

ارزیابی پارامترهای عملیاتی استحصال روی از لجن کوره بلند با استفاده از روش‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی - شیمیایی

سید احمد شریف نیا^۱، سهیل سروشیان^{۱*}، شهریار شرفی^۱

۱. بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده	مشخصات مقاله
<p>لجن کوره بلند ذوب آهن اصفهان حاوی فلزات سنگین بوده و دفع نامناسب آن‌ها برای محیط زیست مضر است. با توجه به درصد بالای آهن موجود در لجن، بازیابی این عنصر از آن ارزشمند خواهد بود. در این میان حضور حدوداً ۴ درصد روی در لجن، قابلیت بازیابی آهن را به صورت مستقیم محدود می‌کند. هدف از این تحقیق یافتن روش بهینه به منظور حداکثر انحلال یون روی و حداقل انحلال یون آهن توسط روش‌های لیچینگ اتمسفری، ماکروبیو لیچینگ، جدایش مغناطیسی، التراسونیک، آماده‌سازی حرارتی، لیچینگ تحت فشار، مکانو شیمیایی و لیچینگ ترکیبی بوده و همچنین بررسی پارامترهای مؤثر نظیر دما، غلظت حلال، نسبت مایع به جامد و زمان می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که روش آماده‌سازی حرارتی و لیچینگ قلیایی، انحلال روی را ۸۵ درصد افزایش داده و کم‌ترین میزان انحلال آهن (۱/۲ درصد) را به دنبال دارد. مهم‌ترین پارامترها در انحلال روی، دما (۹۰ درجه سانتی‌گراد) و غلظت عامل لیچینگ (۶ مولار) بوده و پارامتر دما در انحلال آهن بیش‌ترین تأثیر را داشته است.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۷ دی ۹۲ دریافت پس از اصلاح: ۳۰ فروردین ۹۳ پذیرش نهایی: ۲۹ مرداد ۹۳</p> <p>کلمات کلیدی: هیدرومتالورژی لجن کوره بلند استحصال روی ماکروبیو لیچینگ مکانو شیمیایی لیچینگ اتوکلاو</p>

۱- مقدمه

لجن کوره بلند عمدتاً حاوی آهن، کربن و مقادیر قابل توجه از فلزات سنگین و قلیایی است که موجب سمی شدن لجن به عنوان یک پسماند صنعتی می‌گردد. در لجن خشک به طور متوسط درصد کمی روی وجود دارد که قابلیت بازیابی آن را به صورت مستقیم محدود می‌کند [۱-۳].

وجود روی در کوره بلند باعث تبخیر در قسمت‌های تحتانی و میعان در قسمت‌های فوقانی شده که این امر باعث اختلال در شرایط کاری کوره می‌گردد [۴-۶]. محدودیت در بازیابی مستقیم لجن و خطرناک بودن آن از لحاظ زیست محیطی، سبب ایجاد مشکل‌هایی در دفع آن می‌شود و همچنین باعث افزایش هزینه‌های دفع آن می‌گردد [۷-۹]. بر این اساس بازیابی لجن کوره بلند و استحصال روی ضمن صرفه‌جویی در هزینه‌های دفع و جلوگیری از آلودگی محیط زیست می‌تواند از هدر رفتن میزان زیادی آهن جلوگیری نماید. فرایندهای مختلفی برای استفاده مجدد و بازیابی لجن کوره بلند، مورد بررسی قرار گرفته است [۶-۱۱]. این فرایندها عمدتاً عبارت از دو روش پیرومتالورژی^۱ و هیدرومتالورژی^۲ می‌باشند [۱۱، ۱۲].

Dutra و همکاران در سال ۲۰۰۶ با استفاده از روش لیچینگ قلیایی موفق به استخراج روی از غبار کوره قوس الکتریک شدند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان می‌دهد که تحت شرایط عملیاتی شامل: زمان انحلال ۴ ساعت، دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت هیدروکسید سدیم (عامل لیچینگ) ۶ مولار، حداکثر میزان بازیابی روی از غبار کوره قوس الکتریک به میزان ۷۴ درصد بدست می‌آید [۸]. سپس Shawabkeh در سال ۲۰۱۰ بر روی استخراج هیدرومتالورژیکی روی از غبار کوره‌های قوس الکتریک در کارخانجات فولاد اردن تحقیق نمود. ایشان از انحلال اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک در غلظت‌های مختلف جهت استحصال روی استفاده نمود. نتایج نشان داد که با استفاده از اسید سولفوریک با غلظت ۰/۱ مولار، دورهمزدن ۹۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر بازیابی روی به میزان ۷۲ درصد بدست می‌آید [۹]. پس از آن Veres و همکاران در سال ۲۰۱۱ با استفاده از روش ماکرو لیچینگ، روی را از لجن کوره بلند بازیابی کردند. آن‌ها عوامل موثر در استخراج از جمله عامل انحلال، غلظت اسید، نسبت جامد به مایع و زمان انحلال را بررسی نمودند. آن‌ها بهترین شرایط

جهت حداکثر انحلال روی و حداقل میزان آهن حل شده را در غلظت اسید سولفوریک ۱ مولار، قدرت میکروویو ۱۶۰ وات، زمان ۲۰ دقیقه تعیین نمودند. تحت این شرایط، آن‌ها حداکثر میزان بازیابی روی (۹۲ درصد) و حداقل میزان انحلال آهن (۵ درصد) را گزارش نموده‌اند [۲]. یک سال بعد، Cantarino و همکاران در سال ۲۰۱۲ عملیات استخراج انتخابی روی از لجن کوره باز را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بیانگر استخراج انتخابی بالای ۹۰ درصد روی در شرایط قلیایی با استفاده از سود سوزآور (۰/۷۵ گرم بر گرم لجن) با زمان انحلال ۳ ساعت و در طی ۳ مرحله لیچینگ می‌باشد [۴].

برای لجن‌های حاوی درصد کم روی، روش هیدرومتالورژی بسیار مناسب‌تر است، زیرا مزایای بسیاری از جمله هزینه و مصرف انرژی کم، کاهش آلودگی و سریع بودن فرایند را دارا می‌باشد [۸، ۱۳، ۱۱]. در عملیات هیدرومتالورژی اولین و مهم‌ترین مرحله لیچینگ و آخرین مرحله الکترووینینگ^۳ می‌باشد که در این مرحله فلز مورد نظر (روی) استخراج می‌گردد [۸]. تمامی مراحل خالص‌سازی و غنی‌سازی یون مورد نظر (روی) میان مراحل لیچینگ و الکترووینینگ نیازمند فاز آلی (LIX) می‌باشد که هزینه‌های عملیاتی نسبتاً بالایی را به واحد تولیدی تحمیل می‌نماید. بدین منظور در این پژوهش از روش‌های مختلف شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی - شیمیایی استفاده شد تا به صورت مقایسه‌ای، روش بهینه لیچینگ و شرایط مناسب جهت استحصال حداکثر روی با کم‌ترین میزان حلالیت آهن انتخاب گردد.

۲- مواد و روش

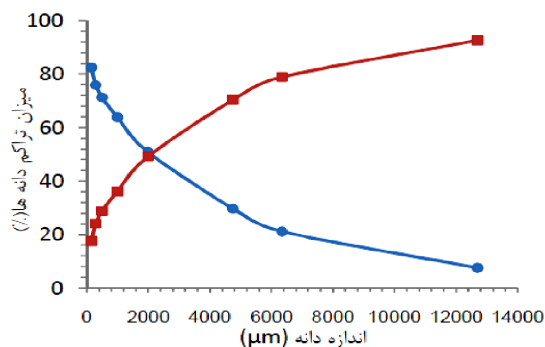
در این تحقیق از لجن کوره بلند تولید شده در کارخانه ذوب آهن اصفهان استفاده گردید. آنالیز توزیع اندازه ذرات به وسیله‌ی دستگاه تجزیه سرنده‌ی تر (۳۰۰+ میکرون) انجام شد. به منظور تعیین ترکیبات مواد معدنی از آنالیز پراش اشعه ایکس مدل Panalytical و آنالیز شیمیایی پلاسمای جفت شده القایی مدل LIBERTY-RL و آنالیز توزین حرارتی مدل PCLuxx ۴۰۹ استفاده گردید. از آنالیز موزبائر مدل SM1201Mossbauer Spectrometer برای تعیین فازهای آهن دار و خاصیت مغناطیسی ترکیبات آن‌ها استفاده شد. به منظور مشخص شدن مورفولوژی ذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO1450 VP استفاده گردید.

1 Pyrometallurgy
2 Hydrometallurgy

3 Electrowinning

جدول ۱- آنالیز شیمیایی نمونه لجن کوره بلند بر حسب ppm.

Ag)	Al	As	Be	Bi	Ca	Cd
۴/۹	۶۰۰۰	<۵	<۱	<۵	۱۹۴۰۰۰	۹
Ce	Co	Cr	Cu	Fe	K	La
۲۴	۱۲	۱۷	۶۶	۷۱۰۰۰	۳۰۰۰	۳۳
Li	Mn	Mo	Ni	P	Pb	S
<۵	۵۳۰۲	<۱	۶۱	۸۰۰	۱۲۶۹۲	۶۴۰۰
Sb	Sc	Sr	Ti	V	Y	Zn
<۵	۹	۸۰۴	۵۰۰	۲۱۴	۱۰	۴۳۸۸۶

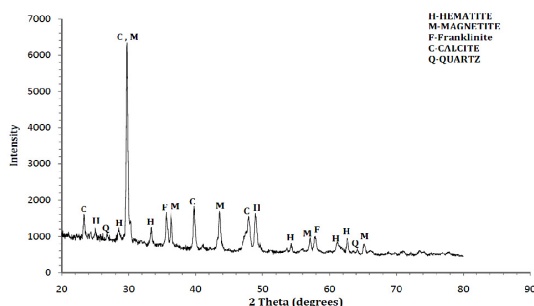


شکل ۱- توزیع تجمعی اندازه ذرات نمونه لجن کوره بلند

غبار کوره بلند می‌باشد و به همین دلیل نیز بیش از ۷۰ درصد ذرات اندازه‌ای کمتر از ۲۰۰۰ میکرون داشته‌اند.

همان‌طور که اشاره شد، ذرات فلزی اغلب در قسمت‌های دانه ریز متمرکز هستند، اما آنالیز مش بندی برای جدا سازی این اجزا از لجن ناموفق بود. از آن جا که نمونه‌ها از لجن گرفته شده از کوره بلند به دست آمده‌اند، دارای مقادیر مختلفی روی نسبت به ترکیب شیمیایی متوسط آن در لجن می‌باشند. ترکیب شیمیایی لجن کوره بلند در جدول (۱) نشان داده شده است. دمش هوا از پایین به بالای کوره بلند، موجب انتقال ذرات سنگ آهن و کک به قسمت‌های فوقانی می‌شود. به همین دلیل لجن دارای مقادیر بالایی از آهن، کربن و کلسیم است. Pb, Zn, Al, Mg, K, Ti, P, عناصری هستند که به صورت جزئی کم در لجن حضور دارند.

به منظور شناسایی فازهای موجود در نمونه لجن کوره بلند از آنالیز XRD استفاده شد. شکل (۲) الگوی تفرق X-Ray نمونه لجن کوره بلند را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است نمودار XRD حضور ۵ فاز عمده شامل هماتیت، مگنتیت، کلسیت، کوارتز و فرانکلینیت را نشان می‌دهد.



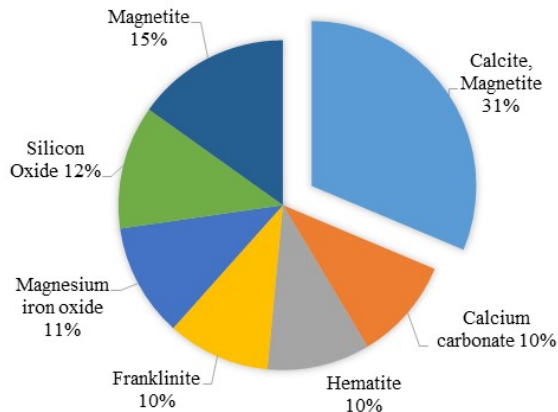
شکل ۲- الگوی تفرق اشعه X نمونه لجن کوره بلند.

تحقیق حاضر در مرحله عملیات لیچینگ و با هدف حذف مراحل خالص‌سازی انجام شده است. بدین ترتیب به منظور افزایش بازدهی فرایند لیچینگ، روش‌های مختلفی از جمله، لیچینگ اتمسفری (راکتور^۱) (انحلال در حلال اسید سولفوریک، با هدف انحلال روی به صورت انتخابی)، ماکروویو (روش برای گرمایش پیش ماده بوده و هدف افزایش راندمان انحلال)، جدایش مغناطیسی (روشی برای حذف ناخالصی‌های موجود)، التراسونیک (با هدف پراکندگی ذرات ریز و متراکم و بهبود ضریب نفوذ)، پیش گرم (افزایش راندمان انحلال)، لیچینگ تحت فشار (اتوکلاو^۲) (با هدف افزایش سرعت انحلال روی)، مکانوشیمیایی (با هدف فعالسازی ساختار پیش ماده قبل از انحلال) و لیچینگ ترکیبی مورد آزمایش قرار گرفتند.

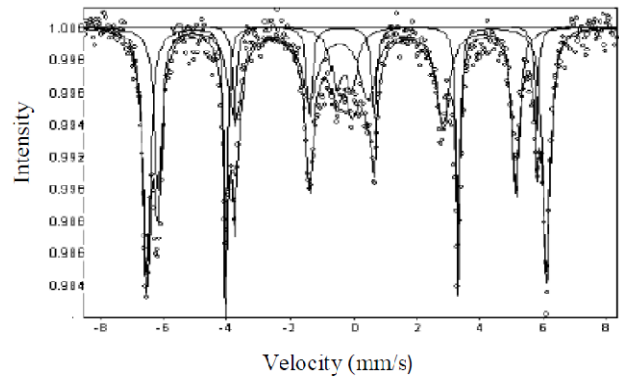
۳- نتایج و بحث

لجن کوره بلند به علت حضور فازهای کربناتی، کمی قلیایی بوده و pH آن ۹/۸۸ است. آنالیز توزیع اندازه ذرات به صورت تجمعی (تجزیه سردی تر (۳۰۰ + میکرون)) نمونه لجن کوره بلند در شکل (۱) آمده است. این شکل بیان‌گر توزیع ناهمگن اندازه ذرات است و دو اندازه عمده را شامل می‌شود، دانه‌های ریز (۱۵۰-۲۰۰۰ میکرون) و دانه‌های درشت‌تر (۲۰۰۰-۱۲۷۰۰ میکرون) که اندازه حدود ۷۰ درصد از آن‌ها کمتر از ۲۰۰۰ میکرون است. همان‌طور که اشاره شد لجن از ذرات ریز غبار توسط غبارگیر اسکروبر حاصل می‌شود. با توجه به این که فلزهای قلیایی از جمله روی در ذرات ریزتر غبار وجود دارد درصد روی تشکیل دهنده در لجن بیش از

4 Reactor
5 Microwave
6 Ultrasonic
7 Autoclave



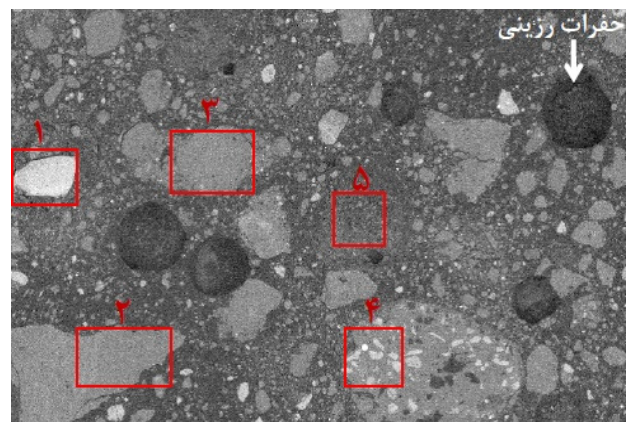
شکل ۴- درصد کیفی فازها طبق آنالیز XRD.



شکل ۳- اسپکتروسکوپی موزبائر لجن کوره بلند.

جدول ۲- پارامترهای آنالیز موزبائر لجن در دمای اتاق.

Doublets				
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	%	
۱	۱/۰۰۷±۰/۰۰۴	۹/۵۶۶±۰/۰۰۷	۵/۲۹	
۲	-۰/۳۲۷±۰/۰۱۳	۰/۴۷۵±۰/۰۲۲	۷/۵۶	
Sextets				
	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Heff(T)	%
۱	۰/۳۰۸±۰/۰۰۱	۰/۱۴۴±۰/۰۰۰۲	۳۹/۳۶۰±۰/۰۱۰	۴۰/۳۱
۲	۰/۵۰۵±۰/۰۰۴	۰/۰۶۰±۰/۰۰۸	۳۵/۱۸۳±۰/۰۱۹	۴۶/۸۴



شکل ۵- تصویر SEM لجن با بزرگ نمایی 100X (200 μm).

همان‌طور که مشاهده می‌شود، جدول فوق به دو دسته غیرمغناطیسی^۱ و مغناطیسی^۲ تقسیم شده که هر کدام شامل دو قسمت می‌شوند که نشان دهنده وجود دو فاز در هر قسمت می‌باشد. طبق آنالیز کیفی XRD دو فاز مغناطیسی شامل $ZnFe_2O_4$ و Fe_3O_4 و دو فاز غیر مغناطیسی شامل Fe_2O_3 و $MgFe_2O_4$ مشخص گردید. (شکل ۲ و ۴).

بدین ترتیب مقدار فاز Fe_3O_4 ، ۴۶/۸۴٪ و فاز $ZnFe_2O_4$ ، ۴۰/۳۱٪ و همچنین فازهای غیر مغناطیسی، فاز Fe_2O_3 ، ۴۶/۸۴٪ و فاز $MgFe_2O_4$ ، ۵/۲۹٪ می‌باشند.

برای بررسی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ساختار ذرات لجن کوره بلند از SEM-EDS استفاده گردید. در شکل (۵) تصویر SEM لجن با بزرگ نمایی $100\times$ نشان داده شده است. تصویر SEM نواحی مختلف آن با بزرگ نمایی بیشتر و آنالیز EDS به همراه توضیح‌های جامع‌تر در شکل ۱۰-۶ آورده شده است.

منبع فازهای هماتیت و مگنتیت کانی‌های آهن می‌باشند. کوارتز عمدتاً از خاکستر شامل کک و همچنین از فلاکس و سنگ آهن ناشی می‌شود. منبع تولید کلسیت، سنگ آهکی است که به عنوان سرباره ساز در کوره بلند استفاده می‌شود. دیگر مواد شناسایی شده، ترکیب‌های آمورفی بودند که عمدتاً از کک حاصل می‌شوند [۱۴-۱۶]. به علاوه مقدار کمی از اکسیدهای کریستالی Fe ، Al ، Pb و دیگر فلزها می‌توانند حضور داشته باشند [۱۷-۱۹]. به منظور شناسایی فازهای آهن‌دار و همچنین فرو مغناطیس، پارامغناطیس و یا دیا مغناطیس بودن این فازها از آنالیز طیف سنج موزبائر (Mössbauer) استفاده گردید (شکل ۳).

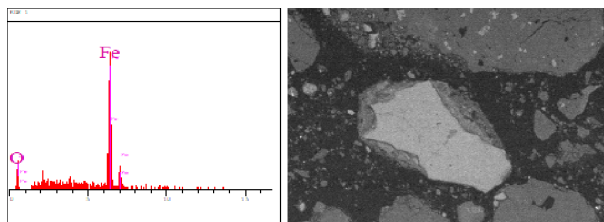
پارامتر آنالیز فوق مانند تغییر ایزومر (IS) و شکاف‌های چهارگانه مغناطیسی (QS) از بر همکنش رزنانسی طیف‌های Fe_3O_4 و Fe_2O_3 موجود در لجن کوره بلند به دست آمد (جدول (۲)).

^۱ Doublets

^۲ Sextets

منطقه (۱)

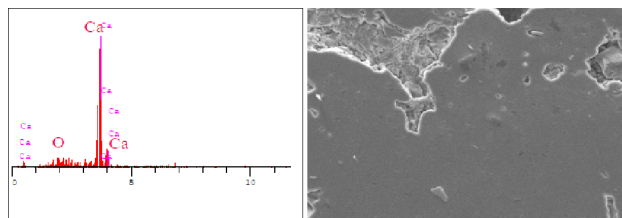
همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، این قسمت روشن‌تر از مناطق دیگر است. که طبق آنالیز منطقه مذکور غنی از آهن بوده و نشان دهنده اکسید آهن (هماتیت یا مگنتیت) می‌باشد.



شکل ۶- منطقه (۱) بزرگنمایی 350X (20 μm).

منطقه (۲)

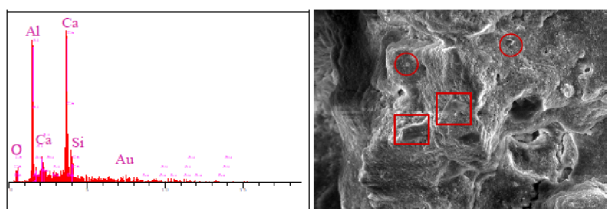
در شکل ۷ صفحات کلسیت (CaCO_3) که می‌توانند به دو صورت تریگونال و هگزاگونال وجود داشته باشند، نشان داده شده است. حضور این کریستال‌ها عمدتاً به فلاکس‌های اضافه شده در طی فرایند کوره بلند مربوط می‌شود.



شکل ۷- منطقه (۲) بزرگنمایی 800X (20 μm).

منطقه (۳)

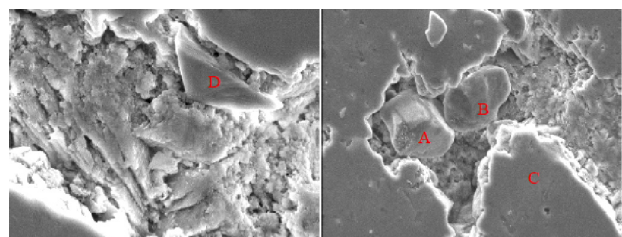
شکل (۸) یک ساختار متخلخل را نشان می‌دهد، که طبق آنالیز، عمده عناصر آن کلسیم است و ناخالصی‌هایی از جمله Si و Al (قسمت‌های دایره شکل) دیده می‌شود. در اکثر مناطق صفحات کلسیت نیز (قسمت‌های نشان داده شده با مربع) قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۸- منطقه (۳) بزرگنمایی 1000X (20 μm).

منطقه (۴)

در شکل ۹ قسمت C باز هم فاز کلسیت به وفور دیده می‌شود. قسمت A طبق آنالیز غنی از Al بوده که احتمال فاز آلومینا در این ناحیه بیشتر است. در قسمت B دو عنصر Fe و Zn مشخص گردید، که می‌توان گفت، این ذره نسبتاً کروی فرانکلینیت است. در قسمت دیگری از منطقه ۴ مورفولوژی دیگری یافت شد، که نام‌گذاری گردید. که این قسمت تیغه‌ای شکل به علت وجود Si به مقدار فراوان، به احتمال زیاد کوارتز (SiO_2) می‌باشد [۱۰].

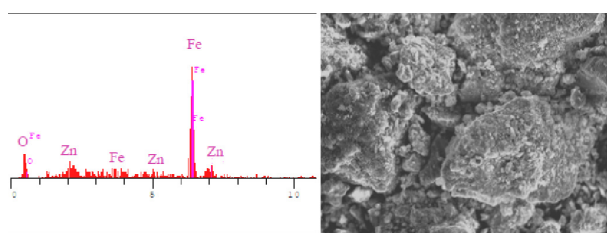


شکل ۹- منطقه (۴) بزرگنمایی 3500X (2 μm).

منطقه (۵)

در منطقه ۵ به علت وجود ذرات نسبتاً کروی و ناصاف (کلوخه ای) و البته حضور عناصری از جمله آهن، روی و اکسیژن احتمال وجود فازهایی مانند هماتیت، مگنتیت، فرانکلینیت و زینکیت بسیار زیاد است. البته وجود فاز زینکیت (ZnO) به شکل ذرات کروی ریز، به علت کم بودن میزان Zn محتمل تر است.

نتایج آنالیز حرارتی (DSC-TG) نمونه لجن کوره بلند در شکل (۱۱) آمده است. نمودار TGA نشان دهنده سه مرحله کاهش وزن است.



شکل ۱۰- منطقه (۵) بزرگنمایی 500X (20 μm).

مرحله اول در دامنه ۳۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده؛ که حدود ۴ درصد کاهش وزن را نشان می‌دهد. این کاهش به تبخیر آب فیزیکی جذب شده در دمای ۳۰-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و کاهش آب شیمیایی جذب شده در دمای ۱۴۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد نسبت داده شده است. مرحله دوم در بازه ۲۳۰-۸۱۰ درجه سانتی‌گراد بوده که طی آن حدوداً ۲۹-۲۸ درصد کاهش وزن رخ داده است. کاهش مذکور عمدتاً به

۳-۱- لیچینگ اتمسفری (راکتور)

این آزمایش در رآکتوری با حجم ۳ لیتر تحت لیچینگ اتمسفری انجام شد. رآکتور شامل یک درپوش می‌باشد، که در مرکز آن یک هم‌زن متصل است؛ و سرعت چرخش آن قابل تنظیم است. سرعت هم‌زدن در تمامی آزمایش‌ها ۵۵۰ (دور بر دقیقه rpm) می‌باشد. بر روی درپوش ۳ دریچه نیز وجود دارد که برای قرار دادن دماسنج جیوه‌ای، اضافه کردن محلول و نمونه بودری می‌باشد. رآکتور را در یک حمام آب قرار داده و توسط ترموستات دما کنترل می‌شود و به منظور ثابت نگه داشتن نسبت مایع به جامد، کاملاً پوشیده گردید.

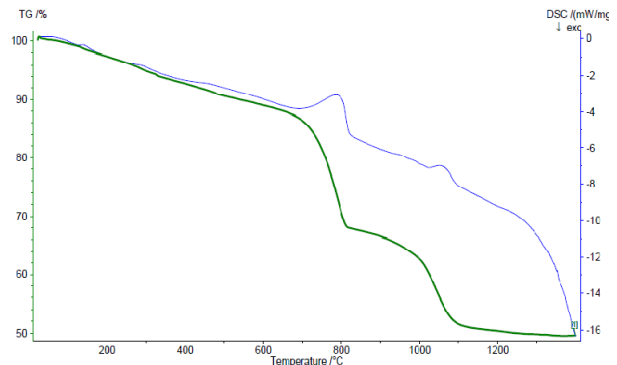
تست‌ها توسط محلول اسید سولفوریک (H_2SO_4) با غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵۰، ۰/۵۰۰ و ۱/۰۰۰ مولار انجام گرفت. حلال با نسبت‌های مایع به جامد ۱۰ و ۲۰ استفاده شد. درجه حرارت‌های مورد استفاده ۲۰، ۵۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار اتمسفر طبیعی می‌باشد. در فاصله‌های زمانی مناسب (۲، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ دقیقه) عملیات انحلال انجام شد. سپس حدود ۵ میلی لیتر از محلول خارج و بعد از فیلتر شدن، توسط اسپکترومتری (ICP) آنالیز گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۳) آمده است (زمان بهینه ۴۵ دقیقه به دست آمد).

جدول ۳- نتایج لیچینگ توسط رآکتور (زمان ۴۵ دقیقه)

غلظت (مولار)	دما (°C)	Zn(%) L/S:10	Fe(%) L/S:10	Zn(%) L/S:20	Fe(%) L/S:20
۰/۱۲۵	۲۰	۵۱/۹۴	۳/۸۴	۶۰/۲۵	۱۲/۷۰
	۵۰	۵۹/۱۱	۴/۶۵	۶۴/۲۵	۱۳/۶۵
	۸۰	۶۸/۹۲	۵/۳۲	۷۵/۴۹	۱۵/۹۷
۰/۲۵۰	۲۰	۶۰/۱۸	۴/۴۱	۶۹/۳۳	۱۵/۷۴
	۵۰	۶۵/۷۹	۵/۸۴	۷۰/۱۶	۱۶/۲۷
	۸۰	۷۴/۳۱	۶/۱۰	۷۹/۰۹	۱۷/۱۰
۰/۵۰۰	۲۰	۶۹/۸۷	۵/۲۴	۷۷/۱۴	۱۶/۰۵
	۵۰	۷۸/۴۹	۶/۰۵	۸۱/۰۶	۱۶/۹۱
	۸۰	۸۰/۹۲	۶/۱۷	۸۳/۵۳	۱۷/۶۷
۱/۰۰۰	۲۰	۷۲/۳۴	۱۱/۸۳	۸۰/۳۷	۲۲/۸۹
	۵۰	۷۹/۹۶	۱۵/۶۱	۸۱/۶۱	۲۸/۳۷
	۸۰	۸۳/۴۵	۱۸/۷۳	۸۵/۹۲	۳۶/۰۹

شرایط بهینه برای لیچینگ لجن کوره بلند توسط رآکتور در غلظت اسید سولفوریک ۰/۵۰۰ مولار، دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نسب مایع به جامد (L/S) ۱۰، زمان لیچینگ ۴۵ دقیقه و تحت فشار اتمسفر به دست آمد (نسبت بازدهی Zn/Fe در شرایط مذکور معادل ۱۳/۱۲ محاسبه شد).

علت آزاد شدن گاز CO_2 طی تجزیه کربنات‌ها (به ویژه $Ca(OH)_2$) و همچنین مقدار جزئی تبخیر آب شیمیایی باقی مانده در مرحله اول می‌باشد. مرحله سوم در دماهای بالا (۸۱۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) با کاهش وزن ۱۷ درصد رخ داده، به دلیل تبخیر Zn و Pb است [۷،۱۲].



شکل ۱۱- آنالیز حرارتی (TGA) نمونه لجن کوره بلند.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، روی موجود در لجن کوره بلند به صورت فرانکلینیت ($ZnFe_2O_4$) و زینکیت (ZnO) است. آهن موجود، به جز فرانکلینیت، اغلب به صورت مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت (Fe_2O_3) می‌باشد. حضور زینکیت در لیچینگ قلیایی و لیچینگ خللی وارد نمی‌کند، زیرا که ساختاری ناپایدار داشته و به سرعت در اسید و قلیا حل می‌گردد. با این حال فرانکلینیت که عمده فاز حاوی روی می‌باشد، در مقابل لیچینگ مقاوم است. اگرچه لیچینگ قلیایی به دلیل انحلال کم آهن، مفید به نظر می‌آید. اما به محیط لیچینگ نسبتاً غلیظ نیاز دارد. از سوی دیگر لیچینگ اسیدی نیازی به محلول غلیظ ندارد، و به همین علت بسیار مقرون به صرفه است، ولی در این حالت مقداری از آهن وارد محلول می‌شود. بدین ترتیب اگر حلالیت آهن کنترل شود، می‌توان شرایط بسیار مناسبی برای استحصال روی فراهم آورد. بدین جهت پارامترها و روش‌های مؤثر به منظور دستیابی به شرایط بهینه لیچینگ (بیش‌ترین انحلال روی و کم‌ترین انحلال آهن) مورد بررسی قرار گرفت. محلول اصلی در بیش‌تر روش‌ها اسید سولفوریک بوده است. بازدهی لیچینگ روی و آهن بر اساس معادله زیر (درصد استخراج روی و آهن) به دست می‌آید:

$$[(C_1 \times V_1) / (W_1 \times C_2)] \times 100\% \quad (1)$$

که W_i (g) جرم نمونه‌ها، V_1 (ml) حجم محلول لیچینگ، C_1 (%,ppm) غلظت روی و آهن در محلول لیچینگ، C_2 (%,ppm) درصد میزان روی و آهن در نمونه‌ها است.

جدول ۴- انحلال روی و آهن نمونه آماده سازی شده توسط

التراسونیک و لیچینگ اتمسفری تحت شرایط بهینه (دمای محیط).

زمان التراسونیک (min)	Zn (%)	Fe (%)
۵	۷۸/۹۶	۶/۱۵
۳۰	۷۹/۵۲	۶/۲۰
۶۰	۸۰/۴۱	۶/۲۲

جدول ۵- انحلال روی و آهن نمونه آماده سازی شده توسط

ماکروبو و لیچینگ اتمسفری تحت شرایط بهینه.

زمان حرارت دهی ماکروبو (min)	Zn (%)	Fe (%)
۲	۸۰/۲۸	۶/۱۵
۵	۸۱/۵۷	۶/۲۲
۱۰	۷۸/۳۶	۶/۲۷
۲۰	۷۳/۲۴	۶/۳۱

۲-۳- جدایش مغناطیسی

در آنالیز موزبائر مشخص گردید، که عمده فازهای آهن-دار در لجن که خاصیت مغناطیسی نیز دارا می‌باشند، فرانکلینیت و مگنتیت هستند. البته خاصیت مغناطیسی فرانکلینیت نسبت به مگنتیت کمتر بوده؛ به همین دلیل توسط جدایش مغناطیس خشک (با شدت میدان مغناطیسی بالا) ذرات درشت مغناطیسی (ذرات مگنتیت) جدا و سپس نمونه توسط رآکتور (تحت شرایط بهینه به دست آمده) لیچینگ گردید. درصد استحصال روی ۸۰/۹۶ و آهن ۵/۴۸ به دست آمد (بازدهی: ۱۴/۷۷). بر خلاف انتظار، میزان انحلال روی افزایش نمی‌یابد. در حالی که انحلال آهن نیز کاهش ناچیزی داشته است. علت این امر پایدار بودن ساختار فرانکلینیت بوده که جدایش تأثیری بر آن نداشته و بدین ترتیب انحلال روی افزایش نمی‌یابد. شاید مقدار کلی ترکیبات اصلی آهن کم شده باشد. ولی به این خاطر که لیچینگ تحت شرایط بهینه انجام می‌شود؛ تأثیر کمی بر کاهش انحلال آهن داشته. بنابراین این روش فقط ۱/۱۳ بازدهی را افزایش داده، که کاربردی نمی‌باشد.

۳-۳- التراسونیک

در روش حاضر، به علت کلوخه‌ای بودن لجن انتظار می‌رفت که التراسونیک سبب پراکندگی ذرات ریز و متراکم، بهبود ضریب نفوذ، جداسازی لایه‌ها و در نهایت باعث افزایش بازیابی روی شود [۱۷]. نمونه‌های بدست آمده از آزمایش التراسونیک در زمان‌های مختلف، توسط رآکتور در شرایط بهینه بدست آمده، تحت لیچینگ قرار گرفت؛ که نتایج در جدول (۴) آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهد، که هیچ بهبودی در استحصال روی به دست نیامده است. دلیل این امر تأثیر ناچیز التراسونیک بر ساختار پایدار فرانکلینیت می‌باشد. البته این روش تحت

شرایطی عملیاتی خواهد بود، که نقش التراسونیک در رآکتور لیچینگ علاوه بر هم زدن به عنوان عامل اغتشاش نیز باشد.

۴-۳- ماکروبو لیچینگ

۱-۴-۳- آماده‌سازی (حرارت دهی توسط ماکروبو)

برخی مواد از جمله فریت و سایر اکسیدهای فلزی مقدار قابل توجهی اشعه‌های ماکروبو را جذب می‌کنند. این رفتار سبب می‌شود تا مواد تحت ماکروبو سریعاً گرم شوند که این عمل می‌تواند منجر به پوسته‌ای شدن و انتشار ترک در ذرات شود [۱۵]. این پدیده می‌تواند تمایل ماده به لیچینگ را افزایش دهد. در این مرحله نمونه لجن داخل بوتله سرامیکی قرار گرفته و درون ماکروبو با توان ۹۰ وات در زمان‌های مختلف حرارت داده شد. بلافاصله پس از حرارت دادن نمونه به رآکتور منتقل شده و تحت شرایط بهینه به دست آمده لیچینگ انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایشات در جدول (۵) به صورت خلاصه گزارش شده است.

بر اساس جدول شماره ۵، عملیات ماکروبو به صورت پیش‌گرم قادر به بهبود استحصال روی نمی‌باشد. و حتی در زمان‌های طولانی سبب کاهش بازیابی نیز می‌شود. زیرا که حرارت دادن طولانی باعث زینتر شدن می‌شود. این موضوع به نقطه ذوب پایین فاز مربوط می‌شود. عدم دستیابی بی به نتایج مطلوب در زمان‌های پایین نیز به دلیل نا کافی بودن زمان مورد نیاز برای ایجاد ترک در ذرات و ساختارهای پایدار می‌باشد.

۲-۴-۳- ماکروبو لیچینگ

در روش ماکروبو لیچینگ می‌بایست از یک کوره ماکروبو که دارای یک همزن به صورت ثابت و یک رآکتور شیشه‌ای درون آن است استفاده شود. متأسفانه به دلیل موجود نبودن این نوع ماکروبو از کوره ماکروبو با دیسک چرخان؛ با قدرت ۹۰ تا ۲۴۰ وات در فرکانس ۲/۴۵ گیگا هرتز استفاده شد.

جدول ۶- بازدهی روی و آهن در عملیات ماکروبیو لیچینگ در ۵ دقیقه

عامل لیچینگ	توان ماکروبیو	L/S	Zn(%)	Fe(%)
اسید سولفوریک ۱ مولار	۹۰ وات	۱۰	۷۳/۵۱	۶/۹۶
		۲۰	۷۵/۳۲	۹/۴۷
	۲۴۰ وات	۱۰	۷۷/۵۹	۸/۰۹
		۲۰	۷۹/۱۴	۱۰/۶۶
اسید سولفوریک ۰/۵ مولار	۹۰ وات	۱۰	۶۲/۱۴	۵/۷۲
		۲۰	۷۱/۴۸	۶/۷۹
	۲۴۰ وات	۱۰	۶۹/۳۸	۵/۸۱
		۲۰	۷۸/۵۲	۷/۵۳

جدول ۷- بازدهی روی و آهن پس از عملیات حرارت دهی.

عامل لیچینگ	دما (°C)	زمان (min)	L/S	Zn (%)	Fe (%)
اسید سولفوریک ۰/۵ مولار	۳۵	۲۰	۱۰	۹۲/۲۸	۲۱/۶۰
سدیم هیدروکسید ۶ مولار	۹۰	۲۴۰	۱۰	۸۵/۴۶	۱/۲۷

جدول ۸- درجه حرارت و فشار برای لیچینگ تحت فشار.

دما (°C)	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰
فشار (بار)	۱	۵	۱۵	۵۰

۳-۵-۲- لیچینگ قلیایی پس از آماده سازی

نیمی دیگر از جامد به دست آمده به راکتور منتقل و توسط قلیا (سود سوزآور (NaOH) ۶ مولار) در دمای ۹۰°C و به مدت ۴ ساعت لیچینگ گردید. افزایش دما در این آزمایش نسبت به شرایط بهینه بدین علت بود؛ که آهن در قلیا قابلیت انحلال کمی داشته و دما مشخصاً بر انحلال روی تأثیر گذاشته است. نتایج به دست آمده در جدول (۷) گزارش شده است.

نتایج به دست آمده برای لیچینگ قلیایی پس از تجزیه حرارتی کاملاً موفقیت آمیز بوده است. در مورد لیچینگ اسیدی با وجود انحلال زیاد روی متأسفانه انحلال آهن نیز زیاد می‌باشد. دلیل این امر تجزیه دیگر فازهای آهن دار و همچنین افزایش ضریب نفوذ آهن در اثر حرارت دهی می‌باشد.

۳-۶- لیچینگ تحت فشار (اتو کلاو)

در این مرحله آزمایشات لیچینگ در یک اتوکلاو ۵ لیتری انجام گردید. کنترل کننده دما با دقت $\pm 1^\circ\text{C}$ بوده و شامل یک سیستم خنک کننده می‌باشد. عمل اغتشاش توسط یک پروانه مغناطیسی از جنس تیتانیوم انجام گرفت. سرعت اغتشاش ثابت و برابر با ۵۵۰ دور بر دقیقه (rpm) بود. اتوکلاو مذکور مجهز به دستگاه تزریق اسید و سیستم برداشت نمونه می‌باشد. لیچینگ توسط ۹۰۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک با غلظت ۰/۳ مولار با نسبت مایع به جامد ۱۰ مورد آزمایش قرار گرفت و درجه حرارت و فشار مورد استفاده در جدول ۸ داده شده است.

زمان‌های استفاده شده ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه است. سپس نمونه‌های محلول از پالپ اتوکلاو جمع‌آوری و فیلتر شده و

در فاصله‌های زمانی مناسب (پس از لیچینگ توسط اسید سولفوریک) حدود ۵ میلی‌لیتر از محلول خارج و پس از فیلتر شدن توسط ICP آنالیز شد. پس از رسیدن به زمان مناسب لیچینگ، سریعاً با استفاده از ترموکوپل دستی دمای محلول اندازه گیری شد. در تمام آزمایش‌ها غلظت روی و حلالیت روی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و نتایج این آزمایش‌ها در جدول (۶) آمده است.

عملیات ماکروبیو نمونه لجن کوره بلند موجب انحلال خیلی سریع فاز روی می‌شود؛ و لیچینگ در زمان ۵ دقیقه کامل می‌گردد. مصرف انرژی نیز در این روش بسیار کم است.

۳-۵-۳- آماده سازی توسط عملیات حرارت دهی

در این روش به منظور افزایش استحصال روی از لجن، سعی گردید فرآیند فرآیندیت قبل از مرحله لیچینگ توسط حرارت دهی تجزیه گردد. در یک بوته چینی، ۴۰ گرم از لجن همراه با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۸ گرم اسید سولفوریک غلیظ مخلوط و سپس توسط تراسونیک همگن کرده و در یک کوره عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. سپس جامد به دست آمده پس از سرد شدن تا دمای اتاق، به دو قسمت تقسیم گردید.

۳-۵-۱- لیچینگ اسیدی پس از آماده سازی

نیمی از جامد به دست آمده، پس از حرارت دهی توسط راکتور در اسید سولفوریک و تحت شرایط بهینه البته با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد مورد لیچینگ قرار گرفت. علت کاهش دما نسبت به شرایط بهینه، امکان کاهش انحلال آهن بود. سپس محلول به دست آمده، فیلتر شده و توسط (ICP) آنالیز گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۷) آمده است.

جدول ۹- شرایط بهینه برای لیچینگ تحت فشار

غلظت	دما	فشار	زمان	نسبت L/S	میزان انحلال	
اسید سولفوریک ۰/۳ مولار	۱۵۰°C	۵ بار	۲۰ دقیقه	۱۰	Zn(%) = ۷۳/۴۴	Fe(%) = ۴/۱۳

جدول ۱۰- بازدهی روی و آهن پس از لیچینگ مکانو شیمیایی

روش مکانوشیمیایی	قطر گلوله (mm)	نسبت وزنی	زمان (min)	Zn(%)	Fe(%)
فعال‌سازی مکانیکی (بال میل)	۱۰	۱۰	۲۴۰	۸۳/۰۲	۲۱/۹۲
جار میل - اسید سولفوریک	۱۰	۳۰	۱۲۰	۸۱/۷۹	۵/۶۴

۳-۷-۲- مکانو شیمیایی

اگر فعال‌سازی مکانیکی و لیچینگ شیمیایی در یک مرحله مشترک جمع شوند، می‌توان حداکثر ظرفیت‌های انحلال را انتظار داشت [۹]. بنابراین، لیچینگ مکانیکی- شیمیایی در مزایای عملیاتی و اقتصادی لیچینگ روی از لجن مشارکت می‌کند و نقش به‌سزایی را ایفا می‌نماید. بدین منظور از جار میل با محفظه آلومینوسیلیکاتی (مقاوم در برابر محیط اسیدی)، حاوی گلوله فولاد ضد زنگ با قطر ۱۰ میلی‌متر استفاده گردید، در این آزمایش نسبت جرم گلوله به ماده خام برابر ۳۰ به ۱، غلظت اسید سولفوریک برابر ۵/۵ مول بر لیتر و دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد است و حجم نیز با اضافه کردن آب ثابت نگه داشته شد. سپس به منظور انجام آزمایش، درب جارمیل توسط واشر لاستیکی، گیره و پیچ مخصوص محکم گردید، و توسط دستگاه جار گردان به مدت ۱۲۰ دقیقه عملیات مکانو شیمیایی انجام گردید. در نهایت محلول حاصل از لیچینگ به منظور بررسی تحت آنالیز ICP قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول (۱۰) نشان داده شده است.

۳-۸- لیچینگ ترکیبی

در این روش حدود ۵۰ میلی لیتر از محلول حاصله از لیچینگ تحت فشار اتمسفر (با شرایط بهینه)، جدا و به درون یک بشر انتقال یافته و شرایط رآکتور توسط یک هات پلیت به همراه هم‌زن مغناطیسی و یک درپوش سلفونی، بازسازی گردید. سپس در ادامه به منظور تغییر pH، ایجاد شرایط رسوب آهن و نهایتاً افزایش بازدهی، از روش اضافه کردن اسید و قلیا به صورت قطره‌ای استفاده گردید. به دلیل آنکه رآکتور حجم بالایی از محلول اولیه را در خود جا داده و به همین خاطر نیاز به محلول ثانویه اسید و قلیا غلیظ با حجم بالا می‌باشد، آزمایش‌ها در رآکتور انجام نگرفته است.

محلول صاف شده به دست می‌آید. دما و فشار اثرات کمی بر عملکرد انحلال یا استخراج روی دارد. در واقع یک افزایش نسبتاً کوچک در فشار ۵ بار در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به وجود آمده و سرعت لیچینگ روی افزایش یافته است. با توجه به رقیق بودن اسید، روی در محلول حل و آهن به صورت فاز جامد باقی مانده است. تأثیر اصلی فشار بر بازدهی لیچینگ، جلوگیری از انحلال آهن می‌باشد. دلیل این امر این است که فشار سبب ناپایداری یون Fe^{2+} شده و طبق دی‌گرام‌های پوربه به صورت اکسید رسوب می‌کند. نتایج حاصله از بهینه‌ترین شرایط به دست آمده در جدول (۹) گزارش شده است.

۳-۷-۳ لیچینگ مکانیکی شیمیایی

با استفاده از این روش تلاش گردید که طی فعال‌سازی مکانیکی، ساختار بلوری ماده و فازها بی‌نظم گردیده و یک حالت نیمه پایدار (به ویژه در ساختار فرانکلینیت) ایجاد شود [۱۹]. به منظور رسیدن به چنین شرایطی از دو روش زیر استفاده گردید.

۳-۷-۱- فعال سازی مکانیکی

فعال‌سازی مکانیکی سبب می‌شود که سطح موثر ذرات افزایش یافته و در نتیجه امکان واکنش فازها با محلول افزایش یابد. بدین منظور ۴۰ گرم نمونه لجن کوره بلند درون محفظه از جنس فولاد زنگ نزن ریخته شد. از نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و گلوله فولادی به قطر ۱۰ میلی‌متر استفاده گردید. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت و با سرعت ۴۰۰ rpm در آسیاب سیاره‌ای پر انرژی آسیاب گردید. سپس پودر حاصله توسط رآکتور (تحت شرایط بهینه به دست آمده) لیچینگ گردید. حاصل نتایج در جدول (۹) آورده شده است.

جدول ۱۱- بازدهی روی و آهن پس از لیچینگ ترکیبی.

عامل لیچینگ ترکیبی	غلظت (مولار)	دما (°C)	زمان (min)	Zn(%)	Fe(%)
محلول راکتور NaOH+	۶	۸۰	۱۰	۸۰/۶۹	۲/۰۴
محلول راکتور HCl+	۴	۸۰	۲۴۰	۷۹/۸۵	۲/۶۳

جدول ۱۲- مقایسه و بررسی نتایج به دست آمده.

روش لیچینگ		Zn(%)	Fe(%)	Zn/Fe
لیچینگ اتمسفری (راکتور)		۸۱/۸۲	۶/۱۷	۱۳/۲۶
جدایش مغناطیسی		۸۳/۶۷	۵/۶۹	۱۴/۶۷
التراسونیک		۸۲/۷۴	۵/۹۸	۱۳/۸۴
ماکروبو لیچینگ	آماده سازی	۸۲/۷۸	۶/۲۰	۱۳/۳۵
	لیچینگ + ماکروبو	۸۰/۹۵	۶/۱۴	۱۳/۱۸
حرارت دهی	لیچینگ اسیدی	۹۲/۲۸	۲۱/۶۰	۴/۲۷
	لیچینگ قلیایی	۸۵/۴۶	۱/۲۷	۶۷/۲۹
لیچینگ تحت فشار (اتوکلاو)		۷۹/۴۴	۴/۱۳	۱۹/۲۳
مکانیکی شیمیایی	فعال سازی مکانیکی	۸۳/۰۲	۱۴/۳۶	۵/۷۸
	مکانوشیمیایی	۸۴۰۴/۷۹	۵/۵۷	۱۴/۹۰
لیچینگ ترکیبی	سدیم هیدروکسید	۸۰/۶۹	۲/۰۴	۳۹/۵۵
	هیدروکلریدریک	۷۹/۸۵	۲/۶۳	۳۰/۳۶

بوده (در حدود ۲۴۰ دقیقه) و مکانیزم رسوب آهن نیز متفاوت می باشد. علت بالا بودن دما در این روش یون Fe^{3+} تمایل به واکنش داشته و در این حالت به علت واکنش پذیری بالای کلر، آهن از حالت اکسیدی به صورت $FeCl_3$ رسوب کرده و بازدهی افزایش می یابد. علت طولانی تر شدن زمان آزمایش نیز به این دلیل می باشد که علاوه بر افزایش pH به طور هم زمان احتمال رسوب آهن به صورت فاز $FeCl_3$ افزایش یابد. در این روش میزان انحلال روی، ۷۹/۸۵ و آهن ۲/۶۳ درصد به دست آمد.

۴- نتیجه گیری

بازیابی و جدایش فلزات خصوصاً روی از لجن کوره بلند، یک ایده قابل اجرا در صنایع آهن و فولاد است. این حقیقت که بازیافت این لجن به طور مستقیم و یا دفن آن به دلیل وجود ضایعات سمی امکان پذیر نیست، لذا فرایند بازیابی آن الزامی می گردد. به منظور بررسی و مقایسه روش های مختلف لیچینگ ذکر شده و تعیین مؤثرترین و بهینه ترین روش بازدهی نتایج حاصل از هر آزمایش در جدول (۱۲) آورده شده است.

همان طور که ملاحظه می شود حداکثر بازدهی (بیش ترین انحلال روی و کمترین انحلال آهن) مربوط به روش آماده سازی حرارتی و لیچینگ قلیایی می باشد. البته لیچینگ

۳-۸-۱- اضافه کردن قلیا NaOH به محلول لیچینگ

سپس زمان کافی به منظور رسیدن دمای محلول به ۸۰ درجه سانتی گراد داده شد و عملیات همگن سازی دما توسط همزن مغناطیسی صورت گرفت. سپس قلیا NaOH با غلظت ۶ مولار به صورت قطره ای به محلول اضافه کرده تا pH محلول افزایش یابد. طبق دیاگرام های پوربه زمانی که pH به مقدار ۳ برسد آهن رسوب می نماید (دمای بالای عملیات سبب کاهش حد حلالیت یون های آهن گشته، و رسوب در pH پایین تری نسبت به دمای اتاق رخ می دهد). البته باید توجه داشت چون دما بالا می باشد، pH بیش از حد افزایش نیابد. زیرا احتمال رسوب یون Zn^{2+} به صورت فرانکلینیت نیز می باشد. در دمای بالا حد رسوب یون Zn^{2+} از ۴/۵۵ به ۳/۹۱ درصد کاهش یافته و به همین خاطر، آزمایش نیاز به دقت فراوانی دارد. این روش به صورت کلی تأثیری بر انحلال روی نداشته و مقدار آن ۸۰/۶۹ درصد به دست می آید. اما تأثیر اصلی این روش بر کاهش چشم گیر آهن بوده، که درصد آن تا میزان ۲/۰۴ درصد کاهش می یابد. نتایج به دست آمده در جدول (۱۱) نشان داده شده است.

۳-۸-۲- اضافه کردن اسید HCl به محلول لیچینگ

این روش نیز همانند روش قبل بوده؛ با این تفاوت که به جای قلیا از اسید کلریدریک (HCl) ۴ مولار استفاده گردیده است. مدت زمان این آزمایش نسبت به روش قبل طولانی تر

ترکیبی توسط هیدروکلریدریک نیاز به زمان زیادی داشته است.

مراجع

- [1] Asadi Zeydabadi, B., Mowla, D., Shariat, M.H., Fathi Kalajahi (1998). "Zinc Recovery from Blast Furnace Flue" *Hydrometallurgy* 47, 113- 125
- [2] Ján Vereš1, Štefan Jakabský , Michal Lovás (2011) " Zinc recovery from iron and steel making wastes by conventional and microwave assisted leaching " *Acta Montanistica Slovaca Ročník* 16, 185-191
- [3] Zuzana Hoang Trung, Frantisek Kukurugya, Zita Takacova, Dusan Orac, Martina Laubertova, Andrea Miskufova, Tomas Havlik (2011) " Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge " *Journal of Hazardous Materials* 192 ,1100– 1107
- [4] Marcos Vinícius Cantarino, Celso de Carvalho Filho, Marcelo Borges Mansur (2012) "Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges" *Hydrometallurgy* 111-112 , 124-128
- [5] Šárka Langová, Juraj Leško, Dalibor Matýsek (2009) "Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid" *Hydrometallurgy* 95, 179-182
- [6] Tom' a's Havlík , Bruna Vidor e Souza, Andrea Moura Bernardes, Ivo André Homrich Schneider, Andrea Mi'skufov' a (2006) "Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust" *Journal of Hazardous Materials* B135 , 311-318
- [7] P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, A. Katsiapi, S. Agatzini-Leonardou (2010) "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid " *Journal of Hazardous Materials* 179 , 1-7
- [8] A.J.B. Dutra, P.R.P. Paiva, L.M. Tavares (2006) "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust " *Minerals Engineering* 19 , 478-48.
- [9] Reyad A. Shawabkeh (2010) " Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust" *Hydrometallurgy* 104 , 61-65
- [10] Das, B., Prakash, S., Reddy, P.S.R., Misra, V.N.: (2007), " An Overview of Utilization of Slag and Sludge from Steel Industries". *Resources, Conservation and Recycling* 50 (1), 40-57.
- [11] Kelebek, S., Yörük, S., Davis, B. (2004) : "Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching ". *Minerals Engineering* 17, 285-291.
- [12] Machado J.G., Brehm, F.A., Moraes, C.A., Santos, C.A., Vilela, A.C., Cunha, J.B.: Chemical, (2006) "Physical, Structural and Morphological characterization of the electric arc furnace dust". *Journal of Hazardous Materials* 136 (3), 953-960.
- [13] Mansfeldt, T., Dohrmann, R. (2004) : " Chemical and Mineralogical Characterization of Blast-Furnace Sludge

اسیدی این روش نیز، بیشترین انحلال روی را در مقایسه با تمامی روش‌ها دارا می‌باشد. ولی به علت انحلال زیاد آهن، بازدهی کمی داشته. از نقطه نظر مقیاس صنعتی و صرفه اقتصادی روش لیچینگ اتمسفری بسیار مناسب بوده است. پارامترهای اصلی لیچینگ در مورد این روش کاملاً مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید، پارامترهای دما و غلظت محلول تأثیرهای بیش‌تری نسبت به پارامترهای زمان و نسبت مایع به جامد داشته‌اند. تأثیر دما بر انحلال آهن بیش‌تر از انحلال روی بوده ولی هر دو با افزایش دما افزایش می‌یابند. فقط نرخ انحلال آهن بیش‌تر از انحلال روی می‌باشد، علت اصلی این امر تأثیر مستقیم دما بر ضریب نفوذ است. تأثیر غلظت به این گونه می‌باشد که بر هر دو یعنی انحلال آهن و روی تأثیر مستقیم گذاشته است.

روش‌های جدایش مغناطیسی و التراسونیک که هر دو به صورت مراحل آماده سازی نمونه برای مرحله لیچینگ در نظر گرفته شده بودند؛ بازدهی مطلوبی بر عملیات لیچینگ نداشته‌اند. پایین بودن بازدهی روش ماکروبیو لیچینگ به این علت است که از دستگاه مخصوص این روش استفاده نگردید و بجای همزن، از دیسک چرخان استفاده شد. که در نهایت عمل اغتشاش به خوبی انجام نگرفت و انحلال روی و بازدهی کاهش یافت به هر حال حسن این روش پایین بودن زمان عملیات آن می‌باشد.

از روش لیچینگ تحت فشار نتایج مطلوبی به دست آمد، اما این روش در مقیاس آزمایشگاهی کاربرد خواهد داشت؛ و برای حجم‌های بالای صنعتی امکان پذیر نخواهد بود. تأثیر اصلی این روش بیش‌تر بر کاهش انحلال آهن و یا افزایش رسوب آن بوده و تأثیر آن بر انحلال روی کم بوده است.

روش مکانو شیمیایی نیز نتایج نسبتاً مطلوبی داشته؛ ولی زمان بالای این آزمایش، مصرف انرژی بالا، محدودیت در حجم و افزایش جزئی بازدهی نسبت به روش لیچینگ اتمسفری و حتی بازدهی کمتر نسبت به روش جدایش مغناطیسی (که بسیار کم هزینه‌تر و ساده‌تر از این روش می‌باشد) دلایلی بر کاربرد نبودن این روش می‌باشند.

لیچینگ ترکیبی پس از روش آماده‌سازی حرارتی بیش-ترین بازدهی را داشته و اولین ایراد کلی این روش، چند مرحله‌ای بودن آن می‌باشد که این امر نیازمند صرف انرژی و زمان بیشتر است. روش لیچینگ ترکیبی توسط سدیم هیدروکسید نیاز به دقت فراوان داشته و روش لیچینگ

- [17] Esezobor, D.E., Balogun, S.A., (2006). "Zinc accumulation during recycling of iron oxides wastes in the blast furnaces". *Ironmak. Steelmak.* 33, 419-425.
- [18] Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., (2001)." Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes". *Resour.Conserv. Recyc* 33,1-22
- [19] Agrawal, R.K., Pandey, P.K., (2005). "Productive recycling of basic oxygen furnace sludge in integrated steel plant"*J. Sci. Ind. Res.* 64, 702-706.
- from an Abandoned Landfill". *Environ. Sci. Technol.*38, 59-77.
- [14] N. Leclerc, E. Meux, J. Lecuire, (2003) "Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites", *Hydrometallurgy* 70 ,175-183.
- [15] N. Leclerc, E. Meux, J. Lecuire, (2002) "Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritoltriacetate anion and hexahydrated ferric chloride", *J. Hazard. Mater.* B91 ,257-270.
- [16] IZA-a, International Zinc Association:, <http://www.iza.com/uses.html>; 2010[29.07.10].

Evaluation of the process parameters for the zinc extraction from blast furnace sludge using chemical, physical and mechanico-chemical methods

S.Ahmad Sharifnia ¹, Soheil Soroushian ^{1,*}, Shahriar Sharafi ¹

1. Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

ABSTRACT

The blast furnace sludge of Esfahan steel company contains heavy metals therefore its improper disposal is harmful to the environment. However, due to its high iron content, the recovery of iron is valuable, while the presence of about 4% zinc in the sludge has limited the direct recycling of the sludge. The aim of this research was to develop a method for selective dissolution of zinc. The efficiency of different hydrometallurgical methods (including: atmospheric leaching, microwave leaching, magnetic separation, ultrasonic, thermal preparation, autoclave leaching, mechano-chemical and thermal leaching) were used and the influence of temperature, solvent concentration, liquid to solid ratio and operation time on zinc and iron dissolution was determined. Results showed that thermal preparation methods followed by basic leaching leads to 85% increase in dissolution of zinc and the minimum dissolution of iron (1.2%). Also, the most important parameters in dissolution of zinc are temperature (90 °C) and leaching agent concentration (6 molar) and the most effective factor in iron dissolution is temperature.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: December 28, 2013

Revised: April 19, 2014

Accepted: August 20, 2014

Key words:

Hydrometallurgy
blast furnace sludge
extraction of zinc
microwave leaching
mechano-chemical leaching
Autoclav

All right reserved.

* Corresponding author
soheil@uk.ac.ir