from Sulphate Solutions by PRIMENE 81R, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **19** (4), p. 659, (2001).
- [5] Otternum , H., Strandell , E., Solvent Extraction of Vanadium (IV) with DEHPA and TBP , Solvent Extraction Conference **2** , IMM , Montreal , p.21, (1979) .
- [6] Ho , E. M., Kyle, J., Lallence, S., Muir, D. M., Parker , A. J., Recovery of Vanadium from Spent Catalysts and Alumina Residues , Research Center in Hydrometallurgy94 ,Murdoch University, Perth , Western Australia , pp. 1105-1121 (1994).
- [7] Ikeyama, T., Recovery of High-Purity Vanadium and Molybdenum from Oxidation-Calcined Spent Catalysts, Japan Patent No. JP 62102834 May (1987).
- [8] Othmer, K., "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Edition, Vol. 23, John Wiley & Sons, Inc, (1978).
- [9] Giavarini, C., Recovery of Vanadium from Ash-Leaching Solutions by Solvent Extraction, *Fuel*, **616**, p. 549, (1982).
- [10] Gabra , G., Malinsky , I., "A Comparative Study of the Extraction of Vanadium from Titaniferous Magnetite and Slag" , Paper presented at the 110th AIME Meeting, Chicago, Illinois, February 22-26, p. 167, (1981) .
- [11] Weast, Robert C., "Handbook of Chemistry and physics", 57th Edition, CRC Press, Inc, (1976).
- [12] Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Translated by J. A. Franklin, 2nd Edition, Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers, (1974).
- [13] Rosenbaum, J. B., "Vanadium Ore Processing", Meeting Of High Temperature Metal Committee, Preprint A 71-52, AIME, New York, 14 pp, (1971).
- [14] Wang, M.V., "Recovery of vanadium, molybdenum, nickel and cobalt from spent catalysts: A new processing plant in china", p. 781. In: recycling of Metals and Engineered Materials. Eds., Stewart, D.L., Stephens, R., Daley, J.C., TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), (2000).