

## Replacement of the Chloride Washing Process in the Recovery of Zinc From Steel-Making-Dust with an Environmentally Friendly Method Based on Solvent Extraction

Saeid Karimi<sup>1</sup>, Pedram Ashtari<sup>2</sup>, Mahshad Rafatinia<sup>3</sup>, Zahra Mohammad-Alizadeh<sup>4</sup>, Maryam Akbari<sup>5</sup>, Samad Ghasemi<sup>6</sup>

1- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Mining, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

3- Master of Science Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

4- Bachelor of Science Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

5- Bachelor of Science Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

6- Assistant Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

**Citation:** Karimi S, Ashtari P, Rafatinia M, Mohammad-Alizadeh Z, Akbari M, Ghasemi S. Replacement of the Chloride Washing Process in the Recovery of Zinc From Steel-Making Dust with an Environmentally Friendly Method Based on Solvent Extraction. *Metallurgical Engineering* 2022; 24(4): 276-285 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.560065.1358>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.560065.1358>

### ABSTRACT

The recycling of steel-making dust was investigated using the leaching process in sulfuric acid and the separation of zinc ions by solvent extraction method. Due to the high chloride content of steel-making dust, the spent used in the experiments after the completion of the processes in the first cycle was returned to the beginning of the steel-making furnace dust recycling process to investigate the effect of chloride ions on the extraction of zinc metal. Aqueous solution was prepared by dissolving steel-making dust in sulfuric acid and followed by precipitation of iron in hydroxide form. To separate zinc from aqueous solution, D2EHPA agent was used at a constant temperature of 25 °C and the ratio of aqueous to organic phase was 1:1. The effect of pH parameter in the range of 1-5 and volume concentration of extractant 5-30% on the extraction of zinc in three cycles of return spent were investigated. According to the results, an increase in pH up to about 3, the extraction of zinc increased enormously, and the extraction was almost complete at higher than 3. Also, an increment in D2EHPA concentration enhanced the zinc extraction and the optimum extraction was found to be 30%. Thermodynamic calculations showed that the main active ion of zinc in the leaching solution is  $Zn^{2+}$  and in the first cycles, it controls the absorption mechanism by the D2EHPA extractant. The fitting of thermodynamic data for the 10th cycle also showed that the molar percentage of  $ZnCl^+$  species changes from 2.05 % to 12.86%.

**Keywords:** Steel-Making Dust, Zinc Recycling, Solvent Extraction (SX), Separation of chloride ion, Thermodynamic Calculation.

Received: 12 August 2022

Accepted: 1 January 2023

■ ..... ■

\* *Corresponding Author:*

Pedram Ashtari, PhD

Address: Department of Mining Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

Tel: +98 (81) 38411306

E-mail: p.ashtari@hut.ac.ir

## جایگزینی فرآیند کلر سویی در بازیافت فلز روی از غبار کوره فولادسازی با روشی دوستدار محیط زیست و مبتنی بر استخراج حلالی

سعید کریمی<sup>۱</sup>، \* پدram اشتري<sup>۲</sup>، مهشاد رفعتی نیا<sup>۳</sup>، زهرا محمد علی زاده<sup>۴</sup>، مریم اکبری<sup>۵</sup>، صمد قاسمی<sup>۶</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۴- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۵- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۶- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

### چکیده

در این تحقیق، بازیافت غبار کوره فولادسازی با استفاده از فرآیند لیچینگ در اسید سولفوریک و جداسازی یون روی به روش استخراج حلالی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به محتوای بالای یون کلرید در غبار فولادسازی، آب مورد استفاده در آزمایش‌ها پس از اتمام فرآیندها در چرخه اول دوباره به ابتدای فرآیند بازیافت غبار کوره فولادسازی برگردانده شد تا اثر یون کلرید بر درصد استخراج فلز روی مورد بررسی قرار گیرد. تهیه محلول آبی با انحلال غبار کوره فولادسازی در اسید سولفوریک و در ادامه رسوب‌دهی آهن به صورت هیدروکسیدی انجام پذیرفت. جهت جداسازی یون روی از محلول آبی از استخراج کننده D2EHPA در دمای ثابت ۲۵ °C و نسبت حجمی فاز آبی به آلی ۱:۱ استفاده شد. اثر پارامترهای pH در محدوده ۵-۱ و غلظت حجمی استخراج کننده ۳۰-۵ درصد استخراج فلز روی در سه چرخه آب برگشتی بررسی شدند. طبق نتایج حاصل، با افزایش pH تا حدود ۳، درصد استخراج فلز روی بشدت افزایش پیدا کرد و درصد استخراج تقریباً کامل در pHهای بالاتر از ۳ حاصل شد. همچنین افزایش غلظت استخراج کننده D2EHPA باعث افزایش درصد استخراج روی شده و بهینه مقدار آن ۳۰ درصد حجمی به دست آمد. محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که عمده یون فعال فلز روی در محلول لیچینگ  $Zn^{2+}$  است و در چرخه‌های نخست، مکانیسم جذب توسط استخراج کننده D2EHPA را کنترل می‌کند. برازش داده‌های ترمودینامیکی برای چرخه دهم از افزایش درصد مولی گونه  $ZnCl^+$  از ۲/۰۵ درصد به ۱۲/۸۶ درصد حکایت دارد.

واژه‌های کلیدی: غبار کوره فولادسازی، بازیافت فلز روی، استخراج حلالی، جداسازی یون کلرید، محاسبات ترمودینامیکی.

دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۱ | پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

### ۱. مقدمه

این فلز و میزان ذخایر اکتشاف شده، حدود ۲۰ سال تولید این فلز از منابع اولیه امکان پذیر خواهد بود [۲]. بنابراین بازیافت روی از مواد ثانویه‌ای که محتوی این فلز هستند، از دو حیث بسیار با اهمیت خواهد بود. اولاً از مشکلات زیست محیطی این مواد جلوگیری خواهد کرد و ثانیاً مصرف مواد معدنی این فلز را به مراتب کمتر خواهد کرد [۴]. یکی از منابع ثانویه مهم در تأمین فلز روی، غبار کوره‌های فولادسازی است که دارای مقادیر متفاوتی از فلز روی به صورت فاز اکسیدی (ZnO) یا فریتی ( $ZnFe_2O_4$ ) با توجه به

فلز روی به‌عنوان سومین عنصر غیر آهنی پرمصرف پس از مس و آلومینیم شناخته می‌شود. براساس آمار سال ۲۰۲۱، حدود ۱۴/۱۳ میلیون تن روی تولید شده است که ۸۵ درصد ماده اولیه معدنی برای تولید آن کنسانتره اسفالریت (سولفید روی) است [۱،۲]. با توجه به پیش‌بینی رشد اقتصادی جهان در سال‌های آینده نیاز به تأمین این فلز استراتژیک در سطح دنیا دیده می‌شود [۳]. براساس گزارش سازمان زمین‌شناسی ایالات متحده آمریکا مجموعاً حدود ۲۵۰ میلیون تن ذخایر معدنی روی در جهان می‌باشد. با توجه به میزان تولید سالیانه

\* نویسنده مسئول:

دکتر پدram اشتري

نشانی: همدان، دانشگاه صنعتی همدان، گروه مهندسی معدن.

تلفن: ۳۸۴۱۱۳۰۶ (۸۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: p.ashtari@hut.ac.ir

**جدول ۱.** مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها

ردیف	ماده	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	سازنده
۱	D2EHPA	$C_{16}H_{35}O_4P$	۹۷ درصد	Bayer
۲	کروزن	$C_{12}H_{26}-C_{15}H_{32}$	۹۰ درصد	پالایشگاه نفت تهران
۳	اسید سولفوریک	$H_2SO_4$	۹۸ درصد	مجللی
۴	هیدروکسید سدیم	NaOH	۹۸ درصد	مجللی
۵	نیترات نقره	$AgNO_3$	۹۹/۵ درصد	Merck
۶	EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	۹۹/۵ درصد	Merck
۷	کرومات پتاسیم	$K_2CrO_4$	۹۹ درصد	Merck
۸	پرسولفات آمونیوم	$(NH_4)_2S_2O_8$	۹۸ درصد	چینی-صنعتی

**جدول ۲.** آنالیز غبار فولادسازی مورد استفاده در پژوهش حاضر

عنصر	Zn	Fe	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mn	Cl
غلظت (درصد وزنی)	۵۶/۱۰	۵/۸۰	۲/۲۵	۰/۰۱۰	۰/۰۱۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۸۰	۶/۹۰

مشکلات محیط زیستی عدیده ای می شوند [۱۲، ۱۳]. در این تحقیق، با حذف فرآیند کلر شویی در آب، غبار کوره القایی به صورت مستقیم در اسید سولفوریک حل شده و با ترسیب آهن به روش خنثی سازی، محلول تحت فرآیند استخراج حلالی با استفاده از D2EHPA قرار می گیرد. اثر وجود یون کلرید بر بازدهی جداسازی کاتیون فلز روی در pHها و غلظت های حجمی مختلف D2EHPA مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲. مواد و روش تحقیق

### مواد شیمیایی

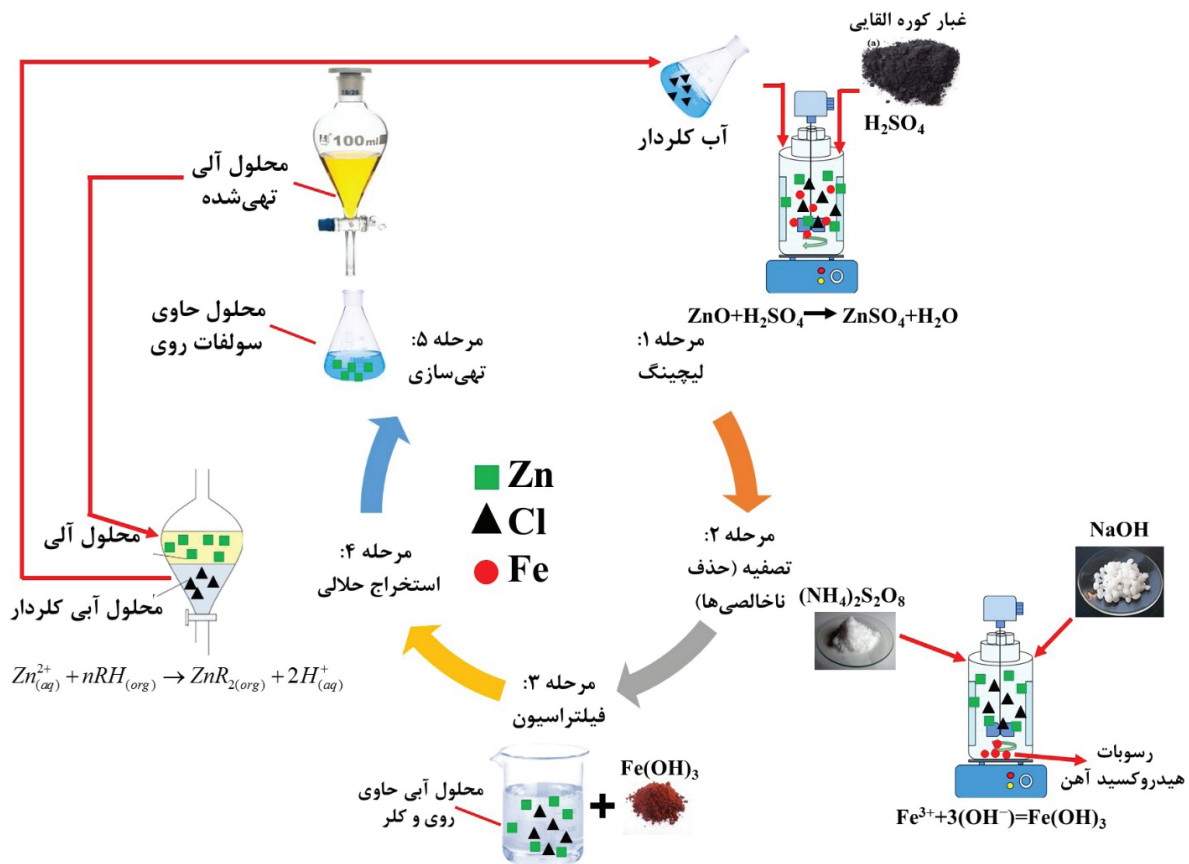
برای انجام آزمایش های استخراج حلالی مورد نظر، از مواد شیمیایی مختلف استفاده شد که مشخصات هر یک از آنها با خصوصیات و شرکت سازنده در جدول ۱ ذکر شده است. در پژوهش حاضر، غبار فولادسازی از شرکت جهان فولاد کرمانشاه تهیه شده است و آنالیز شیمیایی غبار به کمک دستگاه جذب اتمی Varian 240A مورد سنجش قرار گرفته و در جدول ۲ نتایج آن نشان داده شده است. طبق جدول ۲ روی به عنوان اصلی ترین جز این غبار محسوب می شود و پس از آن آهن با ۵/۸۰ درصد و سرب با ۲/۲۵ درصد در رده های بعدی قرار گرفته اند. مقدار کلرید موجود در غبار با روش تر ۶/۹۰ درصد تعیین شد.

جهت شناسایی ترکیبات فازی غبار فولادسازی از دستگاه XRD مدل Philips PW-3710 با پرتو  $CuK\alpha$  و ولتاژ شتاب دهنده ۴۰۰ kV استفاده شد. همچنین به منظور شناسایی فازها از نرم افزار X'pert HighScore Plus نسخه 2.2.2 استفاده شد. طبق فازشناسی صورت گرفته، غبار کوره فولادسازی (القایی) حاوی سه فاز عمده ZnO و  $ZnFe_2O_4$  و کربن هست.

کوره مورد استفاده می باشد. عناصر اصلی در غبار فولادسازی شامل آهن، روی و کلسیم است و سایر عناصر کمتر رایج عبارتند از پتاسیم، منگنز، کلر، کادمیوم، سیلیسیم و سرب. بر اساس محتوای روی، غبار فولادسازی به سه دسته تقسیم می شود: غبار روی کم عیار (کمتر از ۴ درصد وزنی)، غبار روی متوسط عیار (۴ تا ۲۰ درصد وزنی) و غبار روی عیار بالا (بیش از ۲۰ درصد وزنی) [۵]. به طور کلی دو روش پیرومتالورژی [۵، ۶] و هیدرومتالورژی [۴، ۷-۱۰] یا حتی به صورت ترکیب این دو روش جهت بازیافت غبارهای فولادسازی مورد استفاده قرار می گیرد. دو مزیت بسیار مهم روش هیدرومتالورژی باعث شده است که تکنولوژی های جدید به سمت این روش سوق پیدا کنند. اولاً این روش نسبت به روش های پیرومتالورژی به مراتب آلودگی محیط زیست کمتری ایجاد می کند و ثانياً با کمک این روش می توان به فلز روی با خلوص بالاتر دست پیدا کرد. از حلال های متنوعی در روش هیدرومتالورژی استفاده می شود که اسید سولفوریک به عنوان مرسوم ترین آنها هست [۹]. در این بین بازیافت فلزات از غبارهای کوره القایی به مراتب بسیار کمتر از بازیافت غبارهای کوره های قوس الکتریکی (EAF) مورد بررسی قرار گرفته است. در غبارهای کوره القایی وجود کلرید در فرآیند تولید فلز روی به روش هیدرومتالورژی مشکلاتی ایجاد می کند یا ممکن است در تولید مواد سمی مانند دیوکسین در هنگام اعمال گرما دخالت داشته باشد، بنابراین ابتدا باید حذف شود [۱۰]. ترکیبات کلریدی در غبار فولادی شامل کلرید سدیم (NaCl)، کلرید پتاسیم (KCl)، هیدروکسی کلرید سرب (PbOHCl) و حتی کلرید روی ( $ZnCl_2$ ) است [۱۰، ۱۱]. شستشوی کلرید با آب به عنوان حلال، یکی از روش های مرسوم در کلر زدایی از غبارهای فولادسازی به شمار می رود که متأسفانه موجب

جدول ۳. آنالیز محلول حاصل از لیچینگ غبار فولادسازی و آهن زدایی شده به روش رسوب دهی

عنصر	Zn	Fe	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mg	Mn	Cl
غلظت در محلول لیچینگ (ppm)	۲۴۵۰۰	۱۱۸۰	۱۱/۲	۳۶	۱۰/۸	۱/۶	۰/۶	۳۹	۴۱	-
غلظت در محلول پس از رسوب دهی آهن (ppm)	۲۳۱۰۰	۳/۵	۲/۳	۳۹	۹/۲	۱/۵	۰/۶	۳۸	۳۹	۳۷۲۰



شکل ۱. طرح‌واره آزمایش‌های انجام گرفته در این پژوهش.

با اضافه کردن پرسولفات آمونیوم جهت اکسیداسیون آهن (II) به آهن (III) و هیدروکسید سدیم جهت تنظیم pH در حدود ۴/۵ انجام گرفت شد. پس از یک ساعت فرایند ترسیب آهن، فیلتراسیون محلول انجام شد. فیلتریت حاصل تحت آنالیزهای لازم قرار گرفت و از آن در فرآیند استخراج حلالی به عنوان محلول آبی استفاده شد. آنالیزهای فلز روی و کلرید محلول‌های آبی به ترتیب با استفاده از روش تیتراسیون با EDTA و موهر [۱۶، ۱۷] انجام گرفتند.

#### تهیه محلول آبی

جهت بررسی استخراج فلز روی از محلول آبی حاصل از فرآیند لیچینگ در حضور ناخالصی آمیون کلر، از استخراج کننده D2EHPA استفاده شد. این استخراج کننده با استفاده از رقیق کننده کروزن با نسبت‌های حجمی ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰

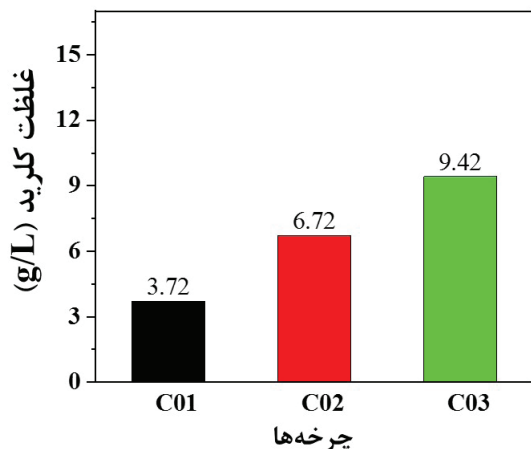
از لحاظ فراوانی براساس پژوهش قبلی [۱۴] حدود ۶۵ درصد مربوط به فاز اکسید روی است، ۱۵/۹ درصد فاز فریت روی و بقیه به ناخالصی‌ها و کربن اختصاص می‌یابد.

#### تهیه محلول آبی

آزمایش‌های لیچینگ در اسید سولفوریک بدون هیچ‌گونه عملیات پیش فراوری انجام گرفتند. این فرآیند با افزودن ۵۰ گرم از غبار کوره القایی به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب تازه یا آب برگشتی از فرآیند استخراج حلالی انجام گرفت (با هدف تهیه محلول سولفات روی با غلظت ۲۵ گرم بر لیتر). با اضافه کردن تدریجی اسید سولفوریک، pH محلول به ۱/۵ رسانده شد و پس از ثابت شدن دما در ۷۰ درجه سانتیگراد، محلول به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس در ادامه طبق روش ذکر شده در پژوهش قبلی [۱۵]، فرآیند ترسیب آهن

درصد حجمی تهیه شد.

در نظر گرفت که حد حلالیت کلرید در آب بیش از ۲۰۰ گرم بر لیتر است [۱۸].



شکل ۲. تغییرات غلظت کلرید در محلول حاصل از لیچینگ غبار کوره القایی در طول سه چرخه.

### فرآیند استخراج حلالی

به منظور مطالعه اثر یون کلرید بر میزان استخراج فلز روی طی فرآیند استخراج حلالی با استفاده از D2EHPA، ابتدا در هر مرحله پارامترهای موثر شامل غلظت استخراج کننده (D2EHPA) و pH مورد بررسی قرار گرفتند. همه آزمایش‌های استخراج حلالی در دمای ۲۵ °C و نسبت حجمی فاز آلی به آبی برابر با ۱:۱ انجام شدند. سپس در غلظت حجمی بهینه D2EHPA و pH بهینه، ۳ لیتر از محلول آبی حاوی یون روی تحت فرآیند استخراج حلالی قرار گرفت. در ادامه با استفاده از محلول آبی اسید سولفوریک غلیظ (۲۵۰ گرم بر لیتر) تحت فرآیند تهیه‌سازی قرار گرفت. محلول آبی حاصل از فرآیند استخراج حلالی جهت لیچینگ در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند در سه چرخه انجام گرفت تا اثر تجمع کلرید بر استخراج حلالی مورد مطالعه قرار گیرد. شکل ۱ فرآیند آزمایش‌های لیچینگ، استخراج حلالی و تهیه‌سازی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

### ۳. نتایج و بحث

#### لیچینگ و خنثی‌سازی

جدول ۳ آنالیز شیمیایی محلول حاصل از لیچینگ غبار فولادسازی و رسوب‌دهی آهن را نشان می‌دهد. طبق آنالیز محلول و غبار فولادسازی، بازدهی لیچینگ حدود ۹۳ درصد به دست آمد که نشان از حلالیت نسبتاً خوب روی دارد. همچنین غلظت آهن نشان می‌دهد که همه آهن در شرایط لیچینگ در نظر گرفته شده قابلیت انحلال نداشته و مقداری از آن داخل فاز جامد (کیک) باقی می‌ماند. همانطور که از آنالیز محلول رسوب دهی آهن مشخص است، ناخالصی آهن با اضافه کردن پرسولفات آمونیوم و هیدروکسید سدیم حین فرآیند خنثی‌سازی به طور کامل حذف شده است. با توجه به ایجاد پیوندهای قوی بین کاتیون آهن و D2EHPA، حذف این یون از محلول آبی و قبل از شروع فرآیند استخراج حلالی بسیار ضروری است.

شکل ۲ تغییرات غلظت یون کلرید در چرخه‌های اول، دوم و سوم محلول حاصل از لیچینگ غبار کوره القایی را نشان می‌دهد. کاملاً مشخص است با برگرداندن آب حاصل از فرآیند استخراج حلالی، غلظت یون کلرید بتدریج افزایش یافته و از ۳/۷۲ گرم بر لیتر در چرخه اول به ۹/۴۲ گرم بر لیتر در چرخه سوم می‌رسد. با توجه به وجود ۶/۹۰ درصد کلرید در غبار فولادسازی، بازدهی حلالیت آن ۹۰ درصد حاصل شد. به عبارت دیگر می‌توان گفت که بیشترین مقدار کلرید محتوی در غبار فولادسازی قابلیت حل شدن داشته و غلظت آن نیز به تدریج افزایش می‌یابد. البته این نکته را باید

### مطالعه اثر پارامترهای فرآیند استخراج حلالی فلز روی با

#### استفاده از D2EHPA

##### تأثیر تغییرات pH

شکل ۳ تغییرات درصد استخراج یون روی از محلول حاصل از لیچینگ غبار فولادسازی در آب در چرخه با استفاده از D2EHPA ۳۰ درصد حجمی در دمای ۲۵ °C نسبت به تغییرات pH در محدوده ۱ تا ۵ را نشان می‌دهد. همانطور که از نمودار مشخص است، با افزایش pH درصد استخراج فلز روی در هر سه چرخه افزایش پیدا می‌کند. با در نظر گرفتن خطاهای آنالیز، تقریباً درصد استخراج در هر سه چرخه برای pH ثابت برابر بدست آمده است. به طور مثال برای چرخه اول درصد استخراج از ۳۰/۶ درصد در pH=۱ به حدود ۹۹/۸ درصد در pH=۵ افزایش پیدا کرده است. به عبارت دیگر با افزایش pH از حدود ۱ تا ۵، درصد استخراج افزایش ۷۰ درصد را نشان می‌دهد. با توجه به درصد استخراج بالای ۹۵ درصد در pH برابر با ۳، این pH به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد و آزمایش‌های تعیین درصد استخراج کننده با در نظر گرفتن این سطح از پارامتر انجام شد. ضریب توزیع فاکتوری است که با آن میزان تمایل انتقال یون‌ها از فاز آبی به آلی تعیین می‌شود. بنابراین هر چه این عدد بزرگ‌تر باشد، تمایل یون مورد نظر به انتقال به فاز آلی بیشتر خواهد بود. این فاکتور با استفاده از رابطه (۱) به دست می‌آید [۱۹]:

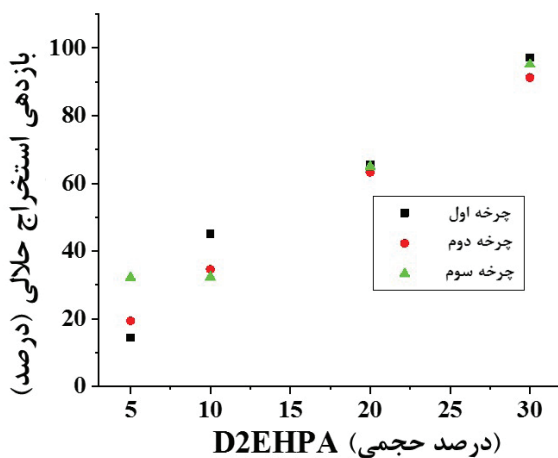
(۱)

$$D_{Zn} = \frac{\sum [Zn]_{org}}{\sum [Zn]_{aq}}$$

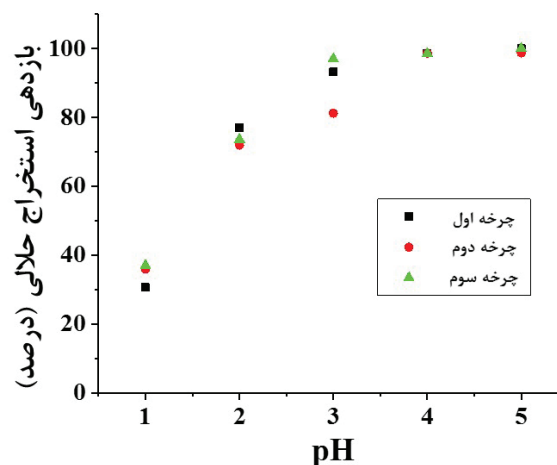
در این رابطه  $D_{Zn}$  ضریب توزیع روی،  $[Zn]_{org}$  مقدار یون

جدول ۴. ضریب توزیع فلز روی در استخراج حلالی محلول لیچینگ غبار فولادسازی در سه چرخه اول با استفاده از D2EHPA ۳۰ درصد حجمی در محدوده pH ۱ تا ۵

pH	ضریب توزیع		
	چرخه اول	چرخه دوم	چرخه سوم
۱	۰/۴۴	۰/۵۶	۰/۵۸
۲	۳/۳۵	۲/۵۶	۲/۷۸
۳	۱۳/۶۹	۴/۳۲	۳۲/۱۷
۴	۷۴/۵۱	۷۶/۴۵	۶۷/۹۹
۵	۲۴۳/۴۳	۲۰۶/۵۹	۲۲۰/۱۵



شکل ۴. تغییرات درصد استخراج یون فلز روی در غلظت‌های مختلف D2EHPA در pH ثابت برابر با ۳.



شکل ۳. نمودار تغییرات درصد استخراج یون روی در pHهای مختلف با استفاده از D2EHPA ۳۰ درصد حجمی.

از ۱۹/۳۹ درصد به ۹۱/۲۶ درصد افزایش یافته است. در بقیه چرخه‌ها نیز تقریباً همین افزایش مشاهده شد. همانطور که مشخص است در سه چرخه اول، حضور یون کلرید در محلول آبی تأثیر چندانی بر درصد استخراج فلز روی نداشته است. البته این مورد در ادامه با استفاده از محاسبات ترمودینامیکی و گونه‌های غالب یون روی در محلول بیشتر بررسی خواهد شد.

#### تغییرات غلظت کلرید در فرآیند استخراج حلالی

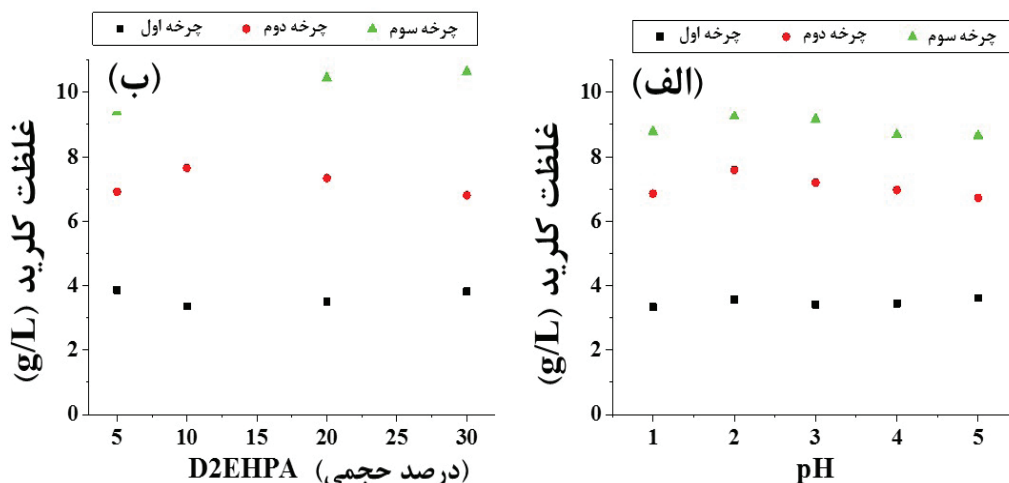
شکل ۵ تغییرات غلظت آنیون کلرید پس از فرآیند استخراج حلالی در pHهای مختلف در غلظت بهینه ۳۰ درصد حجمی از D2EHPA و غلظت‌های مختلف استخراج کننده D2EHPA در pH بهینه ۳ را نشان می‌دهد. طبق نتایج شکل ۵(الف)، غلظت یون کلرید در محدوده pH ۱-۵، حدود ۵ درصد نسبت به غلظت اولیه محلول حاصل از لیچینگ و ترسیب آهن (شکل ۲) اختلاف دارد. دقیقاً نتایج مشابهی برای غلظت‌های ۵ تا ۳۰

فلز روی در فاز آلی و  $[Zn]_{aq}$  مقدار یون فلز روی در فاز آبی است. در جدول ۴ ضریب توزیع فلز روی برای هر pH در سه چرخه محاسبه شده است. طبق داده‌های این جدول ضریب توزیع با افزایش pH بیشتر شده و از مقادیر کمتر از ۱ برای سه چرخه اول، دوم و سوم در pH=۱ به بالاتر از ۲۰۰ در pH=۵ رسیده است. نتایج مشابهی در کار جعفری و همکاران [۲۰] برای استخراج حلالی روی از محلول سنتزی حاوی روی-کادمیوم-منگنز در محیط کلریدی گزارش شده است.

#### تأثیر غلظت استخراج کننده D2EHPA

به منظور مطالعه اثر غلظت استخراج کننده D2EHPA، درصد استخراج فلز روی در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی آن از محلول لیچینگ غبار فولادسازی با در نظر گرفتن pH بهینه برابر ۳ مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۴ با افزایش درصد حجمی D2EHPA، میزان استخراج یون فلز روی افزایش می‌یابد. در چرخه دوم، با افزایش درصد حجمی D2EHPA از ۵ به ۳۰ درصد حجمی، درصد استخراج فلز روی





شکل ۵. تغییرات غلظت کلرید در (الف) pHهای مختلف با غلظت D2EHPA ۳۰ درصد حجمی و (ب) غلظت‌های مختلف استخراج کننده D2EHPA در pH بهینه ۳.

جدول ۵. گونه‌های غالب مربوط به یون‌های روی، سولفات، کلرید و سدیم در چرخه اول محاسبه شده با استفاده از نرم افزار PHREEQC (Version 3) (غلظت روی: ۰/۳۹۲ مول بر لیتر، سدیم و کلرید ۰/۰۸۸۹ مول بر لیتر، سولفات ۰/۴۱۱ مول بر لیتر)

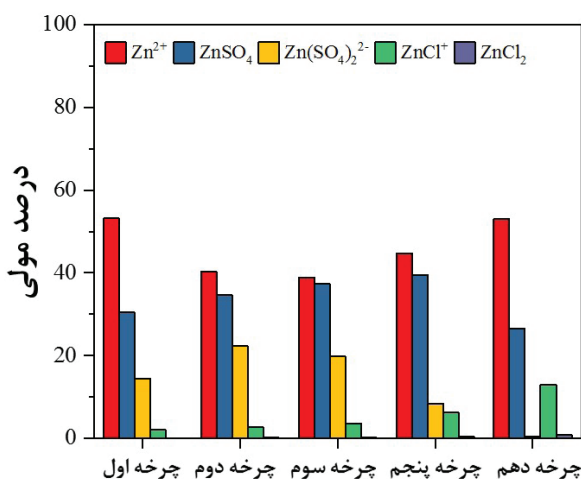
گونه‌های غالب					
ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sup>+</sup>	Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	ZnSO <sub>4</sub>	Zn <sup>2+</sup>	Zn
۰/۰۵	۲/۰۵	۱۴/۳۹	۳۰/۳۸	۵۳/۱۳	مقدار (درصد مولی)
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ZnSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>
۱/۸۴	۱۳/۷۲	۱۶/۴۰	۲۵/۳۳	۲۸/۹۸	مقدار (درصد مولی)
	ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>		Cl
	۰/۲۳	۹/۰۱	۹۰/۴۴		مقدار (درصد مولی)
	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>			Na
	۸/۵۱	۹۱/۵			مقدار (درصد مولی)

منظور با استفاده از پایگاه داده نرم‌افزار PHREEQC (Version 3) [۲۱]، درصد مولی گونه‌های عمده یون‌های روی، کلرید، سدیم و سولفات محاسبه شدند که در جدول ۵ تنها برای چرخه اول با در نظر گرفتن غلظت‌های بدست آمده از آزمایش (غلظت روی: ۰/۳۹۲ مول بر لیتر، سدیم و کلرید ۰/۰۸۸۹ مول بر لیتر، سولفات ۰/۴۱۱ مول بر لیتر) نشان داده شده است. طبق جدول ۵، گونه‌های فعال یون روی در محلول لیچینگ شامل کاتیون‌های Zn<sup>2+</sup> و ZnCl<sup>+</sup> به ترتیب با فراوانی ۵۳/۱۳ و ۲/۰۵ درصد، آنیون Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> با فراوانی ۱۴/۳۹ درصد و ترکیبات ZnSO<sub>4</sub> و ZnCl<sub>2</sub> به ترتیب با فراوانی ۳۰/۳۸ و ۰/۰۵ درصد هستند. برای یون سولفات بیشترین گونه مربوط به ترکیب با فلز روی (ZnSO<sub>4</sub>) و آنیون سولفات (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) است و بقیه گونه‌های آن مقدار کمتر از ۲۰ درصد دارند. برای عامل‌های کلرید و سدیم به ترتیب آنیون کلرید

درصد حجمی D2EHPA قابل مشاهده است. با توجه به اینکه جذب آنیون کلرید بر روی پیوندهای کاتیونی استخراج کننده D2EHPA امکان پذیر نیست، بنابراین باید گونه‌های کاتیونی از این کلرید در محلول ایجاد شود تا این امکان وجود داشته باشد. در بخش بعدی گونه‌های غالب کاتیون روی و آنیون کلرید بررسی خواهد شد و براساس آن مکانیسم احتمالی در فرآیند جذب بیشتر بحث خواهد شد.

### گونه‌های فعال در محلول لیچینگ غبار فولادسازی

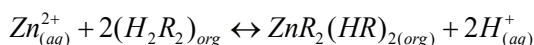
یکی از عوامل بسیار مهم در تعیین مکانیسم استخراج حلالی توسط استخراج کننده D2EHPA، نوع گونه‌های موجود در محلول حاصل از لیچینگ پس از هر چرخه می‌باشد. بدین منظور بایستی انواع کمپلکس‌های مربوط به یون‌های با غلظت زیاد را با استفاده از روابط ترمودینامیکی استخراج کرد. بدین



شکل ۶. تغییرات گونه‌های یون روی در چرخه‌های اول تا دهم محاسبه شده با استفاده از نرم افزار PHREEQC (Version 3).

تجزیه شده و به صورت کاتیون وارد فرآیند جذب با عامل استخراج کننده D2EHPA می‌شود. با وجود این، در چرخه‌های نخست، کاتیون‌های دو ظرفیتی می‌توانند مکانیسم جذب را کنترل کنند. بنابراین استخراج فلز روی توسط D2EHPA به احتمال قوی طبق واکنش ۲ انجام می‌گیرد:

(۲)



براساس این واکنش، در شرایط تعادلی ثابت استخراج ( $K_{ex}$ ) با ضریب توزیع رابطه ۳ را خواهد داشت:

(۳)

$$\log(D_{Zn}) = \log K_{ex} + 2 \log[H_2R_2]_{aq} + 2pH$$

براساس این رابطه نمودار تغییرات  $\log(D_{Zn})$  نسبت به تغییرات pH در شرایط غلظت D2EHPA ثابت یک نمودار خطی با شیب نزدیک به ۲ باید باشد. همان‌طور که در شکل ۷ پیداست، شیب نمودار تغییرات  $\log(D_{Zn})$  نسبت به تغییرات pH در غلظت استخراج کننده D2EHPA ۳۰ درصد حجمی برابر با ۱/۷۹ برای چرخه اول، ۱/۷۵ برای چرخه دوم و ۱/۶۸ برای چرخه سوم است. این نتیجه نشان دهنده این است که واکنش پیشنهادی (۲) بر فرآیند جذب کاتیون روی در چرخه‌های اول، دوم و سوم صدق می‌کند. لازم به ذکر است که شیب این نمودار با افزایش چرخه‌ها روند کاهشی بسیار کوچکی را نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل جذب جزئی از کاتیون  $ZnCl^+$  است [۲۰]. همچنین جذب کاتیون روی با استخراج کننده تک عاملی D2EHPA در مقالات این زمینه در سال‌های گذشته گزارش شده است [۲۳، ۲۴].

( $Cl^-$ ) و کاتیون سدیم ( $Na^+$ ) با بیش از ۹۰ درصد فراوانی به عنوان گونه‌های غالب هستند.

در شکل ۶ تغییرات درصد مولی گونه‌های عمده کاتیون فلز روی در چرخه‌های اول، دوم، سوم، پنجم و دهم نشان داده شده است. ذکر این نکته ضروری است که گونه‌های چرخه‌های اول تا سوم از آزمایش‌های تجربی حاصل شده است و چرخه‌های ۵ و ۱۰ با استفاده از برون‌یابی غلظت یون‌های موجود در محلول لیچینگ غبار فولادسازی محاسبه شده است. طبق نتایج مشخص است که بیشترین فراوانی گونه فلز روی مربوط به کاتیون دو ظرفیتی آزاد ( $Zn^{2+}$ ) و پس از آن گونه خنثی  $ZnSO_4$  در همه چرخه‌ها است. گونه  $Zn^{2+}$  با افزایش تعداد چرخه‌ها به چرخه سوم، روند کاهشی را نشان می‌دهد و پس از ثبت کمترین مقدار (۳۸/۹۰ درصد) روند افزایشی در چرخه‌های بالاتر به خود گرفته و درصد مولی ۵۲/۹۳ درصد را در چرخه دهم به خود اختصاص داده است. برای گونه خنثی  $ZnSO_4$  با وجود افزایش غلظت یون سولفات در چرخه‌های بالاتر، درصد مولی آن در چرخه دهم به شدت کاهش یافته است. به نظر می‌رسد با افزایش تعداد چرخه‌ها، غلظت آنیون کلرید نیز تاثیر بسزایی بر گونه‌های فعال در محلول داشته است. به طوری که گونه  $ZnCl^+$  از ۲/۰۵ درصد در چرخه اول به ۱۲/۸۶ درصد در چرخه دهم رسیده است. با توجه به اینکه گونه  $ZnCl^+$  رفتار کاتیونی دارد، می‌تواند در فرآیند جذب استخراج کننده D2EHPA شرکت کند. با توجه به ظرفیت دوگانه جذب کاتیون‌ها در D2EHPA، دو کاتیون دو ظرفیتی می‌تواند جذب یک مولکول D2EHPA شود و در نتیجه سبب کاهش مصرف ماده آلی خواهد شد. اما جذب این عامل در استخراج کننده D2EHPA باعث وارد شدن یون کلرید در محلول‌های تهی‌سازی سولفات روی شده و مشکلاتی در فرآیند تولید شمش روی ایجاد خواهد کرد. این مشکلات به خصوص در فرآیند الکتروپینینگ فلز روی بیشتر نمایان است. طبق نتایج عزیزی و همکاران [۲۲] در استخراج حلالی یون روی در محیط کلریدی، گونه کاتیونی فلز روی ( $Zn^{2+}$ ) بیشترین درصد مولی را به خود اختصاص داده است و پس از آن گونه کاتیونی  $ZnCl^+$  با ۲۹ درصد فراوانی وجود دارد. به نظر می‌رسد کاتیون فلز روی به عنوان گونه غالب در محیط‌های سولفاتی و کلریدی حضور دارد و به عنوان تعیین کننده مکانیسم جذب عمل می‌کند.

### مکانیسم حاکم بر فرآیند استخراج در چرخه‌های اول تا دهم

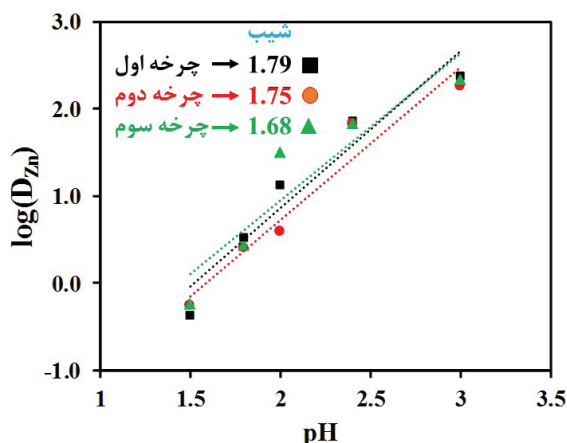
براساس نتایج بخش ۳-۴، گونه‌های عمده قابل استخراج روی توسط D2EHPA در چرخه‌های اول تا سوم کاتیون دو ظرفیتی فلز روی (شامل  $Zn^{2+}$  و  $ZnSO_4$ ) است. به نظر می‌رسد آنیون  $Zn(SO_4)_2^{2-}$  نیز با کاهش غلظت کاتیون‌های دو ظرفیتی



#### ۴. نتیجه گیری

با توجه به غلظت زیاد کلرید در غبار کوره فولادسازی، جهت حذف فرآیند کلرشویی با استفاده از آب، در این تحقیق بازیافت غبار بدون هیچ گونه عملیات فرآوری و با استفاده از فرآیند لیچینگ در اسید سولفوریک و جداسازی یون روی به روش استخراج حلالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مهم زیر از پژوهش حاضر حاصل شد:

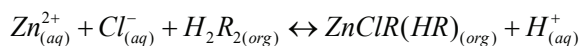
۱. طبق آنالیز محلول و غبار فولادسازی پس از فرآیند لیچینگ و حذف آهن بازده حدود ۹۳ درصد حاصل شد.
۲. غلظت یون کلرید با افزایش چرخه‌ها افزایش یافته و از ۳/۷۲ گرم بر لیتر در چرخه اول به ۹/۴۲ گرم بر لیتر در چرخه سوم رسید.
۳. طبق نتایج استخراج حلالی با افزایش pH تا حدود ۳ درصد استخراج فلز روی افزایش شدید داشته و درصد استخراج نزدیک به ۹۰ درصد حاصل شد.
۴. غلظت بهینه استخراج کننده D2EHPA برای جذب کاتیون روی ۳۰ درصد حجمی به دست آمد و در این شرایط حدود ۹۹/۸ درصد از کاتیون فلز روی وارد فاز آلی می‌شود.
۵. محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که عمده یون فعال فلز روی در محلول لیچینگ  $Zn^{2+}$  است و در چرخه‌های نخست مکانیسم جذب توسط استخراج کننده D2EHPA کنترل می‌شود. برآزش داده‌های ترمودینامیکی برای چرخه دهم نیز نشان می‌دهد که درصد مولی گونه  $ZnCl^+$  از ۲/۰۵ درصد در چرخه اول به حدود ۱۲/۸۶ درصد می‌رسد. به احتمال قوی مکانیسم جذب در چرخه‌های بالاتر به صورت مخلوط کاتیون دو ظرفیتی و تک ظرفیتی خواهد بود.



شکل ۷. نمودار تغییرات  $\log(D_{Zn})$  نسبت به تغییرات pH در غلظت استخراج کننده D2EHPA ۳۰ درصد حجمی.

به احتمال بسیار قوی با افزایش چرخه‌های آب در گردش و افزایش غلظت کلرید که منجر به افزایش غلظت گونه کاتیونی  $ZnCl^+$  می‌شود، قسمتی از واکنش‌های جذب توسط استخراج کننده D2EHPA طبق واکنش ۴ انجام خواهد شد. البته بایستی این نکته را در نظر گرفت که درصد مولی کاتیون‌های دو ظرفیتی روی در همه چرخه‌های اول تا دهم (شکل ۶) بیشتر از تک ظرفیتی است و همین امر باعث می‌شود که افت شدید شیب نمودار تغییرات  $\log(D_{Zn})$  نسبت به تغییرات pH صورت نپذیرد.

(۴)



**References**

- [1] Karimi S, Rashchi F, Moghaddam J. Parameters optimization and kinetics of direct atmospheric leaching of Angouran sphalerite. *Int J Miner Process* 2017;162:58-68. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.03.004>.
- [2] Tolcin A. Zinc Statistics and Information. National Information Center, United States Geological Survey 2022.
- [3] Yokoi R, Watari T, Motoshita M. Future greenhouse gas emissions from metal production: gaps and opportunities towards climate goals. *Energy Environ Sci* 2022;15:146-57. <https://doi.org/10.1039/D1EE02165F>.
- [4] Montenegro V, Oustadakis P, Tsakiridis PE, Agatzini-Leonardou S. Hydrometallurgical Treatment of Steelmaking Electric Arc Furnace Dusts (EAFD). *Metallurgical and Materials Transactions B* 2013;44:1058-69. <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9874-0>.
- [5] KiranKumar T, Roy GG. A Review on Processing of Electric Arc Furnace Dust (EAFD) by Pyro-Metallurgical Processes. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 2022;75:1101-12. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02465-6>.
- [6] Buzin PJWK de, Heck NC, Vilela ACF. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research and Technology* 2017;6:194-202. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.10.002>.
- [7] Bakkar A. Recycling of electric arc furnace dust through dissolution in deep eutectic ionic liquids and electrowinning. *J Hazard Mater* 2014;280:191-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.066>.
- [8] Bakkar A, Neubert V. Recycling of cupola furnace dust: Extraction and electrodeposition of zinc in deep eutectic solvents. *J Alloys Compd* 2019;771:424-32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.246>.
- [9] Khanmohammadi Hazaveh P, Karimi S, Rashchi F, Sheibani S. Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite. *Ecotoxicol Environ Saf* 2020;202:110893. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110893>.
- [10] Leclerc N, Meux E, Lecuire J-M. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *J Hazard Mater* 2002;91:257-70. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00394-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00394-6).
- [11] Li C-L, Tsai M-S. A crystal phase study of zinc hydroxide chloride in electric-arc-furnace dust. *J Mater Sci* 1993;28:4562-70. <https://doi.org/10.1007/BF00414243>.
- [12] Chen W-S, Shen Y-H, Tsai M-S, Chang F-C. Removal of chloride from electric arc furnace dust. *J Hazard Mater* 2011;190:639-44. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.096>.
- [13] Bruckard WJ, Davey KJ, Rodopoulos T, Woodcock JT, Italiano J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *Int J Miner Process* 2005;75:1-20. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.04.007>.
- [۱۴] سعید کریمی. لیچینگ انتخابی فلز روی از غبار فولادسازی کوره القایی با استفاده از محلول یونکتیک عمیق. دهمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی (iMat۲۰۲۱)، تهران: ۱۴۰۰، صفحات ۱-۱۰.
- [۱۵] مهدی چرخچی، سعید کریمی، بهروز رحیمی، ابراهیم ابراهیمی. بازیافت غبار کوره القایی تولید آهن شرکت جهان فولاد غرب به روش هیدرومتالورژی و تولید اکسید روی خالص. سیزدهمین کنگره سرمایه‌گذاری ایران و سومین کنفرانس بین‌المللی سرمایه‌گذاری ایران، تهران: ۱۴۰۱، صفحات ۱۲-۱.
- [16] Iacoban C, Macoveanu M. A Comparison of Argentometric Titration and Spectrophotometric Determination of Chloride Concentration in Precipitation Samples. *Roumanian Biotechnological Letters* 2005;10.
- [17] Novick SG. Complexometric Titration of Zinc: An Analytical Chemistry Laboratory Experiment. *J Chem Educ* 1997;74:1463. <https://doi.org/10.1021/ed074p1463>.
- [18] Langer H, Offermann H. On the solubility of sodium chloride in water. *J Cryst Growth* 1982;60. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90116-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90116-6).
- [19] Jackson E. Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ellis Horwood; 1986.
- [20] Jafari H, Abdollahi H, Gharabaghi M, Balesini AA. Solvent extraction of zinc from synthetic Zn-Cd-Mn chloride solution using D2EHPA: Optimization and thermodynamic studies. *Sep Purif Technol* 2018;197:210-9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.020>.
- [21] Parkhurst DL, Appelo CAJ. PHREEQC (Version 3)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *Modeling Techniques*, Book 6 2013.
- [22] Azizitorghabeh A, Rashchi F, Babakhani A, Noori M. Synergistic extraction and separation of Fe(III) and Zn(II) using TBP and D2EHPA. *Sep Sci Technol* 2017;52:476-86. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1250778>.
- [23] Sainz-Diaz CI, Klocker H, Marr R, Bart H-J. New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy* 1996;42:1-11. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00075-R](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00075-R).
- [24] Mellah A, Benachour D. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2006;45:684-90. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2006.02.004>.