

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و چهارم، شماره هفت، مهرماه ۱۴۰۱ (۸۰-۶۹)

امکان سنجی بازیابی روی موجود در کیک (پسماند) تصفیه گرم به عنوان راهکاری عملی جهت رفع مشکلات زیست محیطی در صنعت روی

مهدی حسینی*

Hosseini.mih@gmail.com

کیوان شایسته^۲

وحید وحید فرد^۳

پوریا عباسی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۲۲

چکیده

زمینه و هدف: کیک حاصل از تصفیه گرم کارخانجات تولید روی تقریباً حاوی ۱۶ تا ۲۴٪ روی و سایر فلزات مضر مانند کبالت می‌باشد که رهاسازی آن در محیط زیست می‌تواند اثرات زیان‌باری را بوجود آورد. این آلودگی‌ها به‌عنوان یکی از دغدغه‌های اصلی این صنعت مطرح می‌باشد، لذا هدف از این کار حذف ناخالصی کبالت با روش سمناسیون و استفاده مجدد از روی بازیابی شده می‌باشد.

روش بررسی: کار شامل سه مرحله لیچینگ کیک، بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فرآیند به‌روش سطح پاسخ (RSM) و حذف ناخالصی کبالت می‌باشد. با استفاده از RSM آزمایشات لازم طراحی و در نهایت شرایط بهینه تعیین شدند.

یافته‌ها: با استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت (DOE) پارامترهای دما، غلظت پودر روی، زمان ماند و غلظت افزودنی آنتیموان تری اکسید بررسی شد. طبق نتایج حاصله، بیشترین تاثیرگذاری به ترتیب متعلق به مقدار پودر روی، دما، زمان و غلظت افزودنی می‌باشد. شرایط بهینه برای حذف کبالت شامل دمای ۸۴ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۱۲/۷۴ گرم بر لیتر از پودر روی، زمان ماند ۱۱۸ دقیقه و غلظت ۲۲/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر از افزودنی حاصل شد. تحت این شرایط، میزان ناخالصی کبالت به حد مجاز برای فرآیند الکترولیز می‌رسد و می‌توان از محلول حاصله، روی استحصال کرد.

بحث و نتیجه‌گیری: با استفاده از روش سمناسیون حدود ۷۵٪ روی موجود در کیک استحصال و ناخالصی کبالت حذف و در نهایت محلول روی حاصله به چرخه تولید روی بازگردانده می‌شود. بنابراین علاوه بر حل بخشی از مشکلات زیست محیطی ناشی از کیک، بازیابی روی و کبالت از نظر اقتصادی دارای اهمیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کیک تصفیه گرم، حذف کبالت، تولید روی، روش سمناسیون، حل مشکلات زیست-محیطی.

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

Feasibility of zinc recovery from hot-filtrate cake (waste) as practical approach to resolve of environmental problems in zinc industry

Mehdi Hosseini ^{1*}

[*Hosseini.mih@gmail.com*](mailto:Hosseini.mih@gmail.com)

Keyvan Shayesteh²

Vahid Vahidfard³

Pourya Abbasi³

Admission Date: May 22, 2019

Date Received: January 12, 2019

Abstract

Background and Objective: Cake from hot-filtrate of zinc production industries containing about 16-24% of zinc and harmful metals such as cobalt, which it releases to environment caused to the harmful effects. These pollutions are one of the main concerns of this industry so the goal of present work is cobalt impurity cementation method and reuse of zinc recovery.

Material and Methodology: The work is containing three steps leaching of hot-filtrate cake, optimization of affective parameters on process using Response Surface Methodology (RSM) and removal of cobalt impurity. Using RSM necessary experiments was designed and finally optimum conditions were determined.

Finding: Using Design of Expert (DOE) software parameters such as temperature, zinc powder amount, contact time and additive concentration of antimony trioxide were evaluated. Based on the obtained results, the most impressive are belonged to zinc powder amount, temperature, time and additive concentration, respectively. Optimum conditions for cobalt removal containing temperature of 84 °C, concentration of 12.74 g L⁻¹ for zinc powder, contact time of 118 min and concentration of 22.28 mg L⁻¹ were obtained. At these conditions, cobalt impurity amount is reached to the allowed limit for electrolysis process and can be recovery of zinc from obtained solution.

Discussion & Conclusion: Using cementation method about 75% of zinc in cake was recovery and cobalt impurity was removed and finally, obtained zinc solution was conducted to the zinc production route. Furthermore, addition of dissolving environmental problems from cake, recovery of zinc and cobalt from the point of economical was important.

Keywords: Hot-filtrate cake, Cobalt removal, Zinc production, Cementation method, Environmental problem dissolving

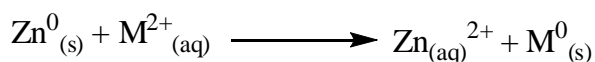
1-Assistant Prof. in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran. **(Corresponding Author)*

2- Assistant Prof. in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering & Technical, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

3- Ms.C Student in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering & Technical, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

مقدمه

در تولید فلزات سنگین و آلودگی محیط زیست دارد. در بین فلزات سنگین موجود در رسوب حاصل از تصفیه گرم، فلز روی بیشترین سهم را به خود اختصاص می‌دهد (۷۶). روی نقش متابولیک مهمی در ساز و کار حیاتی و رشد و نمو گیاهان و جانوران دارد و به‌طور عمده در ساختار هورمون‌ها و آنزیم‌ها وجود دارد. همچنین روی برای پایدار کردن آنزیم‌های مختلف و DNA سلول، کاربرد دارد (۸). از این رو دپوی این رسوبات حتی برای مدت زمان‌های کوتاه در طبیعت بسیار خطرناک بوده و می‌تواند عوارض جبران‌ناپذیری بر محیط زیست و موجودات زنده داشته باشد. کبالت اصلی‌ترین ناخالصی مضر در رسوب تصفیه گرم می‌باشد که حذف آن بسیار دشوار می‌باشد. هدف از این پژوهش کاهش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از حضور غلظت‌های بالای روی در رسوب تصفیه گرم و بازیابی روی موجود در این رسوب از طریق حذف کبالت از محلول لیچ حاصله می‌باشد. یکی از موثرترین روش‌ها برای حذف کبالت سم‌ناسیون با پودر روی به‌کمک افزودنی آنتی‌موان تری اکسید است. سم‌ناسیون عبارت است از حذف یا کاهش مقدار عناصری که پتانسیل اکسیداسیون یا احیا آن‌ها بیشتر از پتانسیل اکسیداسیون یا احیا روی می‌باشد که در واکنش ۱ نشان داده شده است. تعریف دیگری که برای این فرآیند مطرح است عبارت است از حذف یک گونه فلزی مزاحم M^{2+} با جایگزین کردن آن توسط فلز روی Zn^0 و آزاد شدن یون روی Zn^{2+} به درون محلول می‌باشد (۹ و ۱۰).



(واکنش ۱)

مواد و روش‌ها

طراحی آزمایشات به‌روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی دیزاین اکسپرت ماتریس‌های آزمون را برای غربالگری تا ۵۰ عامل ارائه می‌دهد. یک حساب‌گر قدرتمند کمک می‌کند تا تعداد آزمایش‌های مورد نیاز را تعیین کند. براساس مدل پیش‌بینی معتبر، بهینه‌ساز عددی کمک می‌کند تا کاربر ارزش‌های ایده آل

انباشتگی فلزات سنگین در محیط زیست، به دلیل واکنش‌پذیری بالقوه، سمیت و تحرک آنها در خاک پیامدهای بسیار نگران‌کننده‌ای را به دنبال دارد (۱ و ۲). بعضی از فلزات سنگین مثل آرسنیک، کادمیم، سرب، روی، کروم و جیوه بسیار سمی بوده و باعث آسیب جدی به سلامت انسان می‌شوند (۳). روی در مقدار و دز زیاد برای موجودات زنده خطرناک بوده اما از دیدگاه صنعتی یک فلز استراتژیک به‌شمار می‌آید.

چهار مرحله اصلی در روش هیدرومتالوژی شامل لیچینگ اسیدی و خنثی، تصفیه سرد و گرم، الکترولیز و ذوب و ریخته‌گری می‌باشد (۴). خوراک به‌مراه اسید سولفوریک، سولفات آلومینیوم و سولفات آهن وارد تانک‌های انحلال می‌شود. سپس محلول به‌دست آمده با افزودن آهک و دی‌اکسید منگنز مورد عمل خنثی‌سازی قرار می‌گیرد. محلول حاصل از واحد خنثی‌سازی، برای حذف ناخالصی‌ها به مرحله تصفیه فرستاده می‌شود که در این مرحله طی دو مرحله شامل تصفیه گرم و سرد، ناخالصی‌های نیکل، کبالت و کادمیوم رسوب کرده و از طریق فیلتراسیون از محلول حذف می‌شوند. در تصفیه گرم برای حذف کبالت، از آهک و پرمنگنات پتاسیم و در تصفیه سرد جهت حذف نیکل و کادمیوم از پودر روی استفاده می‌شود. سپس محلول تصفیه شده به واحد الکترولیز انتقال می‌یابد که محصول این واحد ورق روی بوده که با انتقال به واحد ذوب و ریخته‌گری به شمش روی تبدیل می‌شود (۵). از بین این مراحل، پسماند تصفیه گرم به‌دلیل دارا بودن ۱۶ تا ۲۴٪ روی، ۱۰ تا ۱۶٪ منگنز و ۰/۵ تا ۰/۲٪ کبالت نقش بسزایی

در راستای این هدف پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر فرآیند مانند، زمان ماند، غلظت پودر روی و غلظت افزودنی با نرم‌افزار طراحی آزمایش (دیزاین اکسپرت) و روش سطح پاسخ بررسی می‌شود.

برای هر یک از عوامل در آزمایش را تعیین کند. یک مدل سطح پاسخ (RSM) می‌تواند برای ایجاد یک فضای طراحی با استفاده از تعداد کمی از آزمایشات استفاده شود. مدل سطح پاسخ برآورد ارزش پاسخ‌ها را برای هر ترکیبی از عوامل با تغییر ارزش تمام عوامل به موازات یکدیگر برآورد می‌کند.

روش مرکب مرکزی در طراحی پاسخ سطح

در جدول ۱ طراحی آزمایش به روش طراحی مرکب مرکزی نشان داده شده است و نوع نقاط نیز در آن مشخص شده است. در این

روش هر عامل در پنج سطح، محوری پایین، فاکتوریل پایین، مرکزی، فاکتوریل بالا و محوری بالا تغییر داده می‌شود. روش طراحی مرکب مرکزی یک روش فاکتوریل دو سطحی است که به آن نقاط محوری و مرکزی اضافه شده است تا رفتار انحنا در مدل به‌خوبی مشخص شود.

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای طراحی مرکب مرکزی

Table 1. Independent variables and their levels for central compound design

فاکتور	متغیر	واحد	سطح +۱	سطح -۱	آلفا -	آلفا +
A	دما	درجه سانتی‌گراد	۸۵	۷۵	۷۰	۹۰
B	زمان	دقیقه	۱۲۰	۶۰	۳۰	۱۵۰
C	غلظت پودر روی	گرم بر لیتر	۱۶	۸	۴	۲۰
D	غلظت افزودنی	میلی‌گرم بر لیتر	۲۵	۱۵	۱۰	۳۰

مواد شیمیایی مورد استفاده

رسوب مورد استفاده در این کار، پسماند مرحله تصفیه گرم در صنعت روی می‌باشد که حاوی ۲۲٪ روی می‌باشد. در این کار آنتیموان تری اکسید در گرید صنعتی و پودر روی با خلوص ۹۹/۵ خریداری گردید. همچنین از آب مقطر دو بار تقطیر شده، اسید سولفوریک ۹۸٪، آهک صنعتی و هیدروژن پراکسید جهت لیچینگ رسوب استفاده شد.

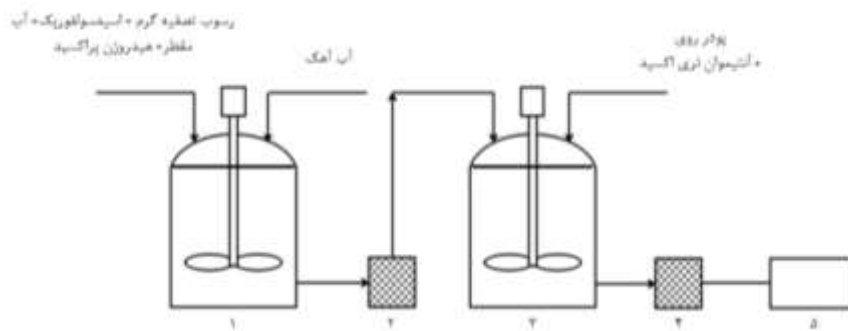
دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی آزمایشات در راکتور شیشه‌ای دولتری انجام شد. ایجاد شرایط دمایی مطلوب جهت انجام آزمایش‌ها به کمک هیتر همزن (Heidloph MR 3001 K) صورت گرفت. pH محلول و دمای آن توسط دستگاه pH متر (مدل WTW multi 9310) تنظیم و در طول انجام آزمایشات کنترل شد. آنالیز و اندازه‌گیری میزان فلزات مورد نظر در این تحقیق توسط دستگاه جذب اتمی مدل AA-240 (واریان، استرالیا) انجام شد.

روش انجام آزمایش

ابتدا کیک تصفیه گرم در دمای ۱۰۰-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد درون آن خشک می‌گردد. سپس نمونه خشک شده درون هاون پودر می‌شود و همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است ۳۰۰ گرم از نمونه که حاوی ۲۲٪ روی را وزن کرده و به درون بشر ۲ لیتری منتقل نموده و با آب مقطر تا حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر پر می‌شود. همزن در دور ۶۵۰ rpm انجام و دمای مخزن در محدوده ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد توسط هیتر تنظیم شده و سپس توسط اسید سولفوریک و آب مقطر، اسید سولفوریک ۵۰٪ ساخته شده و حین افزایش دما به محلول افزوده می‌گردد. جهت انحلال کامل‌تر و بهتر کبالت قطره قطره آب اکسیژنه اضافه می‌شود. مقدار pH توسط دستگاه pH متر سنجش می‌شود تا در محدوده ۱-۱/۵ تثبیت گردد. پس از ثابت شدن pH مدت ۴۵-۶۰ دقیقه به محلول زمان ماند داده می‌شود و سپس توسط آب آهک ۲/۵ گرم بر لیتر و با افزایش قطره قطره آن pH محلول بر

روی ۳-۳/۵ تثبیت می‌شود. سپس محلول حاصله فیلتر می‌شود و محلول جهت انجام مرحله تصفیه آماده می‌شود.



شکل ۱- نمایی از مراحل لیچینگ اسیدی، لیچینگ خنثی و تصفیه کبالت

Figure 1. Schematic of acidic leaching, naturalization leaching and cobalt purification steps

به محلول اضافه گردید و اختلاط لازم توسط همزن ایجاد شد. بعد از گذشت زمان فرآیند و انجام اختلاط مناسب، محلول طبق مرحله ۴ مجدداً فیلتر شد. در نهایت طبق نتایج آنالیز انجام‌شده اگر میزان ناخالصی‌های موجود در محلول کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر باشد محلول برای تولید ورق روی می‌تواند به مرحله ۵ مطابق شکل ۱، که نشان‌گر الکترولیز می‌باشد انتقال داده شود. نتایج با توجه به رابطه‌ی ۱ به‌صورت درصد حذف ارائه گردیده است.

$$\text{درصد} = \frac{\text{غلظت ثانویه نیکل و کادمیوم} - \text{غلظت اولیه نیکل و کادمیوم}}{\text{غلظت اولیه نیکل و کادمیوم}} \times 100 \quad (1)$$

طبق طراحی آزمایشی که توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد ۳۰ آزمایش برای یافتن نواحی بهینه پاسخ لازم است. محلول آماده شده بعد از فیلتراسیون، در مرحله ۳ باید تصفیه‌شده و ناخالصی کبالت از محلول حذف شود. در این مرحله یک لیتر از محلول لیچ‌شده در مرحله قبل در راکتور شیشه‌ای ریخته شد و توسط هیتر گرم گردید تا به دمای موردنظر برسد. سپس مقادیر مشخصی از پودر روی و آنتیموان تری اکسید به‌عنوان فعال‌کننده

یافته‌ها

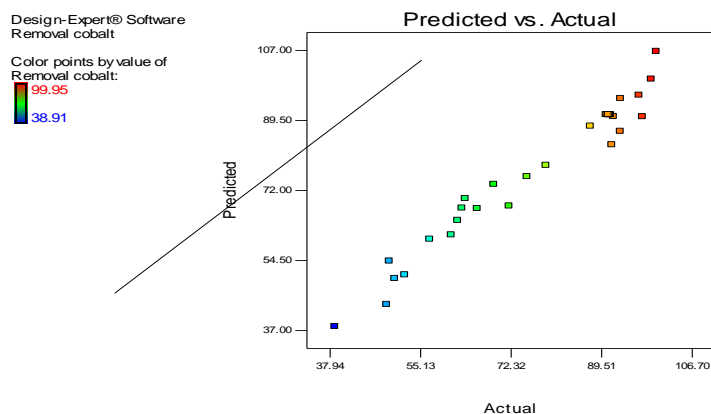
طبق شرایط بهینه حذف مورد نظر حاصل گردد؛ بهترین مدل آماری، توسط نرم‌افزار با توجه به اطلاعات به‌دست آمده برای حذف کبالت برآزش شد که مطابق رابطه ۲ با ضریب رگرسیونی (R^2) برابر ۰/۹۶۱۹ برآزش خوبی برای داده‌های پاسخ ایجاد کرد. در رابطه ۲ مدل چند جمله‌ای فیت شده توسط نرم‌افزار آورده شده است که نشان می‌دهد بیشترین تاثیرگذاری در مدل به‌ترتیب متعلق به غلظت پودر روی، دما، زمان ماند و غلظت افزودنی می‌باشد.

آنالیزهای جذب اتمی نشان می‌دهد که غلظت کبالت خوراک مرحله سم‌تاسیون حدود ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. بنابراین فرآیند حذف کبالت و رساندن غلظت آن به کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر کار دشواری است. در صورتی‌که غلظت کبالت به کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر برسد بقیه ناخالصی‌ها حتماً به زیر ۲ میلی‌گرم بر لیتر خواهند رسید. مطابق جدول ۲، درصد حذف کبالت مینا قرار گرفت. نتایج بیان‌گر آن است که در اکثر آزمایشات شرایط مناسب برای حذف کبالت به زیر ۲ میلی‌گرم بر لیتر فراهم نشده است؛ لذا بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار به ما کمک خواهد کرد تا

$$\text{Removal cobalt} = +90.90 + 4.79 * A + 9.01 * B + 14.45 * C + 3.35 * D - 0.21 * A * B + 0.69 * A * C + 0.61 * A * D + 1.25 * B * C - 0.72 * B * D + 0.22 * C * D - 3.44 * A^2 - 4.64 * B^2 - 6.01 * C^2 - 3.56 * D^2 \quad (2)$$

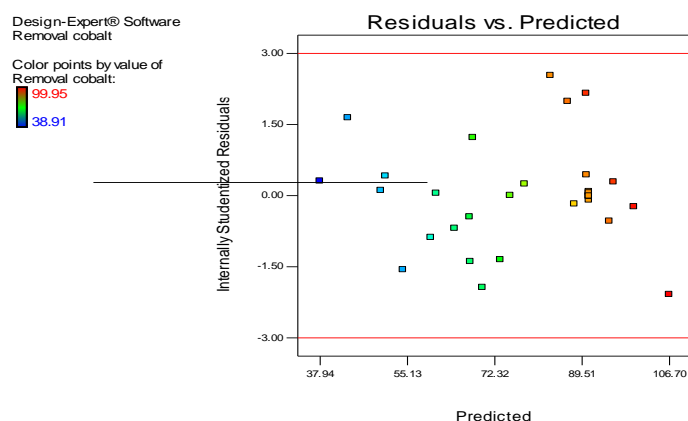
پیش‌بینی شده برای هر آزمایش توسط مدل را در مقابل باقی مانده نشان می‌دهد.

شکل ۲ نشان می‌دهد که آیا باقی مانده‌ها از توزیع زمان تبعیت می‌کنند. اگر نقاط روی یک خط راست قرار گرفته باشند، می‌توان فرض توزیع نرمال داده‌ها را پذیرفت. شکل ۳ نیز مقادیر پاسخ



شکل ۲- مقایسه مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده

Figure 2. Comparison of actual values and predicted values



شکل ۳- توزیع مقادیر باقی مانده‌ها در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده

Figure 3. Distribution of residues amounts versus predictable amounts

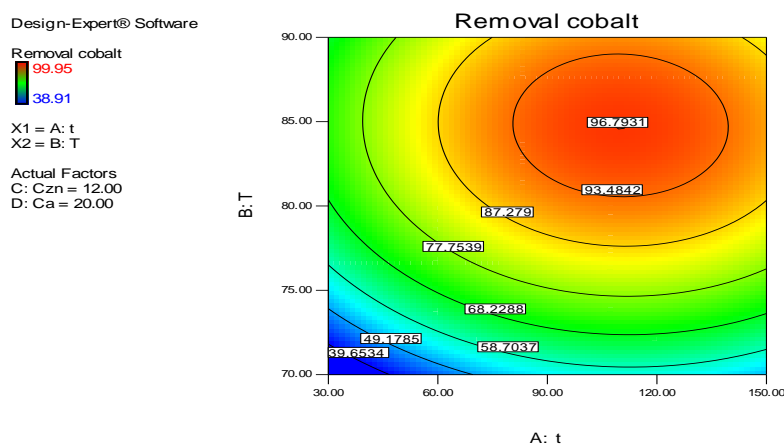
بحث و نتیجه‌گیری

با کاهش دما مصرف انرژی کاهش می‌یابد و با کاهش زمان فرآیند، ظرفیت و یا سرعت انجام فرآیند افزایش از خود نشان می‌دهد. با توجه به میزان اهمیت هر یک از پارامترها در بهینه‌سازی فرآیند، می‌توان با افزایش یکی از این دو پارامتر، دیگری را کاهش داده و نتیجه مطلوب را نیز حفظ کرد. به‌طور کلی، مطالعاتی که در آن اثر دما بر روی سمینتاسیون کبالت بررسی شده است، می‌تواند به دو دسته تقسیم شود: دسته اول مطالعات انجام شده توسط نلسون و همکاران، لوو و همکاران، یانگ و همکاران و توزاوا و همکاران می‌باشد (۴، ۱۳-۱۱). مطالعات آن‌ها

شکل ۴ تاثیر متقابل (همزمان) دما و زمان ماند بر واکنش سمینتاسیون کبالت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش همزمان دما تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند تا ۱۲۰ دقیقه راندمان واکنش حذف کبالت افزایش می‌یابد؛ اما در دماها و زمان‌های بالاتر به دلیل برگشت پذیری رسوب تشکیل شده و حل شدن مجدد آن در محلول، غلظت کبالت در محلول افزایش می‌یابد. برای دستیابی به یک میزان مشخص حذف کبالت، افزایش دما موجب کاهش زمان انجام واکنش و افزایش زمان موجب کاهش دما مورد نیاز برای انجام مطلوب واکنش می‌شود.

(نقاط سبز رنگ) و در مدت زمان ۱۰۰ تا ۱۵۰ دقیقه بیشترین میزان حذف مشاهده شده است. لذا زمان ۱۱۸ دقیقه بدلیل کوتاه شدن زمان انجام فرایند و دمای ۸۴ به دلیل مصرف کمتر انرژی حرارتی نسبت به سایر دما و زمان های انتخاب شد. در زمان‌های بیشتر از ۱۱۸ دقیقه نیز میزان حذف کبالت بیشترین مقدار بوده اما انتخاب این زمان ها شب طولانی تر شدن یا افزایش مدت زمان انجام آنالیزها می‌شود که ضرورتی هم ندارد زیرا در همین زمان انتخاب شده بیشترین کارایی حذف دیده می‌شود.

نشان می‌دهد که افزایش دما به‌طور مداوم منجر به افزایش میزان سمنتاسیون کبالت می‌شود. در این مطالعات، بیش‌ترین میزان حذف کبالت در دماهای بالای ۹۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. دسته دوم مطالعات انجام شده توسط وان در پاس و همکاران، در هر و همکاران و بویانو و همکاران می‌باشد (۱۶-۱۴). نتایج پژوهش‌های آن‌ها مانند پژوهش حاضر نشان می‌دهد که یک دمای مطلوب (۸۵ درجه سانتی‌گراد) وجود دارد که در آن میزان حذف کبالت به بالاترین مقدار می‌رسد با افزایش دما، کاهش قابل توجهی در سمنتاسیون کبالت رخ می‌دهد. بنابراین طبق نتایج حاصله در محدوده دمایی ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد

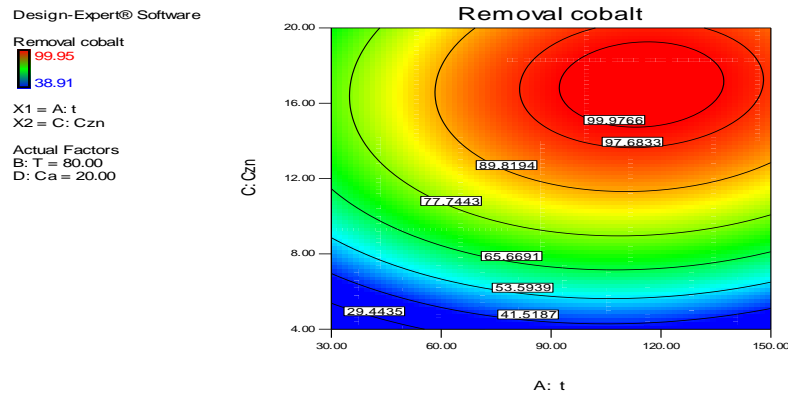


شکل ۴- اثر متقابل دما و زمان بر میزان حذف کبالت

Figure 4. The simultaneous effect of temperature and time on removal of Cobalt

محلول، با افزایش زمان ماند می‌توان مصرف پودر روی را کاهش داد. همچنین در مواقعی که کوتاه‌بودن زمان انجام واکنش اهمیت پیدا می‌کند، می‌توان با افزایش پودر روی، زمان ماند را تا حد زیادی کاهش داد. بویانو و همکاران تاثیر زمان ماند را در کارخانه KCM, Polovdiv که با غلظت اولیه کبالت بین ۲/۶ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کار می‌کند را بررسی کردند (۱۷). نتایج کار آن‌ها نشان داد که بهترین درصد حذف کبالت در زمان ماند بین ۷۵ تا ۹۰ دقیقه اتفاق می‌افتد.

شکل ۵ بیان‌گر تاثیر متقابل غلظت پودر روی و زمان ماند بر حذف کبالت است. افزایش غلظت پودر روی در تمامی زمان‌ها، مطابق شکل ۵ سبب کاهش غلظت کبالت شده است. افزایش غلظت پودر روی سبب افزایش میزان سطح در دسترس برای انجام فرایند احیای کبالت شده که در نتیجه منجر به افزایش تعداد برخورد و برهم‌کنش مناسب بین یون‌های کبالت با ذرات پودر روی جهت انجام فرایند سمنتاسیون می‌شود؛ به‌طوری‌که در زمان‌های ماند پایین نیز کبالت زیادی از محلول حذف می‌گردد. برای دستیابی به یک غلظت مشخص از یون‌های کبالت در

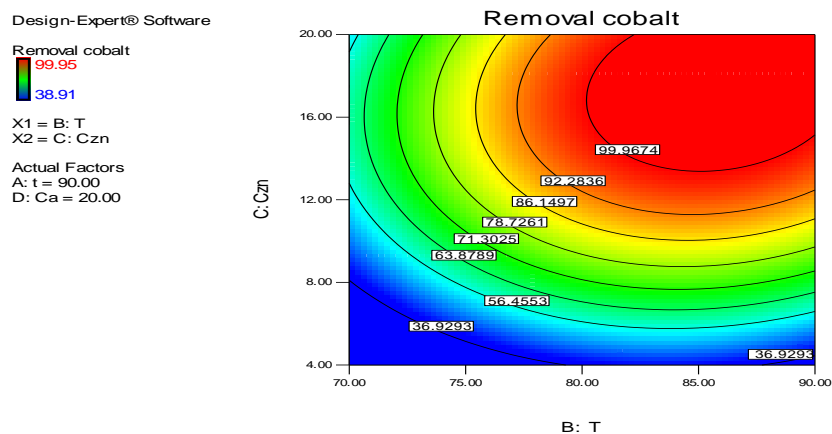


شکل ۵- اثر متقابل زمان و غلظت پودر روی بر میزان حذف کبالت

Figure 5. The simultaneous effect of time and concentration of zinc powder on removal of Cobalt

را کاهش می‌دهد زیرا با افزایش غلظت پودر روی و بدنبال آن افزایش تعداد سایت فعال به جهت برخورد با ذرات کبالت، می‌توان در دماهای کمتر نیز سمنتاسیون انجام شود. لو و همکاران مقدار بهینه پودر روی برای حذف کبالت را ۴ گرم بر لیتر تعیین نمودند. گستره مصرف صنعتی پودر روی در دنیا برای حذف کبالت از محلول‌های مختلف، بین ۴ تا ۶ گرم بر لیتر می‌باشد (۱۸). دلیل اختلاف غلظت پودر روی مورد استفاده در این مقاله غلظت بسیار بالای کبالت در محلول حاصل از لیچینگ رسوب تصفیه گرم می‌باشد.

شکل ۶ تاثیر متقابل دما و غلظت پودر روی بر حذف کبالت را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۶ با افزایش غلظت پودر روی واکنش احیای کبالت در تمامی دماها می‌تواند بازده قابل قبولی داشته باشد. افزایش دما موجب کاهش مصرف پودر روی برای دستیابی به یک غلظت ثابت از یون‌های کبالت می‌شود زیرا با افزایش دما به علت گرماگیر بودن واکنش سمنتاسیون حذف کبالت، میزان انرژی جنبشی یون‌ها و ذرات موجود در محلول افزایش یافته و احتمال برخورد ها افزایش می‌یابد و منجر به رخ دادن فرایند سمنتاسیون مطابق شکل ۱ می‌شود. همچنین افزایش غلظت پودر روی نیز می‌تواند دمای مورد نیاز جهت کامل شدن واکنش



شکل ۶- اثر متقابل دما و غلظت پودر روی بر میزان حذف کبالت

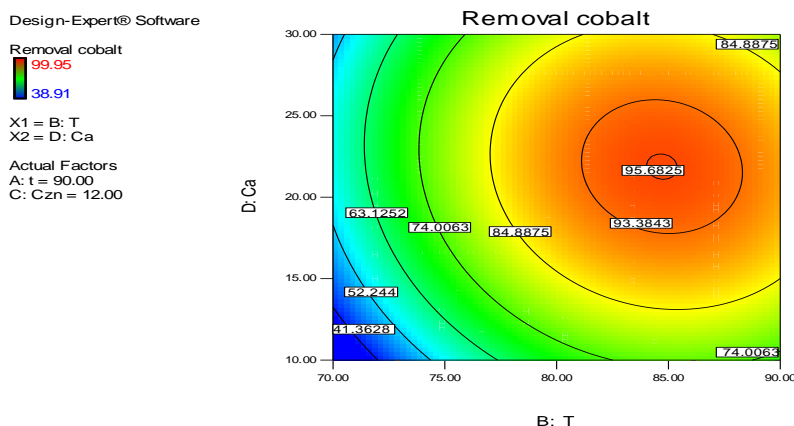
Figure 6. The simultaneous effect of temperature and concentration of zinc powder on removal of Cobalt

حذف کبالت افزایش می‌یابد؛ اما غلظت‌های بالاتر از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر تاثیر چندانی بر افزایش حذف کبالت ندارد. به نظر می‌رسد که از غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به بالاتر، سایت‌های فعال

در شکل ۷ تاثیر همزمان دما و غلظت افزودنی آنتی موان تری اکسید بر روی بازده حذف کبالت آورده شده است. با توجه به شکل ۷ با افزایش غلظت افزودنی تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، میزان

تا ۳ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد که به دلیل اختلاف غلظت‌های اولیه کبالت در محلول حاصل از لیچینگ رسوب تصفیه گرم نسبت به پژوهش‌های دیگر تفاوت زیادی در غلظت آنتیموان تری اکسید مصرفی مشاهده می‌شود (۴، ۱۴ و ۱۹).

تشکیل شده بر روی پودر روی به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد. در مطالعات انجام‌شده توسط نلسون و همکاران، لوو و همکاران و ون‌درپاس و همکاران برای غلظت‌های اولیه پایین‌تر از ۳۰ میلی-گرم بر لیتر از کبالت، غلظت بهینه آنتیموان تری اکسید بین ۱

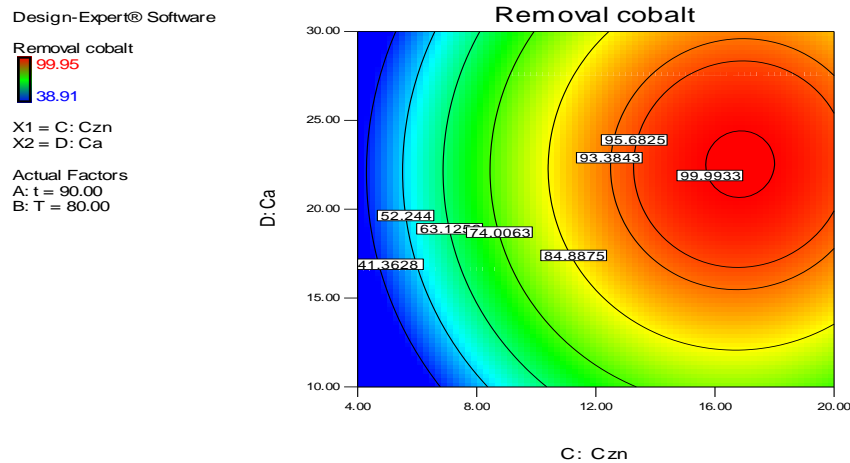


شکل ۷- اثر متقابل دما و غلظت افزودنی بر میزان حذف کبالت

Figure 7. The simultaneous effect of temperature and concentration of additive on removal of Cobalt

تری‌اکسید نیز بازده حذف کبالت بالا می‌باشد. در واقع با افزایش غلظت پودر روی در یک میزان ثابت از افزودنی، میزان سطوح فعال بیشتر می‌شود که نیاز به ماده فعال‌کننده (کاهش دهنده انرژی فعالسازی کبالت)، کاهش می‌یابد. تأثیر سودمند افزایش مقدار پودر روی بر سینتیک سمنتاسیون کبالت در مطالعات انجام شده توسط بویانو و همکاران، نلسون و همکاران، رقوان و همکاران نیز ارائه شده است که نتایج پژوهش حاضر را تایید می‌کند (۱۶، ۲۰-۲۱). با این حال، در هر و همکاران بر این باورند که برای یک غلظت مشخص از فعال‌کننده‌ها، همیشه یک حداکثر تعداد جایگاه‌های فعال وجود دارد که می‌تواند بر روی پودر روی تشکیل شود.

در شکل ۸ اثر متقابل غلظت افزودنی (آنتیموان تری اکسید) و غلظت پودر روی بر میزان حذف کبالت نشان داده شده است. مشخص است که در یک غلظت ثابت از افزودنی، با افزایش میزان پودر روی به دلیل افزایش سطح در دسترس برای انجام واکنش سمنتاسیون، میزان حذف ناخالصی کبالت به شدت افزایش یافته است. واکنش سمنتاسیون کبالت در سطوحی از پودر روی که توسط آنتیموان تری‌اکسید فعال شده باشد بهتر انجام می‌شود زیرا حضور افزودنی سبب کاهش میزان انرژی فعالسازی سمنتاسیون کبالت با پودر روی می‌شود و در شرایط بهینه قبلی فرایند سمنتاسیون منجر به حذف کبالت پراحتی انجام می‌گیرد. مطابق شکل ۸، در غلظت‌های بالا از پودر روی با مقادیر کمتر از آنتیموان



شکل ۸- اثر متقابل غلظت افزودنی و پودر روی بر میزان حذف کبالت

Figure 8. The simultaneous effect of additive and zinc powder concentration on removal of Cobalt

ممکن می‌باشد. با توجه به شکل ۹ مشاهده می‌شود که بهینه‌ترین شرایط در دمای ۸۴ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۱۲/۷۴ گرم بر لیتر از پودر روی، مدت زمان ۱۱۸ دقیقه و غلظت ۲۲/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر از افزودنی به دست آمد. کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر هستند که حد مجاز تعریف شده برای الکترولیز در صنعت روی ایران می‌باشد.

پس از بررسی تاثیر پارامترهای مهم برای دستیابی به بهترین شرایط ممکن با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت، بهینه‌سازی پارامترها انجام شد؛ در واقع هدف از بهینه‌سازی دستیابی به درصد حذف بالای ۹۹/۹٪ برای کبالت در کم‌هزینه‌ترین شرایط با توجه به شرایط بهینه به دست آمده، غلظت ناخالصی‌ها بعد از فرایند تصفیه در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در مشاهده می‌شود غلظت تمام ناخالصی‌های مضر برای الکترولیز

جدول ۳- میانگین غلظت ناخالصی‌ها پس از تصفیه در شرایط بهینه

Table 3. Average concentration of impurities after refining in optimal conditions

یون فلزی	روی	کادمیوم	نیکل	کبالت	آرسنیک	آنتیموان	سرب	مس	آهن	قلع	ژرمانیم
غلظت (mg/L)	۵۹۰۰۰	۰/۸	۰/۵	۱/۲	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱

نتیجه‌گیری

شده محقق شود. نتایج حاصله نشان داد که ۷۵٪ روی موجود در رسوب کیک گرم، بازیابی شده و سپس وارد چرخه تولید روی می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت پارامترهای موثر بر فرایند مانند دما، غلظت پودر روی، زمان ماند و غلظت افزودنی هم‌زمان با کمترین آزمایشات طراحی شده ممکن بررسی شد. همچنین شرایط بهینه برای حذف کبالت در دمای ۸۴ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۱۲/۷۴ گرم بر لیتر از پودر روی، مدت زمان ۱۱۸ دقیقه و غلظت ۲۲/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر از افزودنی حاصل شد و مشخص شد که مقدار پودر روی به عنوان یک افزودنی مورد نیاز برای شروع و انجام فرایند سم‌ناسیون در مرحله تصفیه

در رسوب پسماند (کیک) حاصله از مرحله تصفیه گرم کارخانجات تولیدی ورقه/شمش روی ایران (شرکت کالسیمین یا مجتمع سرب و روی ایران) بین ۱۶ تا ۲۴٪ روی وجود دارد که رهاسازی آن در محیط زیست می‌تواند اثرات بسیار زیان‌باری به همراه داشته باشد و از طرفی به علت با ارزش بودن فلز روی از منظر اقتصادی به علت کاربردهای مهمی همچون استفاده در صنایع گالوانیزه و غیره شاهد از دست رفتن عنصر با ارزشی خواهیم بود. در این پژوهش با لیچینگ رسوب (کیک) و حذف کبالت که اصلی‌ترین ناخالصی موجود در آن می‌باشد، روی موجود برای تولید ورق بازیابی می‌شود تا هر دو هدف اشاره

10. Makhloufi, L., and et al. 1998. *Cementation of Ni²⁺ ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc*. *Electrochimica acta*, Vol. 43, pp. 3159-3164.
11. Tozawa, K., and et al. 1992. *Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides*. *Hydrometallurgy*, Vol. 30, pp. 445-461.
12. Nelson, A., and et al. 2000. *The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation: a critical review*.
13. Yang, D., and et al. 2006. *Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium*. *Hydrometallurgy*, Vol. 81, pp. 62-66.
14. Van der Pas, V. 1995. *A fundamental study of cobalt cementation with zinc dust in the presence of copper and antimony additives*. University of British Columbia.
15. Dreher, T. M., and et al. 2001. *The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives*. *Hydrometallurgy*, Vol. 60, pp. 105-116.
16. Boyanov, B., Konareva, V., Kolev, N. 2004. *Removal of cobalt and nickel from zinc sulphate solutions using activated cementation*. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Vol. 40, pp. 41-55.
17. Boyanov, B. S., Konareva, V.V. Kolev, N. K. 2004. *Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation*. *Hydrometallurgy*, Vol. 73, pp. 163-168.

و دما به عنوان یک عامل محرک نسبت به سایر پارامترها مانند زمان و غلظت افزودنی تاثیر بیشتری بر فرآیند حذف کبالت داشتند.

References

1. Selim, H. M., Amacher, M. C. 1996. *Reactivity and transport of heavy metals in soils*. CRC Press.
2. Hooda, P. 2010. *Trace elements in soils*. John Wiley & Sons.
3. Nikolaidis, C., and et al. 2010. *Heavy metal pollution associated with an abandoned lead-zinc mine in the Kirki Region, NE Greece*. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Vol. 85, pp. 307-312.
4. Lew, R. W., 1994. *The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process*. University of British Columbia.
5. Moradi, S., Zn. 2005, Tehran: Iran University of Science & Technology.
6. Safarzadeh, M. S., and et al., 2011. *Reductive leaching of cobalt from zinc plant purification residues*. *Hydrometallurgy*, Vol. 106, pp. 51-57.
7. Fattahi, A., Rashchi, F., Abkhoshk, E. 2016. *Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue*. *Hydrometallurgy*, Vol. 161, pp. 185-192.
8. Bruins, M. R., Kapil, S., Oehme, F.W., *Microbial resistance to metals in the environment*. *Ecotoxicology and environmental safety*, Vol. 45, pp. 198-207.
9. Friedrich, B., Kruger, J., Mendez-Bernal, G. 2002. *Alternative solution purification in the hydrometallurgical zinc production*. *Metalurgija*, Vol. 8, pp. 85-101.

- levels of cobalt for the zinc electrowinning process.* Hydrometallurgy, Vol. 51, pp. 187-206.
21. Nelson, A., Demopoulos, G., Houlachi, G. 2000. *The effect of solution constituents and novel activators on cobalt cementation.* Canadian metallurgical quarterly, Vol. 39, pp. 175-186.
18. Lu, J., Dreisinger, D., Cooper, W. 1997. *Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride.* Hydrometallurgy, Vol. 45, pp. 305-322.
19. Nelson, A., 1998. *Novel activators in cobalt removal from zinc electrolyte by cementation,* McGill University Montreal, PQ.
20. Raghavan, R., Mohanan, P., Verma, S. 1999. *Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low*