

استخراج انتخابی کبالت، منگنز و روی از کیک فیلتر کارخانه فرآوری روی

صغری علی کیا^۱، اسماعیل دره زرشکی^۲، علی بهراد وکیل آباد^۳، امیر صرافی^۴

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

۳- استادیار، گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان

۴- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

(دریافت ۱۳۹۹/۰۶/۰۹، پذیرش ۱۳۹۹/۰۷/۲۷)

چکیده

در فرآیند استحصال الکترولیتی روی، با اضافه کردن پرمنگنات پتاسیم به محلول لیچینگ باردار، رسوب حاوی کبالت برای جداسازی با فرآیند فیلتراسیون گرم حاصل می‌گردد. در این تحقیق فلزات روی، کبالت و منگنز موجود در کیک فیلتراسیون گرم، در دو مرحله لیچینگ انتخابی جداسازی شدند. پارامترهای مورد بررسی در هر انحلال با روش سطح پاسخ مورد طراحی آزمایش و تحلیل نتایج قرار گرفت به طوری که مدل درجه دو انطباق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت. نتایج نشان دادند که در $\text{pH}=1$ و دمای 90°C درجه سانتی‌گراد حدود 88% روی بدون کبالت و منگنز استخراج شد. در مرحله لیچینگ انتخابی کبالت، با افزودن پراکسید هیدروژن (H_2O_2) به سیستم لیچینگ اسیدی در $\text{pH}<1$ ، کبالت به میزان قابل توجهی (91%) استخراج شد. با ترسیب مجدد یون‌های کبالت استخراج شده و لیچینگ انتخابی با H_2O_2 محلولی حاوی یون‌های کبالت با خلوص بالا حاصل شد. از این روش پیشنهادی با تعدیلاتی می‌توان برای استحصال ارزش افزوده از باطله‌های مشابه استفاده کرد.

کلمات کلیدی

کیک فیلتر گرم، لیچینگ، فلزات واسطه، کارخانه روی، بازیافت باطله.

۱- مقدمه

افزایش مقدار آب اکسیژنه باعث ازدیاد انحلال کبالت و منگنز از کیک فیلتر گرم می‌شود. برای جداسازی و بازیابی دو عنصر کبالت و منگنز، فرآیند استخراج با حلال قابل استفاده است [۴]. لیچینگ سنگ معدن حاوی ۱٫۵٪ کبالت و مس ۱٫۶٪ با استفاده از مخلوط اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن در شرایط مختلف استخراج مس و کبالت را تا ۹۰٪ افزایش داده است [۵]. انحلال کاهشی کبالت و منگنز موجود در پسماندهای تصفیه گرم کارخانه‌های روی در محلول‌های اسید سولفوریک و عوامل موثر بررسی شده است. سینتیک لیچینگ کبالت در حضور فنول به وسیله هسته کاهشی کنترل می‌شود [۲]. لیچینگ انتخابی کبالت از پسماند جامد با استفاده از اسید ضعیف به همراه عامل کاهنده متابی سولفیت سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) مورد مطالعه قرار گرفته است [۶]. همچنین، استفاده از دی‌اکسید گوگرد به عنوان عامل کاهنده در لیچینگ کبالت بررسی شده است [۷].

لیچینگ انتخابی فرآیندی است که در آن نمونه مورد نظر لیچ شده به طوری که عنصر مورد نظر به صورت انتخابی و با کمترین ناخالصی وارد فاز محلول می‌شود. اغلب در صنعت از اسید سولفوریک رقیق به عنوان عامل لیچینگ روی استفاده می‌شود [۱]. در این تحقیق فلزات روی، کبالت و منگنز موجود در کیک فیلتر گرم، در دو مرحله لیچینگ انتخابی جداسازی می‌شوند.

۲- بخش تجربی و آزمایش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

اسید سولفوریک صنعتی (۹۸٪)، پراکسید هیدروژن از شرکت مرک (Merck) آلمان تهیه شد. کیک فیلتر گرم از شرکت روی گداز زنجان در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. نمونه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و سپس طی یک مرحله آسیاکاری، به صورت کاملاً دانه‌ریز و نرم درآمد.

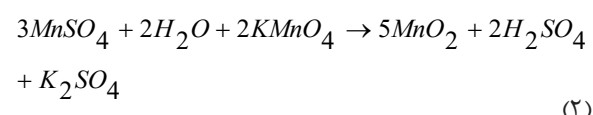
۲-۲- شناسایی فازها و ترکیب شیمیایی

مقادیر عناصر موجود در فیلتر کیک با آنالیز XRF شناسایی شده‌اند که در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به آنالیز XRF نمونه فیلتر کیک گرم، حاوی ۰٫۹٪ کبالت، ۱۰٫۴٪ روی و ۱۶٫۶٪ منگنز بود. افزودن پرمنگنات پتاسیم باعث افزایش درصد منگنز در کیک می‌شود. ۳٫۴٪ آلومینیم احتمالاً

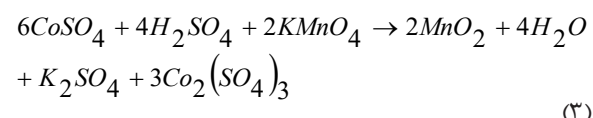
دو راهکار هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی برای مدیریت پسماندهای جامد حاوی فلزات سنگین وجود دارد. به طوری که از فرآیندهای هیدرومتالورژی می‌توان به عنوان راهکار متفاوتی برای استخراج انتخابی با کنترل حلالیت ناخالصی‌ها استفاده کرد.

حضور بیش از حد غلظت ناخالصی‌ها همانند کبالت در محلول ورودی به مرحله الکترولیز و همچنین حضور همزمان ناخالصی‌های مختلف، باعث عدم امکان پذیری فرآیند الکترولیتی روی می‌گردد، بنابراین برای حذف کبالت از اکسیدکننده پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) استفاده می‌گردد. در این فرآیند یون منگنز موجود در محلول تبدیل به دی‌اکسیدمنگنز (واکنش ۱) می‌شود. یون‌های کبالت موجود در محلول قبل از رسوب منگنز به طور قابل توجهی رسوب نمی‌کند. با توجه به جذب بودن سطح دی‌اکسید منگنز بخشی از یون‌های کبالت در حفره‌های موجود در شبکه MnO_2 جذب شده و فرآیند ترسیب هم‌زمان انجام می‌شود، اما بخش عمده آن به صورت کبالت با ظرفیت ۳ نامحلول (واکنش‌های ۲ تا ۴) درمی‌آید. در نتیجه پس از مدت زمان ماند لازم (۱٫۵-۱ ساعت)، محلول کبالت با میزان غلظت کمتر از ۱٫۵-۱ ppm وارد فیلتر پرس شده و در نهایت کیک فیلتر گرم (فیلتر کبالت) تشکیل می‌شود [۲،۱].

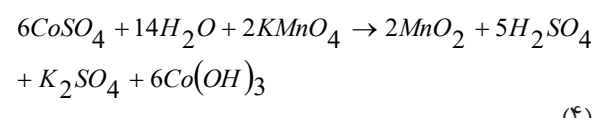
(۱)



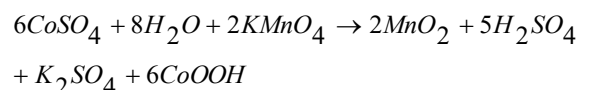
(۲)



(۳)



(۴)



بررسی‌های تحقیقاتی زیادی برای بازیافت کبالت، روی و منگنز از کیک فیلتر گرم به روش استخراج با حلال آلی انجام گرفته اما گران بودن حلال و تعدد مراحل استخراج و احتمال خطرات زیست محیطی ترکیبات آلی، باعث محدودیت استفاده از این روش شده است [۳].

کبالت (III و II) و دی‌اکسید منگنز در نمونه وجود دارند. عناصر روی، کبالت و منگنز موجود در فیلتر کیک شسته، خشک شده و اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی در جدول ۲ آورده شده است.

۲-۳- روش تحقیق

در این آزمایش‌ها از اسید سولفوریک صنعتی به عنوان عامل انحلال و لیچینگ تحت فشار محیط استفاده شد. همه آزمایش‌های ناپیوسته در یک بالن سه دهانه ۰/۵ لیتری مجهز به همزن مکانیکی و کندانسور رفلکس انجام شد. بالن در یک

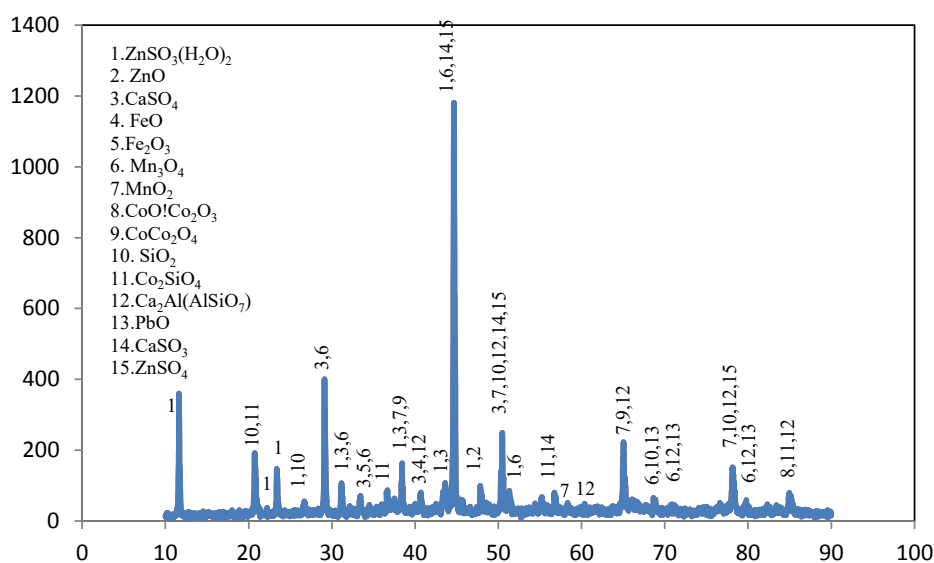
به علت افزودن $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ در مرحله لیچینگ اسیدی فرآیند تولید روی، برای کنترل فلوتور و مقدار پایین آهن (حدود ۰/۶٪) به دلیل حذف آهن در مرحله لیچینگ خنثی است. استفاده آهک برای تنظیم pH در مرحله لیچینگ خنثی و تصفیه گرم می‌تواند علت درصد بالای کلسیم (۱۸/۴٪) باشد و وجود ناخالصی‌ها در آهک نیز از عوامل وجود ۲٪ سیلیس در فیلتر کیک است. برای تشخیص فازهای تشکیل‌دهنده فیلتر کیک از آنالیز کانی‌شناسی به روش XRD با استفاده از نرم‌افزار X-Pert استفاده گردید. طبق تفسیر پیک‌های موجود در نمودار XRD (شکل ۱) سولفیت و اکسید روی، اکسید

جدول ۱: مقدار عناصر موجود در فیلتر کیک با آنالیز XRF

مقدار (درصد)	اکسید عنصر و عنصر	مقدار (درصد)	اکسید عنصر و عنصر	مقدار (درصد)	اکسید عنصر و عنصر
۰/۸۷	MgO	۳/۴	Al ₂ O ₃	۰/۶	Fe ₂ O ₃
۰/۲۶	Na ₂ O	۱۸/۴	CaO	۱۶/۶	MnO
۰/۱۴	TiO ₂	۲۴/۸	SO ₃	۱۰/۴	Zn
۲	SiO ₂	۲۰/۲	LOI	۰/۹	Co
		۰/۶	K ₂ O	۰/۸	PbO

جدول ۲: ترکیب شیمیایی فیلتر کیک شسته و خشک شده

عنصر	Fe	Mn	Zn	Co
مقدار (٪)	۰/۳	۱۸/۴۳	۹/۸	۱/۴۸



شکل ۱: آنالیز XRD جهت شناسایی فازهای فیلتر کیک گرم

وجود عوامل مصرف‌کننده اسید مانند CaO دوباره افزایش یافت در نتیجه مقدار بیشتری از اسید سولفوریک مصرف شد.

۳-۲- لیچینگ انتخابی روی

شرایط لیچینگ را می‌توان از نمودار $[E_h-pH]$ تخمین زد. روی دارای پتانسیل کاهش $۰/۷۶-$ ولت است. با توجه به شکل ۳، مطالعه نمودار نشان می‌دهد که روی ممکن است در $pH \leq ۱۰$ (نقطه A) از فیلتر کیک گرم لیچ و وارد فاز آبی شود. تعداد ۲۷ آزمایش بر اساس طرح فاکتوریلی کامل که نتایج بر اساس میزان استخراج روی و آهن آورده شده است (جدول ۶). به طور معمول لیچینگ انتخابی روی در محیط آلكالی (بازی) انجام می‌گیرد [۸].

۳-۲-۱- شناسایی اثرات معنی‌دار

نتایج حاصل از واریانس مربوط به تاثیر پارامترهای در نظر گرفته شده و همچنین تاثیر متقابل آن‌ها بر روی انحلال روی نشان داد پارامترهای pH، دما، درصد جامد و تاثیر متقابل دما و

حمام آب ترموستات با کنترل درجه حرارت غوطه‌ور گردید. بر اساس مطالعات قبلی زمان بهینه در کلیه آزمایش‌ها ۹۰ دقیقه و سرعت دور همزن ۷۰۰ دور در دقیقه برای تامین سوسپانسیون پایدار ذرات در نظر گرفته شد. میزان انحلال با افزایش سرعت همزدن تا ۶۰۰ دور در دقیقه افزایش می‌یابد. آزمایش‌های لیچینگ اسیدی، بر اساس سه پارامتر با در نظر گرفتن سطوح انتخاب شد. بعد از طی ۹۰ دقیقه، نمونه‌ای ۱۰ میلی‌لیتری از محلول گرفته و فیلتر گردید و پس از آماده‌سازی با دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت. در این تحقیق از نرم‌افزار Design-Expert برای بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ روی و کبالت، تحلیل گرافیکی و تعیین نتایج رگرسیون داده‌ها استفاده شد. این نرم‌افزار قابلیت محاسبه و ارایه آزمون آماری ANOVA، درجه آزادی، معادله رگرسیون، تصاویر ۲ بعدی و ۳ بعدی و تاثیر هر یک از پارامترها و تعیین موقعیت بهینه آن‌ها را دارد. پارامترهای در نظر گرفته شده برای انجام آزمایش لیچینگ انتخابی روی در جدول ۳ ذکر شده است.

جدول ۳: پارامترهای آزمایش لیچینگ انتخابی روی

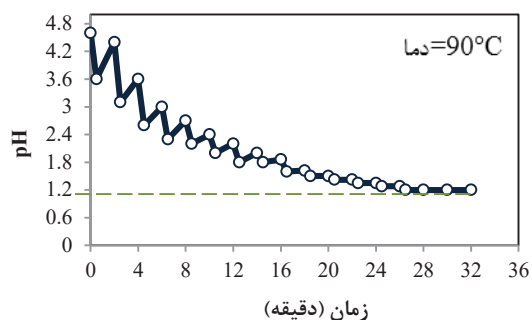
عوامل	سطوح		
pH	۱	۱٫۵	۰
دما (°C)	۷۰	۹۰	۵۰
درصد جامد (%)	۱۰	۱۵	۷

جدول ۴: ترکیب شیمیایی پسماند لیچینگ روی

عنصر	Mn	Zn	Co
مقدار (%)	۲۳٫۹	۱٫۹	۲٫۴۳

جدول ۵: پارامترهای لیچینگ اسیدی به همراه پراکسید هیدروژن

عوامل	سطوح		
pH	۱	۱٫۵	۰
دما (°C)	۷۰	۹۰	۵۰
H ₂ O ₂ (M)	۰٫۰۸۵	۰٫۱۷	۰٫۰۴۳



شکل ۲: تغییرات pH جهت تنظیم pH برابر ۱٫۲

سپس پسماند لیچینگ انتخابی روی با استفاده از فیلتراسیون تحت خلاء جدا و نمونه جامد باقیمانده بدون شستشو در این مرحله به عنوان خوراک مرحله لیچینگ انتخابی کبالت استفاده شد. این نمونه پس از آماده‌سازی اولیه با روش جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت (جدول ۴). پارامترهای در نظر گرفته شده برای انجام آزمایش لیچینگ انتخابی کبالت در جدول ۵ ذکر شده است.

۳- بحث و نتایج

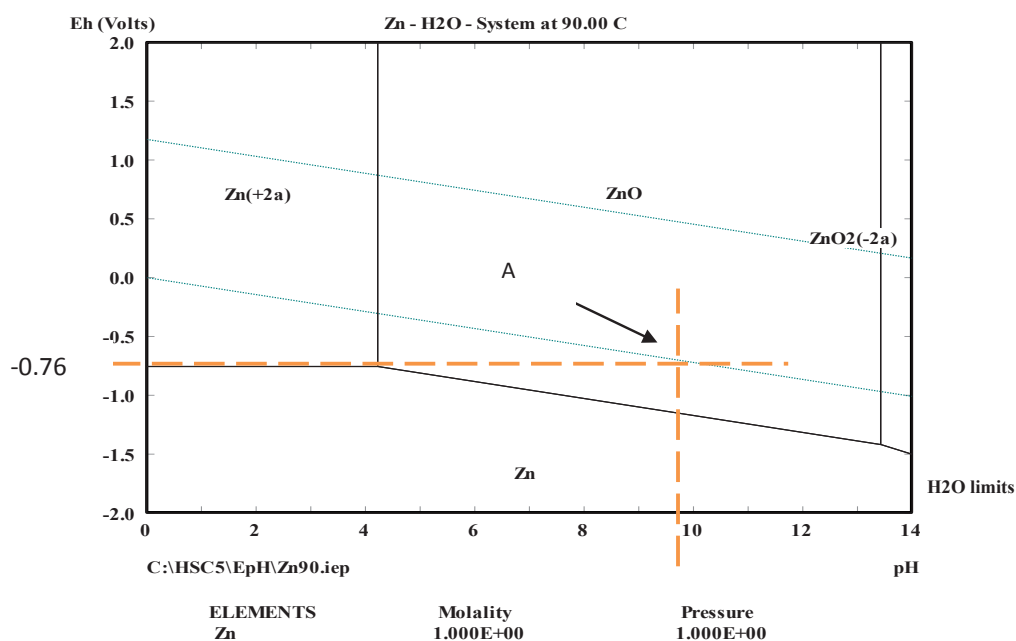
۳-۱- مصرف اسید

حداکثر مصرف اسید در pHهای ۱٫۲ و صفر به ترتیب ۳۲۲ و ۹۲۰ گرم اسید به ازای هر کیلوگرم پسماند به دست آمد. همان‌طور که از شکل ۲ مشخص است، pH در زمان‌های ابتدایی در لحظه اضافه کردن اسید کاهش یافته اما به دلیل

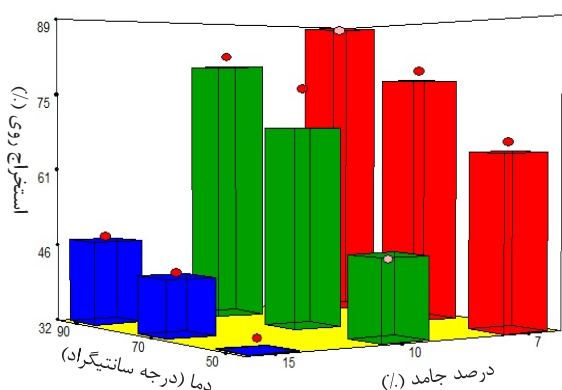
به سولفات روی خالص می‌گردد [۱۰،۹]. مطالعه شکل ۴ نشان می‌دهد افزایش pH از صفر تا یک تاثیر چندانی بر انحلال روی ندارد. طبق شکل ۵ درصد جامد نقش مهمی را ایفا می‌کند. دمای انجام آزمایش در درصدهای جامد بالاتر تاثیر خود را نشان می‌دهند. به طوری که در دمای بالا و درصد جامد پایین بیشترین درصد استخراج روی حاصل گردید.

با افزایش درصد جامد، اسیدیته مهم‌ترین عامل برای انحلال روی به حساب می‌آید. به علت وجود ZnO در فیلتر

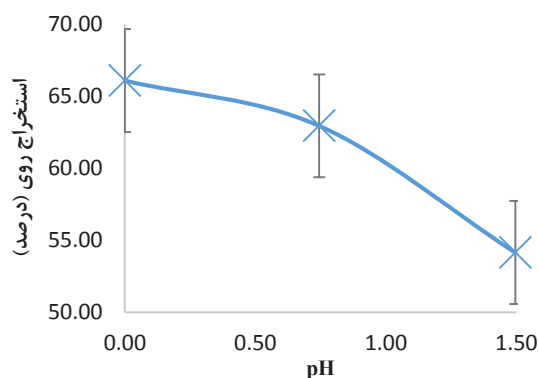
درصد جامد با توجه به prob کمتر از ۰٫۵ موثر است. معنی‌دار بودن تک تک پارامترها در مدل، بیانگر آن است که پارامترهای انتخابی بر روی سیستم تاثیرگذار و به درستی انتخاب شده‌اند. مقادیر بزرگتر از ۰٫۵ نشان‌دهنده معنی‌دار نبودن پارامترها هستند. تاثیر متقابل دما و pH معنی‌دار نیست. گزارش‌های مرتبط نیز نشان می‌دهد دما، اسیدیته، درصد جامد از عوامل اصلی در لیچینگ روی از فیلتر کیک هستند. محلول PLS نهایی پس از طی یک سری فرآیندهای ترسیب برای حذف ناخالصی‌ها، غنی از روی و طی فرآیند کریستالیزاسیون تبدیل



شکل ۳: دیاگرام Eh-pH (90°C) سیستم روی



شکل ۵: تاثیر متقابل دما و درصد جامد بر استخراج روی



شکل ۴: تاثیر pH بر استخراج روی

جدول ۶: درصد بازیابی روی، کبالت و منگنز در فرآیند لیچینگ با اسید سولفوریک

ردیف	دما (°C)	درصد جامد (%)	pH	استخراج روی (%)	استخراج کبالت (%)	استخراج منگنز (%)
۱	۵۰	۷	۰	۶۹	۰	۰
۲	۵۰	۷	۱	۶۶	۰	۰
۳	۵۰	۷	۱٫۵	۵۸	۰	۰
۴	۵۰	۱۰	۰	۵۵٫۳	۰	۰
۵	۵۰	۱۰	۱	۴۶	۰	۰
۶	۵۰	۱۰	۱٫۵	۳۸٫۹	۰	۰
۷	۵۰	۱۵	۰	۳۸٫۱	۰	۰
۸	۵۰	۱۵	۱	۳۴	۰	۰
۹	۵۰	۱۵	۱٫۵	۲۴	۰	۰
۱۰	۷۰	۷	۰	۸۴٫۲	۱٫۵	۰٫۵
۱۱	۷۰	۷	۱	۷۹٫۳	۰	۰
۱۲	۷۰	۷	۱٫۵	۶۸٫۹	۰	۰
۱۳	۷۰	۱۰	۰	۷۲	۱	۰
۱۴	۷۰	۱۰	۱	۷۵٫۸	۰	۰
۱۵	۷۰	۱۰	۱٫۵	۵۸	۰	۰
۱۶	۷۰	۱۵	۰	۴۴	۰	۰
۱۷	۷۰	۱۵	۱	۴۳	۰	۰
۱۸	۷۰	۱۵	۱٫۵	۴۰	۰	۰
۱۹	۹۰	۷	۰	۹۴٫۶	۹	۱
۲۰	۹۰	۷	۱	۸۸	۰٫۵	۰
۲۱	۹۰	۷	۱٫۵	۸۲٫۳	۰	۰
۲۲	۹۰	۱۰	۰	۸۶	۶	۰
۲۳	۹۰	۱۰	۱	۸۲٫۲	۰	۰
۲۴	۹۰	۱۰	۱٫۵	۷۲٫۶	۰	۰
۲۵	۹۰	۱۵	۰	۴۹	۱	۰
۲۶	۹۰	۱۵	۱	۴۸	۰	۰
۲۷	۹۰	۱۵	۱٫۵	۴۵	۰	۰

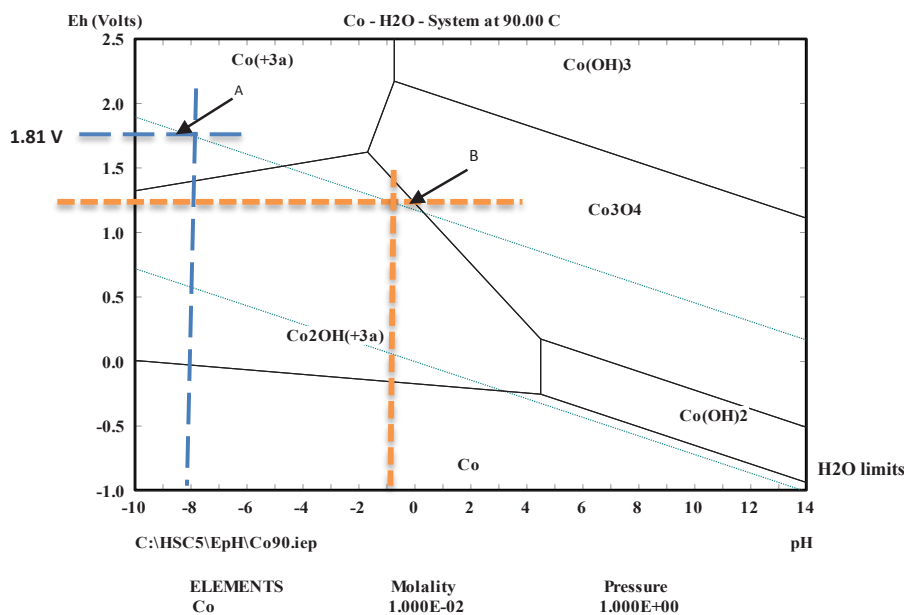
می‌شود [۱۱].

۳-۳- لیچینگ انتخابی کبالت

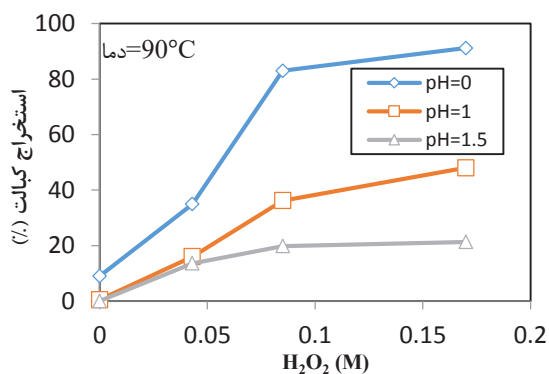
با توجه به نمودار پوربه کبالت- آب در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۶) برای انحلال و پایداری کبالت در فاز محلول به صورت یون‌های سه ظرفیتی نیاز به پتانسیل ۱٫۸۱ ولت و اسیدیته بالا بوده (نقطه A) که به عنوان یک تخمین در نظر گرفته شود. با توجه به عدم دسترسی به چنین پتانسیلی در محیط لیچینگ اسیدی، برای استخراج کبالت به صورت کمپلکس‌های محلول در pH حدود صفر، باید پتانسیل الکترودی محلول به کمتر از ۱٫۲ کاهش یابد (نقطه B).

کیک و خاصیت قلیایی اکسید روی، در درصدهای جامد بالاتر خواص قلیایی محلول بیشتر شده و عوامل مصرف‌کننده اسید مانند CaO نیز افزایش یافته و در نتیجه مقدار بیشتری اسید مصرف می‌شود و استخراج روی کاهش می‌یابد.

عملیات لیچینگ در دمای بالا و اسیدیته بالا (pH پایین) توصیه نمی‌شود. دلیل این امر انحلال بخشی از کبالت و کاهش خلوص محلول لیچینگ است. همچنین در این شرایط مقدار کبالت باقی‌مانده در پسماند جامد کاهش می‌یابد. از طرفی لازم به ذکر است به دلیل حضور بالای میزان آهن در فیلتر کیک، دمای بالا یک مزیت محسوب شده به طوری که آهن به صورت جاروسیت در محلول رسوب داده و بخش زیادی از آهن حذف



شکل ۶: دیاگرام Eh-pH سیستم کبالت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۷: تاثیر pH و H₂O₂ بر بازیابی کبالت

بنابراین، برای انحلال کبالت با ظرفیت سوم نیاز به عامل کاهنده (واکنش ۶) و همچنین کنترل pH محلول لیچینگ (pH < 1) است. انتخاب عامل کاهنده مناسب برای لیچینگ اسید حساس است. افزودن پراکسید هیدروژن پتانسیل الکترودی محلول را کاهش داده و باعث افزایش بازیابی کبالت می‌شود. شکل ۷ شرایط لیچینگ انتخابی کبالت را نشان می‌دهد. همچنین، گزارش شده است که مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید سیتریک ممکن است به صورت کاهشی با افزایش حلالیت کبالت باعث بازیابی قابل توجه آن شود [۱۲].

۳-۴- پارامترهای موثر انحلال کبالت

نتایج حاصل از واریانس مربوط به تاثیر پارامترهای در نظر گرفته شده و همچنین تاثیر متقابل آن‌ها بر روی انحلال کبالت بر اساس پاسخ جدول ۶ نشان داد متغیرهای مورد بررسی دارای بر همکنش معنی‌دار آماری نیستند و از یکدیگر مستقل‌اند. بر اساس شکل ۷ کاهش pH محلول لیچینگ و افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به انحلال بیشتر کبالت منجر شد، به طوری که افزایش بیشتر از ۰٫۱ مولار غلظت پراکسید هیدروژن نقش خیلی مهمی در استخراج کبالت نداشت.

بر اساس داده‌های آزمایشگاهی pH محلول لیچینگ و غلظت پراکسید هیدروژن پارامترهای موثر بر انحلال منگنز در

مرحله لیچینگ انتخابی کبالت شناخته شدند به طوری که در غلظت‌های بالای پراکسید هیدروژن با توجه به شکل ۸ انحلال منگنز به طور قابل توجهی افزایش یافت.

کاهنده‌های دیگری همانند اسید سیتریک و فنول نیز در کنار لیچینگ اسید سولفوریک به افزایش شاخص در انحلال کبالت و منگنز منجر می‌شوند که با تغییر شرایط می‌توان از این کاهنده‌ها برای بهبود شرایط عملیاتی استفاده کرد [۱۲، ۲]. به طور جزئی‌تر، حضور یون‌های کبالت و منگنز در کنار یکدیگر با رفتار متفاوت نسبت به عامل لیچینگ اسیدی (حساسیت بالای کبالت) و عامل کاهنده (حساسیت بالای منگنز) لیچینگ

انتخابی آنها را ممکن می‌سازد [۸].

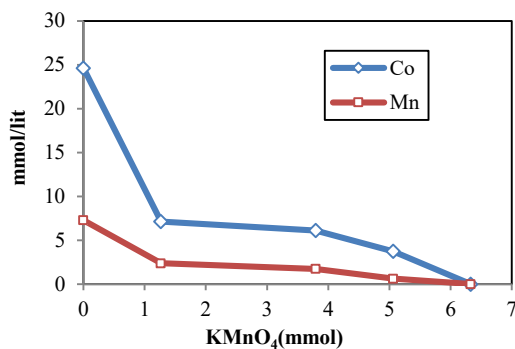
۳-۵- خالص‌سازی کبالت

با توجه به ترکیب درصد اولیه فیلتر کیک (درصد بالای منگنز و درصد پایین کبالت) علی‌رغم درصد استخراج بالای کبالت و درصد استخراج پایین منگنز در مرحله لیچینگ کبالت، مقدار وزنی بر حسب ppm منگنز در محلول لیچینگ تقریباً با کبالت قابل مقایسه و همچنین روی باقی‌مانده از مرحله لیچینگ اسیدی انتخابی روی، در مرحله لیچینگ انتخابی کبالت وارد محلول شد. با ترسیب مجدد یون‌های کبالت و منگنز استخراج شده و لیچینگ انتخابی کبالت رسوب یاد شده، کبالت با خلوص بالاتر به دست آمد. همچنین، حضور کاهنده‌های آلی مثل فنول نیز در افزایش انحلال کبالت و منگنز اثبات شده است [۲].

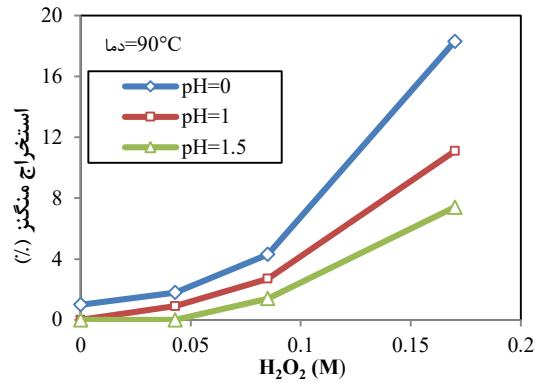
۳-۵-۱- ترسیب مجدد یون‌های کبالت و منگنز

با اضافه کردن عامل اکسند پرمنگنات پتاسیم در pH برابر ۵ به مدت یک ساعت، یون‌های منگنز و کبالت موجود در محلول حاصل از لیچینگ انتخابی کبالت (با توجه به واکنش ۲) رسوب داده شد. محلول بعد از فیلتراسیون حاوی یون‌های روی و فاقد یون‌های کبالت و منگنز بود.

شکل ۹ نشان می‌دهد افزایش پرمنگنات باعث کاهش غلظت تقریباً هم‌زمان کبالت و منگنز شده است. البته روش ترسیب مرحله‌ای نیز برای رسیدن به هدف لیچینگ انتخابی نیز گزارش شده است. به این ترتیب، ابتدا، روی و سپس کبالت به صورت سولفیدی با تغییر شرایط ترسیب داده می‌شود. در نهایت، محلول لیچینگ حاوی منگنز به دست آورده می‌شود [۱۲].



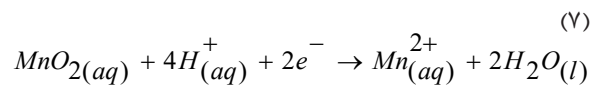
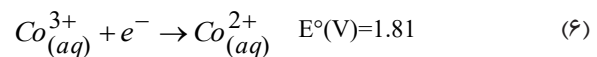
شکل ۹: تاثیر افزایش پرمنگنات پتاسیم بر غلظت کبالت و منگنز



شکل ۸: تاثیر pH و غلظت H_2O_2 بر بازیابی منگنز

با افزودن عامل کاهنده (پراکسید هیدروژن) ابتدا کبالت نسبت به منگنز بیشتر استخراج شد، که می‌توان از لحاظ پتانسیل کاهش توضیح داد. البته اسید سیتریک نیز به عنوان عامل کاهنده ممکن است به افزایش انحلال کبالت منجر شود [۱۲].

در جدول پتانسیل اکسایش-کاهش، هرچه عنصری دارای پتانسیل کاهش بیشتری باشد، تمایل بیشتری به احیا شدن یا تمایل کمتری به اکسید شدن دارد. با مراجعه به این جدول [۱۳]، (واکنش ۶ و ۷) مشاهده می‌شود که Co^{3+} دارای پتانسیل کاهش بیشتری نسبت به MnO_2 است و در نتیجه بیشترین تمایل را برای احیا شدن خود دارد.



$$E^{\circ}(V) = 1.23$$

پسماند جامد باقی‌مانده از مرحله لیچینگ انتخابی کبالت پس از آماده‌سازی اولیه با روش جذب اتمی آنالیز شد و کبالت و روی موجود در آن آنالیز شدند که نتیجه آن در جدول ۷ آورده شده است.

جدول ۷: آنالیز پسماند جامد مربوط به لیچینگ کبالت

عنصر	Mn	Zn	Co
مقدار (%)	۳۸	۰٫۱	۰٫۴

۳-۵-۲- لیچینگ مجدد کبالت

پسماند جامد حاصل از مرحله ترسیب مجدد، در شرایط بهینه استخراج انتخابی کبالت (۹۰ درجه سانتی‌گراد، pH برابر صفر و غلظت ۰/۱ مولار پراکسید هیدروژن در مدت ۹۰ دقیقه) لیچینگ شد. نتایج آنالیز محلول نشان داد محتوای یون کبالت حدود ۱۰۰۰ ppm است به طوری که مقدار روی و منگنز در محلول کمتر از ۱۰ ppm محاسبه شد. شکل ۱۰ شمای عملیاتی نهایی طراحی شده بر اساس آزمایش‌های انجام شده بر روی فلزات اصلی موجود در پسماند (کبالت، منگنز و روی) را نشان می‌دهد.

استخراج منگنز) در دما ۹۰ درجه سانتی‌گراد، pH صفر و غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۱ مولار در مدت ۹۰ دقیقه به دست آمد که در این شرایط ۸۴/۴۵٪ کبالت و ۶/۷۷٪ منگنز استخراج شد.

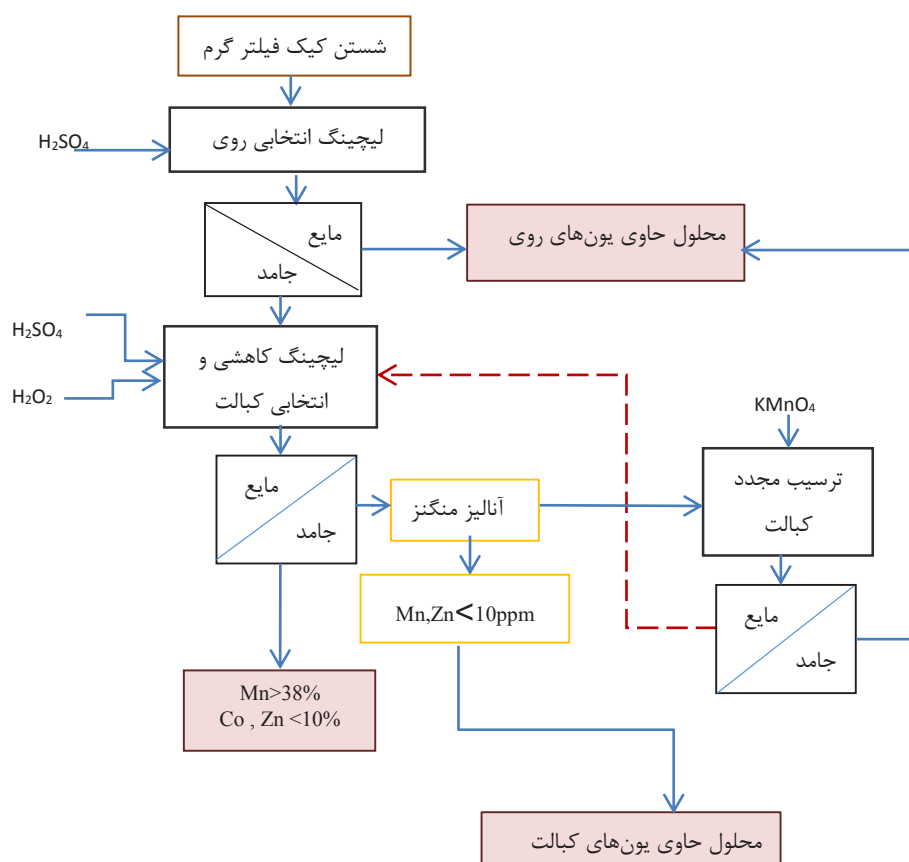
۳. با برگشت پسماند جامد ترسیب مجدد کبالت به مرحله دوم، ناخالصی‌های محلول کبالت کاهش یافت. در شرایط بهینه به دست آمده از مرحله لیچینگ انتخابی کبالت، پسماند جامد مرحله سوم، لیچینگ شد. محلول محتوای حدود ۱۰۰۰ ppm یون کبالت به دست آمد که مقدار روی و منگنز کمتر از ۱۰ ppm بود.

۴- نتیجه‌گیری

۱. شرایط بهینه لیچینگ انتخابی روی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، ۷٪ جامد، pH برابر ۱/۲ و زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد به طوری که در این شرایط ۸۸٪ روی استخراج گردید.
۲. بازیابی بهینه کبالت (حداکثر استخراج کبالت و حداقل

۵- سپاس‌گزاری

بدینوسیله از دانشگاه شهید باهنر کرمان که این مطالعه در آن مرکز انجام شده است و همچنین از داوران ناشناسی که با نقطه نظرات خود، موجب ارتقا کیفیت این مقاله شدند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۱۰: شمای عملیاتی برای جداسازی روی، کبالت و منگنز از کیک فیلتر گرم

۶- مراجع

- "Use of sulphur dioxide as reducing agent in cobalt leaching at Shituru hydrometallurgical plant". Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 102(1): 1-4.
- [8] Ashtari, P., and Pourghahramani, P. (2018). "Hydrometallurgical recycling of cobalt from zinc plants residue". Journal of Material Cycles and Waste Management, 20(1): 155-166.
- [9] Li, B., Wang, X., Wei, Y., Wang, H., and Hu, G. (2017). "Preparation of ZnSO₄·4H₂O using filter cake enriched in calcium and magnesium from the process of zinc hydrometallurgy". Scientific Reports, 7(1): 1-10.
- [10] Behnajady, B., and Moghaddam, J. (2017). "Selective leaching of zinc from hazardous As-bearing zinc plant purification filter cake". Chemical Engineering Research and Design, 117: 564-574.
- [11] Loan, M., Newman, O., Cooper, R., Farrow, J., and Parkinson, G. (2006). "Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy". Hydrometallurgy, 81(2): 104-129.
- [12] Fattahi, A., Rashchi, F., and Abkhoshk, E. (2016). "Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue". Hydrometallurgy, 161: 185-192.
- [13] Zoski Cynthia, G. Ed. (2006). "Handbook of electrochemistry". The Netherlands, Chapter 1, Elsevier, 8-26.
- [1] Habashi, F. (1997). "Handbook of Extractive Metallurgy". In VCH, Weinheim, Chapter 3, Vol. 2 Wiley, 125-145.
- [2] Safarzadeh, M. S., Dhawan, N., Birinci, M., and Moradkhani, D. (2011). "Reductive leaching of cobalt from zinc plant purification residues". Hydrometallurgy, 106(1-2): 51-57.
- [۳] خدادادی دربان، ا.، کلینی، س. م. ج.، مرادخانی، د.، صداقت، ب.، مرزبان، م.؛ ۱۳۸۶؛ "بررسی امکان جلوگیری از انتقال فلزات سنگین پسماندهای کارخانه های تولید روی به محیط زیست". نشریه مهندسی معدن، دوره ۲، شماره ۴، ص ۳۶-۲۹.
- [4] Haghshenas, D., Darvishi, D., Moshefi, S. Z., Keshavarz, A. E., and Sadrnezhad, S. (2007). "Leaching recovery of zinc, cobalt and manganese from zinc purification residue". International Journal of Engineering (TRANSACTIONS B: APPLICATIONS), 20(2): 133-140.
- [5] Seo, S., Choi, W., Kim, M., and Tran, T. (2013). "Leaching of a Cu-Co ore from Congo using sulphuric acidhydrogen peroxide leachants". Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 49(1): 1-7.
- [6] Chong, S., Hawker, W., and Vaughan, J. (2013). "Selective reductive leaching of oxidised cobalt containing residue". Minerals Engineering, 54: 82-87.
- [7] Mwema, M., Mpoyo, M., and Kafumbila, K. (2002).



Imam Khomeini International University
Vol. 7, No. 1, Spring 2022, pp. 39-42



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

DOI: 10.30479/JMRE.2021.14032.1438

Research Paper

Selective Extraction of Cobalt, Manganese and Zinc from the Filter Cake of the Zinc Processing Plant

AliKia S.¹, Darezereshki E.², Behrad Vakylabad A.^{3*}, sarrafi A.⁴

1- M.Sc, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

so.alikia@yahoo.com

2- Assistant Professor, Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

darezereshki@uk.ac.ir

3- Assistant Professor, Dept. of Materials, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

a.behrad@kgut.ac.ir

4- Associate Professor, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

saraafi@mail.uk.ac.ir

(Received: 30 Aug. 2020, Accepted: 18 Oct. 2020)

Abstract: In the electrolytic extraction of zinc, the filter cake of the hot filtration process contains zinc, manganese, and cobalt. In this study, the metals were extracted by using two selective leaching steps. The results showed that at pH = 1 and 90 °C, about 88% of zinc was recovered without cobalt and manganese. In the selective leaching stage, cobalt was significantly extracted (91%) by adding hydrogen peroxide (H₂O₂) to the acidic leaching solution at pH < 1. By reprecipitation of the extracted cobalt and selective leaching with H₂O₂, the solution containing cobalt ions with high purity was obtained.

Keywords: Hot filter cake, Leaching, Transition metals, Zinc plant, Waste recycling.

INTRODUCTION

Recycling transition metals like cobalt, zinc and manganese from the hot filter cake has been practiced by using conventional acid leaching and organic solvent extraction. However, the high price of the solvent and numerous multiple steps are prohibitive. There is also a possibility of environmental hazards of organic compounds [1,2]. Increasing the amount of additive H₂O₂ increases the dissolution of cobalt and manganese which are separated and extracted with solvent extraction process [3]. Further, leaching the ore containing 1.5% cobalt and 1.6% copper with a mixture of sulfuric acid and hydrogen peroxide has increased their recovery by 90% [4]. Also, selective leaching of cobalt from solid waste using weak acid along with the reducing agents like disodium metabisulfite (Na₂S₂O₅), sulfur dioxide, etc. has been studied [5,6].



COPYRIGHTS

©2022 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Considering above-mentioned points, this study was aimed to extract valuable metals from the hot filter cake by using two selective leaching steps.

EXPERIMENTAL SECTION

Hot filter cake from Zanjan-Melt company was used in this research. XRF analysis indicated that the cake contained 0.9% cobalt (Co), 10.4% zinc (Zn) and 16.6% manganese (Mn). Adding potassium permanganate increased the manganese in the cake. In the zinc production process, 3.4% aluminum as $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ was added to neutralize the acidic leaching solution, to control fluoride, and to lower the iron content (about 0.6%). The use of lime to adjust the pH in the neutralizing step can also be the cause of high percentage of calcium (18.4%). Plus, the presence of impurities in the lime may be the reason for 2% silica in the final filter cake.

Research method

All batch experiments were performed in a 0.5 liter, 3-necked balloon flask equipped with a mechanical stirrer and reflux condenser. Sulfuric acid (H_2SO_4) was used as a leaching agent under ambient pressure. The flask was immersed in a thermostatically controlled water bath. The time was fixed on 90 minutes. And, the stirrer speed was 700 rpm to provide a stable suspension. The design of experiments (DOE) was based on 3 parameters at 3 levels. Periodically, 10 ml samples were taken from the solution, filtered and analyzed with atomic absorption spectrophotometer (AAS). Design-Expert software was used to optimize the leaching process, to provide the graphical analysis, and to determine the results of the data regression. This software has the ability to calculate and present ANOVA, degree of freedom, regression equation, 2D and 3D images, effect of each parameters with their optimal position. The considered DOE were as follows: pH at 0, 1 and 1.5; temperature at 50, 70 and 90 °C, and pulp density at 7, 10 and 15% (w/v). 27 tests were conducted in accordance with a full factorial design, the results of which were reported based on the amount of zinc and iron extraction. Then, the zinc leaching residue was separated using vacuum filtration. Afterwards, the solid residue was used as feed for the selective cobalt leaching step. This sample was analyzed with the AAS after initial preparation. The amount of manganese, cobalt and zinc remaining in the residue were 23.9%, 1.9% and 2.43%, respectively. The parameters considered for the cobalt leaching were the same as the previous stage except that H_2O_2 was added to this step at 3 levels of 0.043, 0.085 and 0.17 M.

RESULTS AND DISCUSSION

Selective leaching

Zinc. To dissolve the zinc from the cake, the parameters pH, temperature, pulp density, and the interaction of temperature and pulp density were detected to be significant. The significance of each parameter in the model indicated the correctly selected, affecting parameters. Increasing the pH from 0 to 1 had little effect on zinc dissolution. Nevertheless, the pH and temperature showed significant effect at higher pulp densities (Figure 1) (Positive interaction).

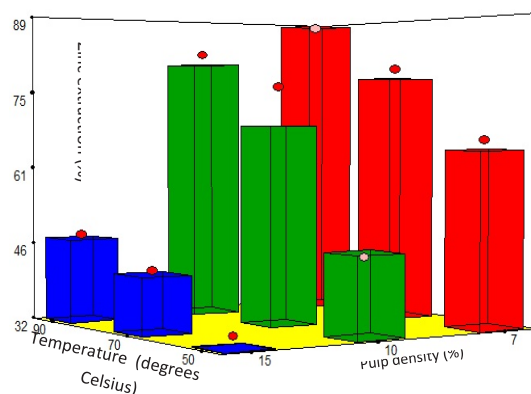


Figure 1. Interaction of temperature and pulp density on zinc extraction

In other words, as the pulp density increases, acidity becomes the most important factor for zinc dissolution (Figure 1). One reason to explain this may be that the filter cake was alkaline due to the presence of ZnO, so that at high pulp density both the soluble alkaline properties and the acid-consuming factors such as CaO were increased. As such, more acid consumption and reduced zinc extraction were resulted. In this step, leaching at high temperatures and acidities (low pHs) was not recommended because of cobalt dissolution, which reduces the purity of the obtained PLS. Additionally, the amount of the remaining cobalt in the solid residue (feed for next step) was decreased. Of course, it should be noted that if the amount of iron in the cake was high, enhanced temperatures could be an advantage because iron may be precipitated as jarosite, resulting the elimination of a large part of this impurity.

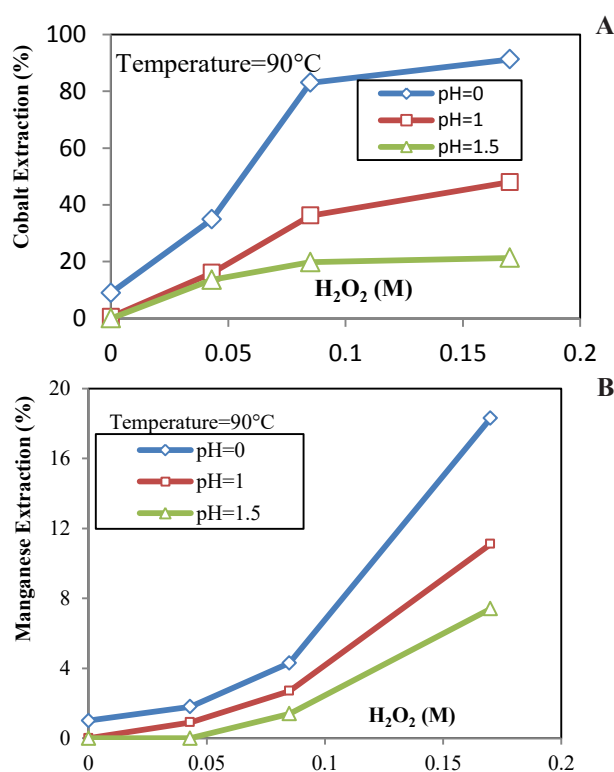


Figure 2. Effect of pH and H₂O₂ on the recovery of A: cobalt and B: manganese

Cobalt. For cobalt dissolution, the studied variables did not have a statistically significant interaction. In Figure 2-A, decreasing the pH and increasing the concentration of H₂O₂ led to further dissolution of Co. By lowering the pH (from 1 to 0), the recovery sharply improved. The pH of the PLS and the concentration of H₂O₂ were identified as the parameters affecting the dissolution of Mn in the selective leaching stage of cobalt (Figure 2-B). The solid residue from this step had a high percentage of manganese (38%) and the minor amounts of Zn (0.1 %) and Co (0.4 %).

Reprecipitation of cobalt and manganese

By adding the oxidizing agent permanganate-potassium at pH 5, Mn and Co ions were precipitated from the PLS. After filtration, the PLS contained concentrated Zn ions.

Cobalt re-leaching

To re-extract cobalt, the cake from the reprecipitation stage was leached under optimal conditions (90 °C, pH 0 and concentration of 0.1 M H₂O₂ for 90 minutes) with the selective leaching characteristics. The solution contained about 1000 ppm of cobalt ions. And, the other ions Zn and Mn were less than 10 ppm.

CONCLUSION

The optimum zinc leaching conditions were obtained at 90 °C, 7% (w/v) pulp density, pH 1.2, and time 90 minutes. Under these conditions, 88% of zinc was leached. Optimum cobalt recovery was achieved at 90 °C, pH 0 and H₂O₂ concentration of 0.1 M within 90 minutes, in which 84.45% of Co and 6.77% of Mn were recovered. Under the optimal conditions obtained from the selective cobalt leaching stage, the solid residue was leached in the third leaching step. The final PLS contained about 1000 ppm of cobalt while zinc and manganese were less than 10 ppm.

Conflict of interest: The authors of the article have not declared any conflict of interest with respect to authorship and publication.

REFERENCES

- [1] Ashtari, P., and Pourghahramani, P. (2018). "Hydrometallurgical recycling of cobalt from zinc plants residue". Journal of Material Cycles and Waste Management, 20(1): 155-166.
- [2] Fattahi, A., Rashchi, F., and Abkhoshk, E. (2016). "Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue". Hydrometallurgy, 161: 185-192.
- [3] Haghshenas, D., Darvishi, D., Moshefi, S. Z., Keshavarz, A. E., and Sadrnezhad, S. (2007). "Leaching recovery of zinc, cobalt and manganese from zinc purification residue". International journal of engineering (TRANSACTIONS B: APPLICATIONS), 20(2): 133-140.
- [4] Seo, S., Choi, W., Kim, M., and Tran, T. (2013). "Leaching of a Cu-Co ore from Congo using sulphuric acid/hydrogen peroxide leachants". Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 49(1): 1-7.
- [5] Chong, S., Hawker, W., and Vaughan, J. (2013). "Selective reductive leaching of oxidised cobalt containing residue". Minerals Engineering, 54: 82-87.
- [6] Mwema, M., Mpoyo, M., and Kafumbila, K. (2002). "Use of sulphur dioxide as reducing agent in cobalt leaching at Shituru hydrometallurgical plant". Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 102(1): 1-4.