

الله أكبر



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی
پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی امکان بازیابی هیدرومتالورژیکی سرب از پسماند لیچینگ کارخانه تولید

روی بندرعباس و ترسیب آن

نگارنده: مسلم معتمدی زاده

اساتید راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

دکتر زهرا بهری

بهمن ماه ۱۳۹۸

تقدیم به

تقدیم با بوسه بردستان پدرم:
به او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا
مردانگی، سخاوت، سکوت، مهربانی و...

پدرم راه تمام زندگیست
پدرم دغدغشی بی شک نیست

و تقدیم به مادر عزیز تر از جانم:

مادرم، هستی من ز، هستی توست تا، هستم و هستی دارم دوست
برادران و خواهرم، بھراھان بھیشگی و یاوران و پشتوانه های زندگیم

تقدیر و تشکر

جناب آقای دکتر اصغر عزیزی و سرکار خانم زهرا بهری اساتید را بهنام و مشاورم:

شماره شتابی بخش تاریکی جان، هستی و عظمت اندیشه را نور می‌بخشی. چگونه پاس گویم مهربانی و لطفشان را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه پاس گویم تاثیر علم آموزی شما که چراغ روشن هدایت را بر کله‌ی محترم وجودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و سکوهِ شماره‌ها نه توان پاس است و نه کلام و وصف.

بعینین از آقایان دکتر محمد کارآموزیان، دکتر محمد جهانی و دکتر کیومرث سیف‌پناهی که افتخار نگار دوی و کسب فیض از محضرشان نصیب اینجانب شد کمال تقدیر و تشکر را به جامی آورم، باشد که این خردترین، نحشی از زحمات و دلسوزی های آنان را پاس گوید.

از مسئولین محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس محمد جعفری و مهندس محمد عباسیان که یاری دهنده من بودند.

با تشکر فراوان از خانواده عزیزم که همواره مشوق و یاری‌گر من بودند و حضور و کمک آن‌ها می‌دگر می‌برای ادامه مسیر بود.

و در پایان از همه دوستان و عزیزانی که در انجام این پژوهش مرایاری نمودند و در کنار این حقیر بودند کمال تقدیر و تشکر را به عمل می‌آورم.

تعهدنامه

اینجانب مسلم معتمدی زاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد

معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی**

امکان بازیابی هیدرومتالورژیکی سرب از پسماند لیچینگ کارخانه تولید روی

بندرعباس و ترسیب آن متعهد می شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء:

تاریخ:

نشر حق و نتایج مالکیت

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایان‌های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این تحقیق، فرآیند استخراج هیدرومتالورژیکی سرب از پسماند لیچینگ کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند استخراج سرب در دو مرحله شامل شورآبه‌شویی پسماند و سپس سمنتاسیون با پودر آلومینیم انجام گرفت. برای بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازیابی لیچینگ و کارآیی سمنتاسیون سرب، دو مدل ریاضی درجه‌ی دوم با مقادیر ضریب تعیین ۰/۹۰۵۸ و ۰/۹۴۶۳ توسعه و بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شدند. نتایج آنالیز واریانس و نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دادند که هردو فرآیند شورآبه‌شویی و سمنتاسیون به‌شدت به اثرات متقابل بین پارامترها وابسته است. همچنین مشخص شد که اثر متقابل بین نسبت مایع به جامد و غلظت نمک NaCl، اثر متقابل بین دما و نسبت مایع به جامد، اثر متقابل بین سرعت هم‌زدن پالپ و نسبت مایع به جامد، اثر درجه‌ی دومی غلظت نمک کلرید سدیم و اثر خطی سرعت هم‌زدن، بیشترین درجه‌ی تأثیر را بر بازیابی لیچینگ دارند. همچنین اثر خطی نسبت استوکیومتری Al:Pb، زمان و دمای فرآیند ترسیب و تأثیر درجه‌ی دوم سرعت هم‌زدن از مهمترین عوامل مؤثر بر کارآیی سمنتاسیون بودند. علاوه بر این، بهینه‌سازی فرآیند با استفاده از نرم افزار DX7 و روش تابع مطلوبیت انجام شد. بیشترین بازیابی لیچینگ سرب (۷۷/۱۴ درصد) در غلظت ۴۰۰ گرم بر لیتر کلرید سدیم، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم، دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، سرعت هم‌زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه به‌دست آمد. همچنین بالاترین کارآیی سمنتاسیون (۷۴/۷۹ درصد) در نسبت مولی (استوکیومتری) آلومینیم به سرب ۱/۵، سرعت هم‌زدن حدود ۴۲۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و مدت زمان سمنتاسیون ۷۵ دقیقه تعیین شد.

کلمات کلیدی: بازیابی سرب؛ پسماند کارخانه‌ی روی؛ شورآبه‌شویی؛ فرآیند سمنتاسیون؛ طراحی آزمایش‌ها؛ بهینه‌سازی

فهرست مطالب

فصل اول

۱	کلیات
۱-۱	مقدمه و بیان مسأله
۲-۱	کلیات
۱-۲-۱	کاربرد سرب
۲-۲-۱	کانی‌های سرب
۳-۲-۱	تولید و قیمت جهانی سرب
۴-۲-۱	جایگاه ایران در صنعت سرب جهان
۳-۱	هیدرومتالورژی سرب
۴-۱	معرفی کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس
۵-۱	ضرورت و هدف انجام تحقیق
۶-۱	ساختار پایان‌نامه

فصل دوم

۱۳	مروری بر تحقیقات گذشته
۲-۱	مروری بر پژوهش‌های پیشین
۲-۲	جمع‌بندی

فصل سوم

۲۳	مواد و روشها
۱-۳	آماده سازی نمونه‌ها و تهیه‌ی نمونه همگن
۲-۳	مواد و روش اجرای آزمایش‌ها
۱-۲-۳	مواد و تجهیزات مورد نیاز
۲-۲-۳	روش انجام آزمایش‌های لیچینگ نمکی (شورآبه‌شویی)
۳-۲-۳	روش انجام آزمایش‌های سمنتاسیون
۴-۲-۳	روش سطح پاسخ

فصل چهارم

ارائه یافته‌ها و تجزیه و تحلیل نتایج.....	۳۱
۱-۴- مقدمه.....	۳۲
۲-۴- ارزیابی پارامترهای عملیاتی مهم مؤثر بر فروشویی نمکی سرب.....	۳۲
۱-۲-۴- طرح‌ریزی انجام آزمایش‌های فروشویی.....	۳۲
۲-۲-۴- مدل‌سازی و آنالیز آماری.....	۳۶
۳-۲-۴- بررسی تأثیر پارامترها و اثر متقابل آن‌ها بر فرآیند شورآبه‌شویی.....	۴۱
۴-۲-۴- بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ نمکی سرب.....	۴۶
۳-۴- ارزیابی پارامترهای عملیاتی مهم مؤثر بر سمنتاسیون.....	۴۷
۱-۳-۴- طرح‌ریزی انجام آزمایش‌های سمنتاسیون.....	۴۷
۲-۳-۴- مدل‌سازی و آنالیز آماری.....	۵۰
۳-۳-۴- بررسی تأثیر پارامترها و اثر متقابل آن‌ها بر فرآیند سمنتاسیون.....	۵۳
۴-۳-۴- بهینه‌سازی فرآیند سمنتاسیون.....	۵۷

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها.....	۵۹
۱-۵- نمای کلی تحقیق.....	۶۰
۲-۵- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی لیچینگ سرب.....	۶۰
۳-۵- جمع‌بندی نتایج حاصل از فرآیند سمنتاسیون سرب.....	۶۱
پیشنهادها.....	۶۲

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: وضعیت بازار سرب در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ (USGS)..... ۵
- جدول ۱-۳: نتایج آنالیز نیمه کمی نمونه‌ی تهیه شده از پسماند کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس ۲۶
- جدول ۱-۴: ماتریس طرح انجام آزمایش‌های لیچینگ سرب به روش شورآبه‌شویی براساس RSM-CCD ۳۵
- جدول ۲-۴: آنالیز آماری مدل‌های برازش شده و عدم برازش آن‌ها بر فرآیند لیچینگ نمکی سرب ۳۶
- جدول ۳-۴: آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی درجه دوم (Quadratic) بر فرآیند لیچینگ نمکی سرب بعد از حذف پارامترهای غیر مهم ۳۷
- جدول ۴-۴: ماتریس طرح انجام آزمایش‌های سمنتاسیون سرب با پودر آلومینیم براساس RSM-CCD ۴۹
- جدول ۵-۴: آنالیز آماری مدل‌های برازش شده و عدم برازش آن‌ها بر فرآیند سمنتاسیون سرب ۵۰
- جدول ۶-۴: آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی درجه دوم (Quadratic) بر فرآیند سمنتاسیون سرب بعد از حذف پارامترهای غیر مهم ۵۱
- جدول ۷-۴: مقادیر بهینه‌ی پیشنهادی پارامترها و آزمایش تأییدیه برای دستیابی به بالاترین میزان کارایی سمنتاسیون سرب ۵۷

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: سهم قاره‌ها از تولید جهانی سرب (LME)..... ۴
- شکل ۱-۲: نمودار قیمت سرب در دهه‌های اخیر (infomaine)..... ۶
- شکل ۱-۳: نمودار قیمت سرب در سال‌های اخیر (infomaine)..... ۶
- شکل ۱-۴: موقعیت جغرافیایی کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس ۹
- شکل ۱-۵: تصویر ماهواره‌ای کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس ۹
- شکل ۱-۳: سنگ شکن فکی مورد استفاده برای خردایش نمونه ۲۴
- شکل ۲-۳: آسیای میله‌ای مورد استفاده جهت خردایش نمونه ۲۵
- شکل ۳-۳: تقسیم کننده ریفل ۲۵
- شکل ۳-۴: دستگاه هات پلیت مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها ۲۷
- شکل ۱-۴: نمای گرافیکی از فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ سرب به روش شورآبه‌شویی به همراه سطوح انتخاب شده‌ی فاکتورها برحسب مقادیر کد و واقعی مطابق با روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی ۳۴

- شکل ۴-۲. نمودار مقادیر پیش‌بینی شده‌ی بازیابی لیچینگ سرب به‌وسیله‌ی مدل پیشنهادی درجه‌ی دوم در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه (مقادیر واقعی) ۳۹
- شکل ۴-۳. نمودار Box-Cox ۴۰
- شکل ۴-۴. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی نرخ لیچینگ سرب ۴۰
- شکل ۴-۵. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر نسبت مایع به جامد و غلظت NaCl بر بازیابی لیچینگ سرب ۴۲
- شکل ۴-۶. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر دما و غلظت NaCl بر بازیابی لیچینگ سرب ۴۳
- شکل ۴-۷. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر نسبت مایع به جامد و سرعت هم‌زدن پالپ بر بازیابی لیچینگ سرب ۴۴
- شکل ۴-۸. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر دما و نسبت مایع به جامد بر بازیابی لیچینگ سرب ۴۵
- شکل ۴-۹. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر دما و سرعت هم‌زدن پالپ بر بازیابی لیچینگ سرب ۴۶
- شکل ۴-۱۰. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر زمان لیچینگ و سرعت هم‌زدن پالپ بر بازیابی لیچینگ سرب ۴۶
- شکل ۴-۱۱. شرایط بهینه‌ی پارامترهای مؤثر بر بازیابی لیچینگ سرب (نمودار رمپ) ۴۷
- شکل ۴-۱۲. نمای گرافیکی از فاکتورهای مؤثر بر فرآیند سم‌تاسیون سرب با استفاده از پودر آلومینیوم به همراه سطوح انتخاب شده فاکتورها برحسب مقادیر کد و واقعی مطابق با روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی ۴۸
- شکل ۴-۱۳. نمودار مقادیر پیش‌بینی شده کارآیی سم‌تاسیون سرب به‌وسیله‌ی مدل پیشنهادی درجه‌ی دوم در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه (مقادیر واقعی) ۵۲
- شکل ۴-۱۴. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی کارآیی سم‌تاسیون سرب ۵۳
- شکل ۴-۱۵. نمودار حساسیت پارامترهای مؤثر بر کارآیی سم‌تاسیون سرب (نسبت مولی Al:Pb (A)، سرعت هم‌زدن (B)، دما (C) و زمان ترسیب (D)) ۵۴
- شکل ۴-۱۶. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر سرعت هم‌زنی و نسبت مولی Al:Pb بر کارآیی سم‌تاسیون سرب ۵۵
- شکل ۴-۱۷. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر مدت زمان ترسیب و نسبت مولی Al:Pb بر کارآیی سم‌تاسیون سرب ۵۶
- شکل ۴-۱۸. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان دهنده تأثیر زمان ترسیب و سرعت هم‌زنی بر کارآیی سم‌تاسیون سرب. ۵۶

فصل اول:

کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

سرب یکی از فلزهای پایه در صنعت مدرن و رایج‌ترین فلز غیرآهنی در جهان بعد از آلومینیوم، مس و روی است. کانی‌های روی و سرب علی‌رغم خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی که دارند، بیشتر مواقع به صورت همراه در معادن دیده می‌شوند که این به دلیل تشابه ژنز و طرز تشکیل آن‌ها از نظر زمین‌شناسی است (Jiang et al, 2009; Zhang et al, 2016). به طور کلی هر دو فلز دارای تاریخچه طولانی بوده و از جمله فلزهایی هستند که بشر از سالیان پیش مورد شناسایی و استفاده قرار داده است، هرچند سرب به علت مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاص دارای سابقه طولانی‌تری است. امروزه با توجه به کاهش ذخایر پرعیار مواد معدنی استحصال فلز از کانسنگ‌های فلزی با عیار پایین از جمله کانسنگ‌های کم عیار سرب و روی، ذخایر ثانویه و نیز باطله‌ها از اهمیت بالایی برخوردار شده‌اند.

از طرفی با راه اندازی واحدهای تولید روی به روش هیدرومتالورژی که بیش از ۸۰ درصد تولید این فلز را به خود اختصاص داده اند، بحث پسماندها و باطله‌های حاصل از فرآیند لیچینگ روی، این صنعت را با چالش‌های متعددی روبرو ساخته است. این پسماندها عمدتاً حاوی مقدار زیادی سرب می‌باشند (Jha et al, 2001; Turan, 2004; Li et al, 2017) که بازیابی سرب موجود علاوه بر رفع مشکلات زیست محیطی حاصل، با توجه به افزایش قیمت‌های اخیر و موارد مصرف متعدد این فلز از اهمیت خاصی برخوردار است. علاوه بر این روش‌های هیدرومتالورژی برای استحصال مواد باارزش به ویژه برای کانی‌ها و ذخایر کم‌عیار کارآیی بالایی دارند. بنابراین این پژوهش بر بازیابی سرب از این باطله‌ها به روش هیدرومتالورژی متمرکز شد و بدین منظور پسماند کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس به‌عنوان مطالعه‌ی موردی استفاده شد.

۱-۲- کلیات

۱-۲-۱- کاربرد سرب

مصارف عمده سرب در تولید باتری‌های سربی، تولید آلیاژهای مختلف، مهمات‌سازی و صنایع نظامی، رنگ‌سازی و تهیه مواد شیمیایی، روپوش کابل‌ها، به عنوان افزودنی به سوخت و غیره است. به طوری که تخمین زده شده است که صنعت کارخانجاتی باتری به طور تقریبی ۸۰٪ از مصرف سرب را به خود اختصاص می‌دهند (Jha et al, 2001; Feng et al, 2015).

۱-۲-۲- کانی‌های سرب

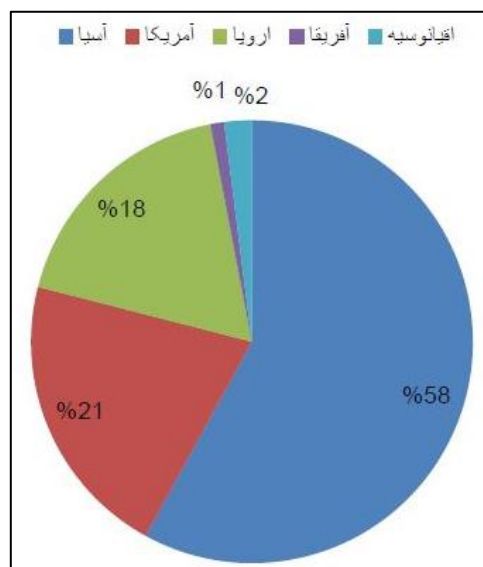
سرب در ساختمان بیش از ۱۳۰ کانی شناسایی شده است که از آن میان، گالن یا همان سولفورسرب (PbS) مهم‌ترین و اقتصادی‌ترین کانه‌ی سرب است که ۹۰٪ تولید جهانی سرب از این کانه می‌باشد.

کانی‌های با اهمیت دیگر سرب عبارتند از:

- سروزیت یا کربنات سرب: $PbCO_3$ (Cerussite)
- آنگلزیت یا سولفات سرب: $PbSO_4$ (Anglesite)
- ولفنیت یا مولیبدنات سرب: $PbMo_4$ (Wulfenite)
- بولانژیت: $Pb_5Sb_5S_1$ (Boulangerite)
- پیرومورفیت: $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (Pyromorphite)
- به علاوه کانی‌های روی‌دار مانند اسفالریت (ZnS)، اسمیت‌زونیت ($ZnCO_3$)، همی‌مورفیت ($Zn_4Si_2O_7(OH).H_2O$) و ویلمیت (Zn_2SiO_4) نیز اغلب با سرب همراه هستند (عبداللهی، ۱۳۸۶).

۱-۲-۳- تولید و قیمت جهانی سرب

با توجه به داده‌های سازمان زمین‌شناسی آمریکا، مجموع جهانی ذخایر قابل استحصال سرب در سال ۲۰۱۵ در حدود ۸۷ میلیون تن است. علی‌رغم افزایش مصرف سرب در سال‌های اخیر، افزایش کل ذخایر این فلز رشد بیشتری داشته و بیش از سال‌های گذشته در دسترس قرار گرفته است. شکل ۱-۱، تولید جهانی سرب را در حال حاضر نشان می‌دهد، با توجه به شکل مشاهده شد که بیشترین میزان تولید سرب در قاره‌های آسیا و آمریکا متمرکز است. همچنین در حال حاضر کشور چین منبع اصلی تولید کانه‌های سرب و روی در جهان است. این کشور تا پایان سال ۲۰۱۳ میلادی با تولید ۳۰٪ روی و ۴۳٪ سرب جهان نقش مهمی را در تولید این دو فلز بر عهده داشته است. تولید فلز سرب در سال ۲۰۱۴ نیز به ۵/۴ میلیون تن رسیده است که چین به تنهایی ۵۰٪ از حجم تولید را در اختیار دارد. استرالیا، آمریکا، مکزیک و پرو بعد از چین در رده‌های بعدی قرار دارند. لازم به ذکر است بیشترین ذخایر قابل استحصال سرب جهان در استرالیا قرار دارد. جدول ۱-۱ وضعیت تولید سرب را در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ نشان می‌دهد.



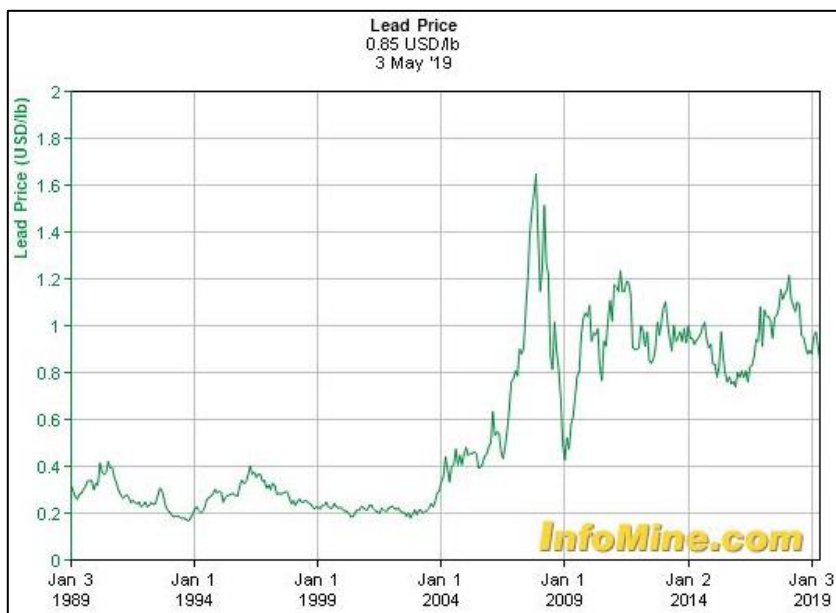
شکل ۱-۱. سهم قاره‌ها از تولید جهانی سرب (LME).

جدول ۱-۱: وضعیت بازار سرب در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ (USGS).

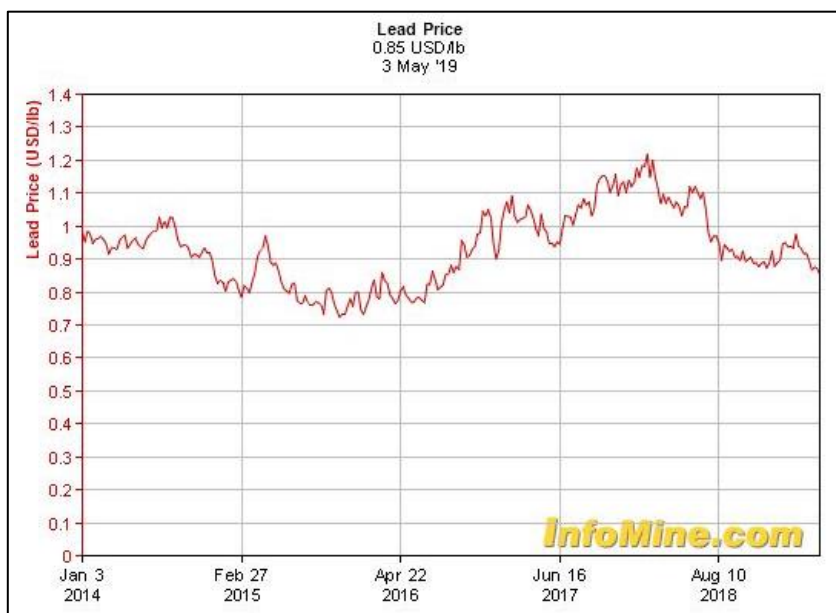
کشور	تولید ۲۰۱۳	تولید ۲۰۱۴	ذخایر (اعداد به هزار تن)
آمریکا	۳۴۰	۳۵۵	۵۰۰۰
استرالیا	۷۱۱	۷۲۰	۳۵۰۰۰
بولیوی	۸۲	۷۵	۱۶۰۰
کانادا	۲۰	۴	۲۴۷
چین	۲۹۰۰	۲۹۵۰	۱۴۰۰۰۰
هند	۱۰۶	۱۱۰	۲۶۰۰
ایرلند	۵۱	۴۰	۶۰۰
مکزیک	۲۱۰	۲۲۰	۵۶۰۰
پرو	۲۶۶	۷۰	۷۰۰۰
لهستان	۹۰	۴۰	۱۷۰۰
روسیه	۱۹۵	۱۹۵	۹۲۰۰
آفریقا	۵۳	۲۷	۳۰۰
سوئد	۶۲	۶۲	۱۱۰۰
ترکیه	۷۸	۶۵	NA
سایر کشورها	۳۲۴	۳۲۴	۳۰۰۰
جمع	۵۴۹۰	۵۴۶۰	۸۷۰۰۰

نمودار قیمت سرب تا سال ۲۰۱۸ و در سال ۲۰۱۹ نیز در شکل ۱-۲ و شکل ۱-۳ نمایش داده شده‌اند.

این نمودار افزایش کلی قیمت سرب را نشان می‌دهد (کامیابی و جواهری، ۲۰۱۴).



شکل ۱-۲. نمودار قیمت سرب در دهه‌های اخیر (infomaine).



شکل ۱-۳. نمودار قیمت سرب در سال‌های اخیر (infomaine).

۴-۲-۱- جایگاه ایران در صنعت سرب جهان

ایران چهارمین تولیدکننده بزرگ ماده‌ی معدنی سرب و روی در آسیا بعد از چین، قزاقستان و هند می‌باشد. همچنین از نظر تولید شمش روی جایگاه ششم و از نظر تولید سرب جایگاه پنجم را در آسیا دارا

می‌باشد. حدود ۳ درصد از ذخایر جهانی سرب و روی در مهم‌ترین معادن ایران قرار دارد. ایران با وجود دو معدن بزرگ مهدی‌آباد و انگوران منابع کافی را برای فعالیت در صنعت سرب و روی داراست. از کل ۱۹۵ معدن فلزی در کشور، ۴۳ معدن سرب و روی وجود دارد که ۲۱ معدن فعال، ۱۵ معدن غیر فعال و ۷ معدن در حال تجهیز است. از این تعداد دو معدن دولتی، سه معدن تعاونی و ۳۸ معدن خصوصی است که برای ۱۸۸۴ نفر اشتغال ایجاد کرده است. کل ذخیره‌ی احتمالی سرب و روی این معادن حدود ۲۲۲ میلیون تن است که تنها سالانه یک میلیون و ۲۰۰ هزار تن یعنی حدود ۰/۵ درصد آن استخراج می‌شود. کانسارهای سرب و روی ایران در چند کمربند مهم واقع شده‌اند که کمربند یزد- گلپایگان، طبس- نایبند، انارک- یزد و آذربایجان از آن جمله هستند. مهم‌ترین کانسارهای سرب ایران معدن سرب و روی انگوران، ایران‌کوه و کوشک است. پنج معدن انگوران، مهدی‌آباد، عمارت، کوشک و گوشفیل به ترتیب با میزان ذخیره ۹ میلیون تن، ۲۰ میلیون تن، ۴ میلیون تن، ۳ میلیون تن و ۲ میلیون و ۵۰۰ هزار تن، بیش از ۸۳ میلیون تن ذخیره‌ی قطعی فلز سرب و روی با عیار متوسط ۱۷/۲ درصدی روی برآوردی را به خود اختصاص داده‌اند (کامیابی و جواهری، ۲۰۱۴).

۱-۳- هیدرومتالورژی سرب

روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی و یا ترکیبی از آن‌ها برای تصفیه‌ی مواد معدنی ثانویه قابل استفاده است. با این حال، هنگامی که این روش‌ها با هم مقایسه می‌شوند، با توجه به نیاز به انرژی بالا، سیستم‌های کنترلی پیچیده و نیاز به فرآیندهای اضافی برای جداسازی سرب و روی به عنوان محصولات، فرآیندهای پیرومتالورژی برای تصفیه‌ی مواد به عنوان روشی ناسازگارتر و کمتر دوست‌دار محیط زیست در نظر گرفته می‌شود (Liu et al, 2001; Jha et al, 1990; Gupta and Mukherjee, 2000; Abdel-Aal, 2008).

فرآیند لیچینگ اولین گام از روش‌های هیدرومتالورژی است که برای استخراج فلزات استفاده می‌شود. در فرآیندهای هیدرومتالورژی، معمولاً از حلال‌های مختلف مانند اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، سود سوزآور، آب نمک، آمونیاک، کربنات آمونیوم، کلرید آمونیوم و برخی اسیدهای کربوکسیلیک و عوامل دیگر به کار گرفته می‌شود. در این میان، لیچینگ کلریدی شناخته‌شده‌ترین و گسترده‌ترین روش مورد استفاده برای بازیابی سرب است (Farahmand et al, 2009a; 2009b). فرآیند لیچینگ کلریدی معمولاً با استفاده از NaCl ، MgCl_2 ، CaCl_2 یا FeCl_3 همراه با HCl انجام می‌شود. همچنین پذیرفته شده است که فرآیند استخراج روی با H_2SO_4 و استخراج سرب با روش شورآب‌شویی یک روش موفق و کاربردی است (Turan, 2009; Ruşen et al, 2008; Moradkhani et al, 2009). علاوه بر این، روش‌های مختلفی مانند روش رسوب شیمیایی، استخراج با حلال، جذب تبادل یونی، اسمز معکوس و الکترودیالیز برای استخراج یون‌های سرب از محلول‌های لیچینگ وجود دارد که هر کدام از این روش‌ها دارای اشکالاتی هستند. به عنوان مثال روش‌های تبادل یونی، روش‌های بسیار گران هستند و یا روش‌های اسمز معکوس و الکترودیالیز نیازمند تجهیزات گران قیمت و هزینه‌های عملیاتی بالایی هستند (Slapić et al, 1982). در میان روش‌های مختلف بازیابی سرب از محلول فروشویی، سمنتاسیون^۱ از نظر اقتصادی دارای سادگی، انرژی مورد نیاز کم، کنترل آسان، گسترش وسیع و مقبولیت خوب و راندمان بالایی است (Khudenko, 1987; Farahmand et al, 2009b).

۱-۴- معرفی کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس

شرکت تولید روی بندرعباس در زمینی به مساحت ۱۲ هکتار در فاصله تقریبی ۱۹ کیلومتری منطقه غربی شهر بندرعباس (مرکز استان هرمزگان) واقع شده است. این کارخانه از شمال و غرب به پالایشگاه نفت بندرعباس و از سمت جنوب و شرق به مجتمع آلومینیم المهدی بندرعباس محدود است. نزدیکترین

¹ Cementation

روش تولید روی در کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس به صورت عملیات الکترولیز بوده و فرآوری روی در این کارخانه شامل چهار مرحله است:

۱- مرحله انحلال (لیچینگ - Leaching): در این مرحله بخش عمده‌ای از روی موجود در کنسانتره با اسید سولفوریک واکنش داده و به صورت سولفات روی محلول درآمده و ناخالصی‌های دیگر نیز با اسید وارد واکنش می‌گردد.

۲- مرحله تصفیه (خالص‌سازی - Purification): در مرحله تصفیه، هدف جداسازی ناخالصی‌هایی نظیر کلر، کبالت، نیکل و کادمیم از محلول سولفات روی حاصل از مرحله انحلال می‌باشد.

۳- الکترولیز (تولید ورق روی - Electrolysis): در این مرحله، فلز روی در کاتدها توسط جریان الکتریکی یک سو رسوب می‌نماید که بعد از زمان خاصی، ذرات روی ترسیب شده بر روی کاتد، به صورت ورقه‌هایی از کاتد کنده می‌شود.

۴- مرحله ذوب و ریخته‌گری (تولید شمش - Smelting): در واحد ریخته‌گری ورقه‌های روی به وسیله کوره دوار ذوب و به صورت شمش در بندیل‌های یک تنی از این واحد خارج می‌گردند (سلجوقی،

۱۳۹۲).

۱-۵- ضرورت و هدف انجام تحقیق

در فرآیند استخراج روی از ماده‌ی معدنی اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی، سرب به همراه درصدی از ناخالصی‌های نامحلول به پسماند منتقل می‌شود. علاوه بر این، در ایران (به‌عنوان مثال: کارخانه‌ی تولید روی بندر عباس) به دلیل استفاده از خاک خام در تولید روی، عیار سرب در پسماند بالاتر بوده و با انباشته شدن پسماند انحلال در کنار کارخانه‌های تولید روی علاوه بر ایجاد مسائل و مشکلات زیست محیطی، منبع مناسبی برای بازیافت سرب نیز است. از این رو هدف تحقیق بر بازیابی هیدرومتالورژیکی سرب از پسماند روی و ترسیب آن از محلول لیچینگ متمرکز می‌شود. در این تحقیق سعی می‌شود تا پارامترهای موثر لیچینگ سرب و ترسیب آن از محلول لیچینگ مورد ارزیابی قرار گیرند.

۱-۶- ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه در پنج فصل تنظیم شده است. مقدمه و بیان مسأله، کلیات، مطالعه موردی و ضرورت و هدف انجام تحقیق در فصل اول به آن پرداخته شد. برای مطالعه و دستیابی به اهداف تحقیق نیاز به تئوری‌های تحقیق و مروری بر کارهای انجام شده پیشین است که در فصل دوم به آن پرداخته می‌شود. در فصل سوم مواد و تجهیزات مورد نیاز و شرح روش‌های آزمایشگاهی و در فصل چهارم یافته‌ها و تجزیه و تحلیل نتایج ارائه می‌شود. در نهایت نتیجه‌گیری و پیشنهادهای تحقیق در فصل پنجم گزارش می‌گردد.

فصل دوم:

مروری بر تحقیقات گذشته

۱-۲- مروری بر پژوهش‌های پیشین

با توجه به اهداف تحقیق که مطالعه‌ی امکان بازیابی هیدرومتالورژیکی (فروشویی و سمنتاسیون) سرب از پسماند لیچینگ کارخانه‌ی تولید روی و ارزیابی پارامترهای موثر بر عملکرد آن است، برخی از مهم‌ترین تحقیقات مرتبط در ادامه معرفی می‌شوند.

در مطالعات ساهو و رث (۱۹۸۸)، لیچینگ باقیمانده‌ی کمپلکس سولفیدی در فشار آمونیاکی مورد تحقیق قرار گرفت. بدین منظور، شست و شو با محلول ۱ مولار H_2SO_4 در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت و سپس شست و شوی محلول باقیمانده حاوی سولفات سرب در ۳۰ درصد وزنی محلول شورآبه در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت و در نهایت رسوب سرب با پودر آهن انجام شد. نتایج نشان داد که در نهایت ترسیب محلول شورآبه سرب به وسیله پودر فلزی آهن در دو مرحله ممکن شد (Sahoo and Rath, 1987).

در سال ۱۹۹۲ کوررآ و کاروالهو، لیچینگ کنسانتره سرب از یک معدن پرتغال را با $CuCl_2$ و $FeCl_3$ مورد بررسی قرار دادند و گزارش دادند که ۱۰۰ درصد سرب بعد ۱۵ دقیقه جداسازی شد (Correia and Carvalho, 1992).

در مطالعات سینادینویچ و همکاران در سال ۱۹۹۷، سولفات سرب به وسیله محلول کلرید کلسیم و کلرید منیزیم مورد لیچینگ قرار داده شد. نتایج نشان داد که سینتیک لیچینگ سرب با $MgCl_2$ و $CaCl_2$ یک فرآیند نفوذ و واکنش شیمیایی کنترل شده است (سینتیک مخلوط) (Sinadinović et al, 1997).

رغوان و همکاران (۲۰۰۰)، عمل آوری پسماند سرب باقیمانده از کارخانه روی را با دو روش مورد بررسی قرار داده‌اند: (۱) عمل آوری با استفاده از سولفات سدیم، و (۲) عمل آوری با استفاده از روش فروشویی

نمکی و سپس ترسیب با قراضه‌های آلومینیم. آن‌ها گزارش دادند که ۹۰-۹۵ درصد سرب با استفاده از این روش‌ها بازیابی شد (Raghavan et al, 2000).

دشتی و همکاران (۱۳۸۳)، بازیابی سرب را از پسماند حاصل از انحلال ماده معدنی اکسید روی مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق، بازیابی سرب از پسماند فروشویی فرایند الکترولیتی روی به روش سولفوراسیون-فلوتاسیون در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. طبق نتایج، با استفاده از نرمه‌گیری و یک مرحله شست و شو، بازیابی و عیار سرب در کنسانتره به ترتیب ۶۶٪ و ۴۱/۳۲٪ بدست آمد (دشتی و همکاران، ۱۳۸۳).

در سال ۲۰۰۴ لیائو و دنگ، پسماند بیولیچینگ روی کمپلکس سولفید خام باقیمانده با استفاده از محلول اسیدی کلرید سدیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد بیش از ۹۸ درصد سرب از پسماند بیولیچینگ روی بعد از ۹۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد لیچینگ شد (Liao and Deng, 2004). توران و همکاران (۲۰۰۴) در بررسی بازیابی سرب از پسماند کارخانه‌ی روی با روش شورآب‌شویی گزارش دادند که حدود ۸۹ درصد سرب بعد از ۱۰ دقیقه با چگالی پالپ ۲۰ g/L در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و غلظت ۲۰۰ g/L NaCl استخراج شد (Turan et al, 2004).

عبدالهی و همکاران (۱۳۸۶)، بازیابی سرب موجود در پسماند باقیمانده از فرآیند فروشویی کانه‌ی اکسیده روی کارخانه دندی (زنجان) به روش هیدرومتالورژی (فروشویی با آب نمک) مورد بررسی قرار دادند. در این روش، باطله‌ی فروشویی روی به طور مستقیم تحت عملیات فروشویی با آب نمک (شورآبه شویی) در مجاورت اسید کلریدریک قرار گرفت. میزان بازیابی سرب ۹۵/۲۲ درصد در زمان فروشویی ۳۰ دقیقه، pH پالپ ۱، چگالی پالپ ۵۰ گرم بر لیتر، سرعت همزدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، دمای لیچینگ ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمد (عبدالهی و همکاران، ۱۳۸۶).

در مطالعات روسین و همکاران (۲۰۰۸)، پسماند لیچینگ کینکور به روش شورآبه شویی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین بازیابی سرب حدود ۹۸/۹ درصد بعد از ۱۰ دقیقه لیچینگ تحت شرایط ۳۰۰ g/L NaCl، ۳۰ ml/L HCl، چگالی پالپ ۵۰ g/L و دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد (Ruşen et al, 2008).

چن و همکاران (۲۰۰۹)، فاکتورهای تأثیرگذار شامل اندازه‌ی کانه، دمای فروشویی، زمان نگهداری، غلظت قلیایی و نسبت مایع به جامد (حجم/وزن) (L/S) را بر فروشویی کانه‌های اکسید روی همی‌مورفیت دیرگداز $[Zn_4(Si_2O_7)(OH).H_2O]$ با محلول هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد وقتی که کانه در ابعاد ۶۵-۷۶ میکرون برای ۲ ساعت در ۳۵۸ درجه‌ی کلون در حضور ۵ مول بر لیتر هیدروکسید سدیم با نسبت مایع به جامد ۱۰ به ۱ فروشویی می‌شوند، نرخ فروشویی Zn، Al، Pb و Cd به ترتیب حدود ۷۳٪، ۴۵٪، ۱۱٪ و ۵٪ با میزان Fe کمتر از ۱٪ به‌دست می‌آید (Chen et al, 2009).

فرهمند و همکاران در سال ۲۰۰۹، پسماند کارخانه‌ی روی به روش شورآبه شویی را مورد بررسی قرار داده‌اند. بر اساس نتایج آن‌ها شرایط بهینه: نسبت جامد به مایع ۱:۲۵، pH برابر ۱، زمان ماند ۳۰ دقیقه، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و غلظت ۳۰۰ g/L NaCl به‌دست آمد. تحت این شرایط ۸۹/۴۳ درصد سرب لیچینگ شد (Farahmand et al, 2009a).

در تحقیقی دیگر فرهمند و همکاران (۲۰۰۹)، فرآیند سمنتاسیون سرب را از محلول لیچینگ به‌دست آمده از فرآیند شورآبه شویی پسماند کارخانه‌ی روی با استفاده از پودر آلومینیوم مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که حدود ۹۵ درصد از محلول نمکی بعد از ۹۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و نسبت استوکیومتری ۱/۵ آلومینیوم به سرب به‌دست آمد (Farahmand et al, 2009b).

لیچینگ نمکی پسماند هیدرومتالورژی استان گوانگشی (Guangxi) چین که حاوی فلزات مس، سرب، روی و ایندیوم بود، توسط گو و همکاران در سال ۲۰۱۰ با روش آرایه‌ی اورتوگونال تاگوچی (L16) مورد مطالعه قرار گرفت. براساس نتایج، شرایط بهینه: غلظت 250 g/l NaCl ، دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد و چگالی پالپ 100 g/l بدست آمد. همچنین تحت شرایط بهینه بعد از یک ساعت فروشویی بیش از ۹۱ درصد فلزات از پسماند استخراج شد (Guo et al, 2010).

لیو و همکاران (۲۰۱۱)، فرآیند هیدرومتالورژیکی تولید کنسانتره‌ی روی و سرب از کانه‌های اکسیدی روی کم‌عیار را به روش فروشویی قلیایی به‌همراه ترسیب سولفید دو مرحله‌ای سولفیدهای سرب و روی، مورد مطالعه قرار داده‌اند. در بررسی آن‌ها، کانه‌ی اکسید شده روی کم‌عیار ابتدا برای اندازه کوچکتر از 0.2 میلی‌متر آسیا شد، سپس در ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۲۰ دقیقه در محلول هیدروکسید سدیم فروشویی شد، که هر دو فلز روی و سرب به طور مؤثر استخراج شدند. سولفید سدیم به عنوان رسوب‌دهنده‌ی سرب استفاده شد. شرایط بهینه‌ی ترسیب سرب، نسبت وزنی $1/8 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$ ، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه و برای ترسیب روی، نسبت وزنی $2/4 \text{ Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$ ، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۸۰ دقیقه بود. در نهایت، آن‌ها یک آزمایش هم در مقیاس بزرگ انجام دادند که استخراج کلی سرب و روی هر دو بالای ۸۰٪ به‌دست آمد (Liu et al, 2011).

جی‌ها و همکاران در سال ۲۰۱۲، لیچینگ مواد لحیم‌کاری بردهای مدار چاپی (Printed Circuit Board) را با اسید نیتریک بررسی کردند. نتایج نشان داد که بعد از ۱۲۰ دقیقه همه‌ی سرب موجود با اسید نیتریک 0.2 مولار در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی پالپ 10 g/L بازیابی شد (Jha et al, 2012).

در مطالعات لیو و همکاران (۲۰۱۴)، نمونه‌ی گرد و غبار اکسید روی حاوی سرب با محلول Na_2EDTA قلیایی مورد لیچ قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌ها مشخص شد که $89/92$ درصد سرب بعد از ۱۲۰ دقیقه فروشویی با استفاده از 0.12 مول بر لیتر Na_2EDTA به همراه 0.5 مول بر لیتر NaOH

در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۶۵۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۵:۱ mL/g بازیابی شد (Liu et al, 2014).

در کارهای وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۵، پسماند لیچینگ کارخانه‌ی روی با محلول اسیدی CaCl_2 مورد فروشویی قرار گرفت. بر اساس نتایج آزمایشگاهی آن‌ها مشخص شد که بیشترین بازیابی سرب حدود ۹۳/۷۹ درصد تحت شرایط pH ۱، دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۷:۱، غلظت کلرید کلسیم ۴۰۰ g/L، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان لیچینگ ۴۵ دقیقه بدست آورده شد (Wang et al, 2015).

شاهین و اردم (۲۰۱۵)، لیچینگ قلیایی پسماند فروشویی روی حاوی ۱۹ درصد سرب به شکل کانی آنگلیزیت و سپس ترسیب شیمیایی آن با Na_2S و CO_2 را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان داد که حدود ۹۹/۶٪ سرب بعد از ۶۰ دقیقه با استفاده از غلظت هیدروکسید سدیم ۱۱ درصد در نسبت مایع به جامد ۵ و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بازیابی شد. همچنین مشخص شد که سینیتیک انحلال سرب تحت کنترل فرآیند نفوذ بود. علاوه بر این، سرب به‌طور کارآمدی از محلول لیچینگ به‌وسیله‌ی ترسیب شیمیایی با Na_2S و CO_2 جدا شد (Şahin and Erdem, 2015).

در تحقیقی دیگر اردم و یورتن (۲۰۱۵)، سینیتیک فروشویی سرب و روی از پسماند کارخانه‌ی روی را به‌وسیله‌ی هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از آن نشان داد که سرب و روی به ترتیب ۸۵/۵۵٪ و ۲۱/۳٪ می‌تواند تحت شرایط بهینه لیچ شود (Erdem and Yurten, 2015).

با توجه به تحقیقات شو و همکاران (۲۰۱۵)، ترکیبات حاوی خاکستر سرب با استفاده از محلول HNO_3 -NaCl مورد لیچ قرار داده شد. برای اولین بار، سرباره سرب با یک محلول مخلوط HNO_3 و NaCl عمل‌آوری و سپس ترکیبات حاصل از آن برای تولید نانو ساختار $\alpha\text{-PbO}$ و $\beta\text{-PbO}$ استفاده شد (Shu et al, 2015).

چن و همکاران (۲۰۱۶)، لیچینگ خاکستر حاصل از ذوب باطری اسیدی حاوی سرب را با استفاده از HNO_3 و NaOH انجام دادند. یافته‌ها نشان داد که در غلظت ۲ مولار HNO_3 و NaOH و نسبت جامد به مایع ۶۰ g/L درصد بازیابی سرب حدود ۴۳٪ و ۶۷٪ بود (Chen et al, 2016).

یی و همکاران در سال ۲۰۱۷، باطله‌ی معدن فلوتاسیون سرب و روی را با استفاده از روش‌های بیولیچینگ و لیچینگ نمکی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که ۹۷/۸۵ درصد روی و ۴/۱۲ درصد سرب طی فرآیند بیولیچینگ بازیابی شد. سپس پسماند بیولیچینگ تحت فرآیند شوره‌آبه‌شویی قرار گرفت و یافته‌ها نشان داد که ۹۴/۷ و ۹۹/۴۶ درصد سرب با استفاده از NaCl ۱۵۰ g/L در دماهای ۲۵ و ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بازیابی شدند (Ye et al, 2017).

لیچینگ پسماند کارخانه‌ی ذوب حاوی سرب به‌وسیله‌ی HNO_3 توسط کیم و همکاران در سال ۲۰۱۷ بررسی شد. مطابق با نتایج فرآیندی دو مرحله‌ای برای لیچینگ انتخابی سرب، مس، نیکل و روی پیشنهاد شد. همچنین افزایش غلظت HNO_3 از ۰/۲ به ۰/۵ مول بر لیتر بازیابی سرب را از ۶۳ درصد به ۶۹ درصد افزایش داد (Kim et al, 2017).

در مطالعات انجام شده توسط گلپایگانی و همکاران (۲۰۱۷)، سرباره‌ی کوره‌ی ذوب با روش لیچینگ کلریدی مورد بررسی قرار داده شد. عوامل مؤثر بر لیچینگ کلریدی سرب با استفاده از مدل RSM-CCD مورد بررسی قرار گرفته و بهینه‌سازی شدند. بیشترین بازیابی سرب (۹۶٪) بعد از ۶۰ دقیقه لیچینگ برای اندازه‌ی ذرات کمتر از ۱۰۶ میکرون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نرخ همزنی ۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت کلرید سدیم ۲۰۰ گرم بر لیتر، غلظت کلرید فریک ۸۰ گرم بر لیتر و نسبت جامد/مایع ۱۶ به‌دست آمد (Golpayegani and Abdollahzadeh, 2017).

فورت و همکاران در سال ۲۰۱۷، سرباره‌ی سرب را با لیچینگ به وسیله‌ی اسید استیک مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که حدود ۹۵ درصد سرب فلزی با استفاده از استیک اسید بعد از ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و نسبت مایع به جامد ۲۰ mg/L بازیابی شد (Forte et al, 2017).

سید قاسمی و عزیز، انحلال سنگ معدن اکسیدی کم عیار سرب و روی گوسفیل را با استفاده از NaOH در سال ۲۰۱۸ مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج بررسی نشان داد که حدود ۷۲/۱۵ درصد سرب با استفاده از غلظت ۴ NaOH مولار در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زدن ۵۰۰ rpm و نسبت مایع به جامد ۲۰ mL/g لیچ شد (Seyed Ghasemi and Azizi, 2018).

لورنزو-تالافیگو و همکاران (۲۰۱۹)، بازیابی سرب از پسماند به‌دست آمده از بیولیچینگ یک نمونه کانه‌ی سولفیدی چندفلزی را مورد مطالعه قرار دادند. بدین منظور آن‌ها یک فرآیند دو مرحله‌ای شامل شست‌وشو با اسید سولفوریک و سپس لیچینگ با نمک سیترات را به‌کار بردند. نتایج بررسی نشان داد که لیچینگ مستقیم پسماند بیولیچینگ به وسیله سیترات بازیابی کمی داشت، اما سرب بازیابی شده از لیچینگ با سیترات، که با شست‌وشوی اسیدی با H_2SO_4 همراه بود، میزان بازیابی سرب از ۴۱/۲ به ۹۶/۴ درصد رسید (Lorenzo-Tallafigo et al, 2019).

گارگول و همکاران (۲۰۱۹)، لیچینگ اسیدی نمونه‌ی سرباره‌ی فلزی ذوب را با اسید سیتریک انجام دادند. نتایج نشان داد که حدود ۸۵ درصد از سرب می‌تواند با استفاده از 1 mol/dm^3 اسید سیتریک در ۷۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع/جامد ۵ و زمان ۳۰ دقیقه بازیابی شود (Gargul et al, 2019).

۲-۲- جمع بندی

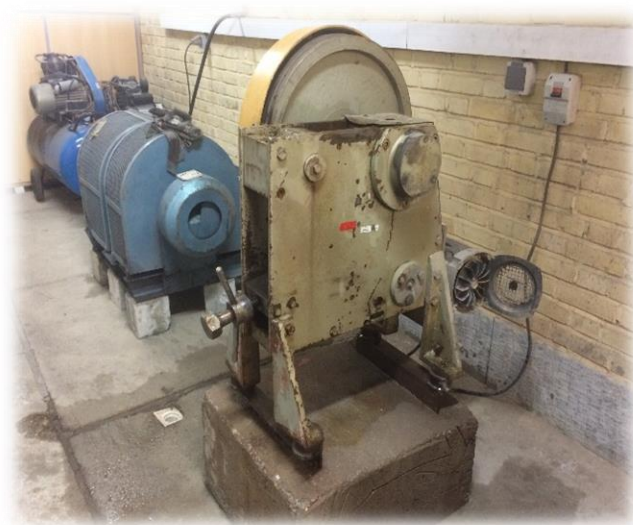
مرور بر پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که بحث باطله‌های حاصل از فرآیند فروشویی روی، این صنعت را با چالش‌های متعددی روبرو ساخته است. این باطله‌ها حاوی مقادیر زیادی سرب می‌باشند که بازیابی سرب موجود، علاوه بر رفع تبعات زیست محیطی حاصل، با توجه به افزایش قیمت آن و موارد مصرف متعدد این فلز از اهمیت خاصی برخوردار است. همچنین با توجه به راندمان بالای فرآیند فروشویی نمکی (شورآبه‌شویی)، در حال حاضر به عنوان یک انتخاب منطقی و اقتصادی برای بازیابی سرب از ذخایر ثانویه، قراضه‌ها و باطله‌ها به‌ویژه پسماندهای هیدرومتالورژیکی کارخانه‌ی روی است. علاوه بر این فرآیند سمنتاسیون سرب با استفاده از پودر آلومینیوم یک روش مناسب برای استخراج سرب از محلول شورآبه است. بنابراین این پژوهش بر بازیابی هیدرومتالورژیکی (فروشویی نمکی و سمنتاسیون با پودر آلومینیوم) سرب از پسماند کارخانه‌ی روی متمرکز می‌شود.

فصل سوم:

مواد و روش‌ها

۳-۱- آماده سازی نمونه‌ها و تهیه نمونه همگن

نمونه‌ی لازم برای مطالعات و انجام آزمایش‌ها از پسماند کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس تهیه شد. نمونه‌ها ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در آون آزمایشگاه در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک و سپس توزین گردید. سپس تحت دو مرحله عملیات خردایش شامل یک مرحله سنگ‌شکنی و یک مرحله آسیا (گلوله‌ای) قرار گرفت. ابتدا نمونه‌ها به‌وسیله‌ی سنگ‌شکن فکی آزمایشگاهی خرد شدند، سپس در مرحله بعد به‌وسیله‌ی آسیای میله‌ای آزمایشگاهی برای رسیدن به ابعاد مورد نظر آسیا شدند تا ۸۰ درصد ذرات کوچکتر از ۱۵۰ میکرون به‌دست آیند. پس از همگن‌سازی نمونه‌ی به‌دست آمده، با استفاده از روش ریفل کردن نمونه همگن تهیه و در نهایت برای آنالیزهای شیمیایی طیف سنج جذب اتمی (AAS) و طیف‌سنج فلورسانس پرتو ایکس (XRF) به آزمایشگاه ارسال شد. شکل ۳-۱ تا ۳-۳، تصویر دستگاه‌های مورد استفاده برای آماده‌سازی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آنالیزهای شیمیایی نمونه معرف در جدول ۳-۱ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، میزان PbO حدود ۱۰/۳ درصد بدست آمد.



شکل ۳-۱. سنگ شکن فکی مورد استفاده برای خردایش نمونه.



شکل ۳-۲. آسیای میله ای مورد استفاده جهت خردایش نمونه.



شکل ۳-۳. تقسیم کننده ریفل.

جدول ۳-۱. نتایج آنالیز نیمه کمی نمونه‌ی تهیه شده از پسماند کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس

ترکیب	درصد وزنی (%)	ترکیب	درصد وزنی (%)
PbO	۱۰/۳۰	SO ₃	۱۶/۲۱
ZnO	۵/۷۲	P ₂ O ₅	۰/۰۷
CuO	۰/۰۴	SiO ₂	۲۳/۶۷
NiO	۰/۰۵	Al ₂ O ₃	۵/۰۹
Fe ₂ O ₃	۸/۸۸	MgO	۱/۱۱
MnO	۰/۲۲	Na ₂ O	۲/۳۱
Cr ₂ O ₃	۰/۰۶	SrO	۰/۱۱
TiO ₂	۰/۳۹	As ₂ O ₃	۲/۱۷
CaO	۱۱/۳۴	Co ₂ O ₃	۰/۰۳
K ₂ O	۲/۰۱	L.O.I	۱۰/۱۷

۳-۲- مواد و روش اجرای آزمایش‌ها

۳-۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

تجهیزات، وسایل و مواد زیر برای انجام آزمایش‌های فرسایشی و ترسیب استفاده شده است.

- دستگاه هات پلیت (HSD150-03P) با سه جایگاه مجهز به همزن مغناطیسی و کنترل کننده دما

(شکل ۳-۴).

- همزن مغناطیسی (مگنت)

- ترازوی دیجیتال

- آون

- بشر
- ارلن مایر
- آبفشان آب مقطر
- قیف
- کاغذ صافی
- ظروف پلاستیکی نگه داری نمونه

مواد شیمیایی به کار رفته عبارتند از:

- پودر NaCl، به عنوان عامل لیچینگ.
- پودر Al، به عنوان عامل ترسیب سرب از محلول به دست آمده.



شکل ۳-۴. دستگاه هات پلیت مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها.

۳-۲-۲- روش انجام آزمایش‌های لیچینگ نمکی (شورآبه‌شویی)

برای انجام آزمایش‌های لیچینگ، ۵ گرم نمونه جامد از نمونه‌ی معرف حاوی سرب در بشرهای ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتری شامل غلظت‌های مختلفی از عامل لیچ (NaCl) ریخته شد و بر روی دستگاه‌های پلیرت مجهز به همزن مغناطیسی دیجیتالی و تنظیم دما قرار داده شد. آزمایش کلی با توجه به تأثیر پارامترهای عملیاتی مهم بدین صورت بود که ۵ گرم نمونه همگن جامد پسماند سرب با یک حجم مشخص از عامل فروشویی کلرید سدیم براساس نسبت جامد به مایع به داخل بشر اضافه شد. پس از تنظیم دمای محتویات بشر در مقادیر معین، محلول با یک همزن مغناطیسی با سرعت همزنی مورد نظر در مدت زمان فروشویی معینی هم زده شد. لازم به ذکر است که تغییر دماهای ± 5 درجه سانتی‌گراد در حین انجام آزمایش‌ها لحاظ شد. پس از پایان زمان فروشویی، محلول لیچ به وسیله‌ی کاغذ صافی فیلتر و فاز مایع به درون ظروف پلاستیکی نگه‌داری نمونه ریخته شد. سپس نمونه به دست آمده به آزمایشگاه جذب اتمی برای تعیین میزان غلظت سرب ارسال شد. با توجه به نتایج آنالیز جذب اتمی، درصد بازیابی سرب شامل فلز سرب وارد شده به فاز مایع با استفاده از معادله (۳-۱) محاسبه شد.

$$R = \frac{C_1 \times V}{C_0 \times m} \times 100 \quad (۳-۱)$$

که در آن R درصد بازیابی فلز (سرب)، C_1 غلظت یون فلز موجود در محلول بعد از فروشویی (g/L)، V حجم محلول فروشویی (L)، C_0 محتوی فلز در نمونه کانه‌ی اکسیدی کم‌عیار (%). و m جرم نمونه جامد اولیه است.

۳-۲-۳- روش انجام آزمایش‌های سم‌نتاسیون

آزمایش‌های سم‌نتاسیون بعد از انجام آزمایش‌های فروشویی نمکی انجام شد که بدین منظور، مقدار حجم معینی از محلول لیچینگ به دست آمده از فرآیند شورآبه‌شویی (شرایط بهینه‌ی مرحله‌ی فروشویی)

با یک نسبت استوکیومتری معین از پودر آلومینیم به سرب (۱/۷۵- ۰/۷۵) به عنوان عامل ترسیب انتخاب و به درون یک بشر آزمایشگاهی منتقل شد. سپس محتوی محلول بعد از تنظیم دیگر پارامترهای عملیاتی تأثیرگذار شامل سرعت همزنی (۶۰۰-۲۰۰ دور بر دقیقه) و دما (۶۰-۲۰ درجهی سانتی گراد) و مدت زمان (۳۰-۹۰ دقیقه) در میزان مورد دلخواه، مشابه آزمایش‌های فروشویی با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. بعد از پایان زمان سمنتاسیون، محلول به‌دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد و محلول نهایی برای تعیین محتوی سرب به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد.

۳-۲-۴- روش سطح پاسخ

در سال‌های اخیر ارزیابی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار و همچنین تعیین اثر متقابل بین پارامترها در صنعت فرآوری مواد معدنی با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش‌ها (DOE) و نرم افزار DX Design Expert که یک نرم‌افزار آماری بسیار قوی و با کاربرد آسان است، انجام می‌شود. یکی از مزایای مهم این روش، کاهش تعداد آزمایش‌ها برای رسیدن به درصد اطمینان بالا است (Golshani et al., 2013). در این روش ابتدا بر اساس تعداد پارامترها و سطوح آن‌ها، ماتریس انجام آزمایش‌ها طرح‌ریزی شده و پس از انجام آزمایش‌ها، داده‌های آزمایشگاهی تحلیل و براساس تابع هدف، بهترین حالت در مورد فرآیند مورد نظر انتخاب می‌شود. معمول‌ترین روش‌های طراحی آماری آزمایش‌ها، روش‌های فاکتوریل کامل و جزئی، روش تاگوچی و روش سطح پاسخ براساس طرح مرکب مرکزی است که در این میان، روش سطح پاسخ از مهم‌ترین و کارآمدترین روش‌ها است که می‌تواند برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیندها و همچنین ارزیابی اهمیت نسبی فاکتورها حتی در حضور برهم‌کنش‌های پیچیده استفاده شود (Kwak, 2005; 2002; Montgomery, 2001; Myers & Montgomery, 2001).

روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. شمای گرافیکی مدل ریاضی

سبب تعریف واژه روش سطح پاسخ شده است (Montgomery, 2001; Myers & Montgomery, 2002). در این روش، مجموعه‌ای از طرح‌های آماری مختلف مانند طرح Box-Behnken، طرح مرکب مرکزی، طرح D-optimal و ... برای ساخت انواع مدل‌های تجربی به کار گرفته می‌شود که مرسوم و پرکاربردترین آن‌ها طرح مرکب مرکزی است. این طرح شامل سه بخش الف) طرح فاکتوریل کامل یا جزئی، ب) یک طرح محوری، و ج) نقاط مرکزی است (Montgomery, 2001; Myers and Montgomery, 2002). بنابراین، در این تحقیق، از این مدل برای طرح‌ریزی آزمایش‌ها و ارزیابی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای مهم مؤثر بر فرآیند فروشویی و سم‌تاسیون سرب استفاده شد.

در مدل‌سازی به کمک روش سطح پاسخ براساس طرح مرکب مرکزی، اگر پاسخ فرآیند به‌وسیله‌ی یک تابع خطی از متغیرهای مستقل مدل شود، آنگاه مدل به‌صورت مرتبه‌ی اول و مطابق معادله ۲-۳ است. اما در صورتی که در فرآیند انحنا وجود داشت، آنگاه یک چندجمله‌ای درجه بالا مانند مدل مرتبه‌ی دوم مطابق معادله ۳-۳ باید استفاده شود (Bezera et al., 2008).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_i x_i + \varepsilon \quad (2-3)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3-3)$$

که در آن k ، β_0 ، β_i ، x_i و x_j ، β_{ii} ، β_{ij} و ε به ترتیب نشان‌دهنده تعداد متغیرها، یک حالت ثابت، ضرایب پارامترهای خطی، متغیر، ضرایب پارامتر درجه‌ی دوم، ضرایب پارامترهای اثر متقابل و باقی‌مانده در ارتباط با آزمایش‌ها است (Bezera et al., 2008).

فصل چهارم:

ارائه یافته‌ها و تجزیه و تحلیل نتایج

۴-۱- مقدمه

با توجه به هدف تحقیق که امکان‌سنجی بازیابی سرب از پسماند کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس با استفاده از روش‌های هیدرومتالورژی است، این تحقیق در دو فاز کاری شامل فروشویی و سمنتاسیون انجام شد. همانگونه که بدیهی است عوامل و شرایط متعددی بر کیفیت فرآیند فروشویی و سمنتاسیون تأثیرگذار هستند که شناخت و تعیین میزان تأثیر آن‌ها برای انجام فرآیند و تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آن، ضروری می‌باشد. بدین منظور با توجه به تحقیق‌های پیشین، غلظت نمک (g/L) NaCl، نسبت مایع به جامد (mL/g)، سرعت همزنی (rpm)، دما (°C) و مدت زمان فرآیند لیچینگ (min) به عنوان پارامترهای مهم عملیاتی و تأثیرگذار بر فرآیند فروشویی انتخاب شدند. همچنین در فرآیند استخراج و ترسیب سرب با استفاده از پودر آلومینیم، نسبت مولی یا استوکیومتری پودر آلومینیم به سرب موجود در محلول (Al:Pb)، سرعت هم‌زدن، دما و مدت زمان فرآیند سمنتاسیون بعنوان پارامترهای مهم تعیین شدند. علاوه بر این به منظور ارزیابی رفتار پارامترهای مؤثر بر فرآیندهای فروشویی و سمنتاسیون از طراحی آماری آزمایش‌ها، روش سطح پاسخ (RSM)^۱ - طرح مرکب مرکزی (CCD)^۲ استفاده شد.

۴-۲- ارزیابی پارامترهای عملیاتی مهم مؤثر بر فروشویی نمکی سرب

۴-۲-۱- طرح‌ریزی انجام آزمایش‌های فروشویی

به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ سرب به روش شورآبه‌شویی (نمکی)، پس از شناسایی فاکتورهای مؤثر و دامنه‌ی تغییرات آن‌ها، ۵ فاکتور مهم شامل غلظت کلرید سدیم (NaCl)، سرعت هم‌زدن پالپ، نسبت مایع به جامد (دانسیتته پالپ)، دمای فروشویی و زمان لیچینگ انتخاب شدند. سپس طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح-پاسخ براساس طرح مرکب مرکزی با استفاده از

^۱ Response Surface Methodology

^۲ Central Composite Design

نرم افزار Design Expert، مطابق شکل ۱-۴ انجام گرفت و آزمایش‌های فروشویی روی نمونه‌های معرف (پسماند کارخانه‌ی تولید روی بند عباس) تحت شرایط مختلف، انجام شد. فاکتورهای موثر به همراه مقادیر آزمایشی آن‌ها در شکل (۱-۴) نمایش داده شده است.

همان‌طور که در شکل (۱-۴) مشاهده می‌شود، طرح انجام آزمایش‌ها با روش سطح-پاسخ و طرح مرکب مرکزی مطابق با رابطه‌ی (۱-۴) شامل ۱۶ آزمایش به صورت فاکتوریل جزئی، ۱۰ آزمایش محوری و ۴ آزمایش در نقطه مرکزی است ($N = 2^{(5-1)} + 2 \times 5 + 4 = 30$). ماتریس طرح آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح مختلف فاکتورهای مورد نظر (۳۰ آزمایش) و مقادیر اندازه‌گیری شده‌ی بازیابی لیچینگ سرب در جدول (۱-۴) آورده شده است. لازم به ذکر است که ترتیب انجام آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است.

$$N = 2^{(n-p)} + 2n + n_c \quad (1-4)$$

که N ، n ، n_c و $2n$ به ترتیب تعداد کل آزمایش‌ها، تعداد فاکتور، تعداد آزمایش‌های مرکزی، تعداد آزمایش‌های محوری می‌باشند. ضمناً P ، کسری از تعداد فاکتور (فاکتوریل جزئی) است و برای فاکتوریل کامل مقدار آن برابر صفر است (Bezera et al, 2008؛ Asadi Kafshgari et al, 2017).

File Edit View Display Options Design Tools Help

Factorial
 Combined
 Mixture
 Response Surface
Central Composite
 Box-Behnken
 One Factor
 Miscellaneous
 D-optimal
 Distance-Based
 User-Defined
 Historical Data

Numeric Factors: 5 (2 to 30)
 Categorical Factors: 0 (0 to 10)

	Name	Units	-1 Level	+1 Level	-alpha	+alpha
A	NaCl concentration	g/L	200	400	100	500
B	Liquid/Solid ratio	mL/g	10	20	5	25
C	Stirring speed	rpm	300	600	150	750
D	Temperature	°C	30	50	20	60
E	Leaching time	min	30	60	15	75

Enter factor ranges in terms of +/- 1 levels
 Enter factor ranges in terms of alphas

Type: 1/2 Fraction Blocks: 1

Points
 Not center points 26
 Center points 4

alpha 2 Options... 30 Runs

CCD Options

Replication
 Replicates of factorial points: 1
 Replicates of axial (star) points: 1
 Center points: 4

Alpha
 Rotatable (k < 6) 2
 Spherical 2.23607
 Orthogonal Quadratic 1.71885
 Practical (k > 5) 1.49535
 Face Centered 1.0
 Other: 1.49535

30 Runs
 OK Cancel Help

For Help, press F1

شکل ۴-۱. نمای گرافیکی از فاکتورهای مؤثر بر لیچینگ سرب به روش شورآبه‌شویی به همراه سطوح انتخاب شده فاکتورها برحسب مقادیر کد و واقعی مطابق با روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی.

جدول ۴-۱. ماتریس طرح انجام آزمایش‌های لیچینگ سرب به روش شورآبه‌شویی براساس RSM-CCD

شماره آزمایش	غلظت NaCl (گرم بر لیتر)	نسبت مایع به جامد (میلی‌لیتر بر گرم)	سرعت هم‌زدن (دور در دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان لیچینگ (دقیقه)	بازیابی سرب (%)
۱	۴۰۰	۲۰	۳۰۰	۳۰	۶۰	۵۸/۶۴
۲	۵۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۵۱/۲۵
۳	۲۰۰	۱۰	۳۰۰	۳۰	۶۰	۵۶/۱۹
۴	۲۰۰	۲۰	۶۰۰	۳۰	۶۰	۶۸/۰۸
۵	۴۰۰	۱۰	۳۰۰	۵۰	۶۰	۷۸/۶۷
۶	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۶۰	۴۵	۶۲/۵۸
۷	۲۰۰	۱۰	۶۰۰	۳۰	۳۰	۴۹/۴۷
۸	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۵۲/۲۷
۹	۴۰۰	۱۰	۶۰۰	۳۰	۶۰	۵۱/۸۹
۱۰	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۱۵	۵۵/۲۷
۱۱	۳۰۰	۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۵۷/۹
۱۲	۴۰۰	۲۰	۶۰۰	۵۰	۶۰	۴۸/۸۶
۱۳	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۲۰	۴۵	۶۲/۲۲
۱۴	۴۰۰	۱۰	۶۰۰	۵۰	۳۰	۶۰/۴۵
۱۵	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۵۲/۹۸
۱۶	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۷۵	۵۵/۱۱
۱۷	۲۰۰	۲۰	۶۰۰	۵۰	۳۰	۶۱/۶۷
۱۸	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۵۳/۶۹
۱۹	۱۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۴۰/۹۷
۲۰	۴۰۰	۲۰	۶۰۰	۳۰	۳۰	۶۵/۸۶
۲۱	۲۰۰	۱۰	۳۰۰	۵۰	۳۰	۵۶/۰۶
۲۲	۴۰۰	۱۰	۳۰۰	۳۰	۳۰	۵۸/۸
۲۳	۳۰۰	۱۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۶۱/۸۶
۲۴	۲۰۰	۲۰	۳۰۰	۵۰	۶۰	۵۷/۴
۲۵	۳۰۰	۱۵	۷۵۰	۴۰	۴۵	۵۹/۷
۲۶	۳۰۰	۱۵	۱۵۰	۴۰	۴۵	۶۵/۶۶
۲۷	۲۰۰	۱۰	۶۰۰	۵۰	۶۰	۴۰/۶۸
۲۸	۴۰۰	۲۰	۳۰۰	۵۰	۳۰	۵۶/۲۱
۲۹	۳۰۰	۲۵	۴۵۰	۴۰	۴۵	۵۹/۱۵
۳۰	۲۰۰	۲۰	۳۰۰	۳۰	۳۰	۶۶/۰۱

۴-۲-۲- مدل سازی و آنالیز آماری

برای مدل سازی و بهینه سازی فرآیند، ابتدا لازم است که مدل مناسب انتخاب شود. بنابراین انواع مدل های آماری شامل مدل خطی، 2FI، مدل درجه ی دوم و سوم بر داده های آزمایشگاهی برازش شدند و از آنالیز واریانس (ANOVA) برای اعتبارسنجی مدل پیشنهادی استفاده شد. نتایج آنالیز آماری مدل های برازش شده در جدول (۴-۲) آورده شده است.

جدول ۴-۲. آنالیز آماری مدل های برازش شده و عدم برازش آن ها بر فرآیند لیچینگ نمکی سرب

آنالیز مدل ها						
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
میانگین در مقابل کل	۹۹۲۵۰/۷۶	۱	۹۹۲۵۰/۷۶			
خطی (Linear) در مقابل میانگین	۲۶۱/۳۹	۵	۵۲/۲۸	۰/۸۶	۰/۵۲۰۷	
2FI در مقابل خطی	۹۵۱/۲۷	۱۰	۹۵/۱۳	۲/۶۴	۰/۰۴۷۶	
درجه دوم (Quadratic) در مقابل 2FI	۴۰۴/۶۹	۵	۸۰/۹۴	۷/۳۰	۰/۰۰۵۴	Suggested
درجه سوم (Cubic) در مقابل درجه دوم	۳۵/۳۳	۵	۷/۰۷	۰/۴۴	۰/۸۰۵۱	Aliased
باقیمانده	۶۴/۴۸	۴	۱۶/۱۲			
کل	۱/۰۱×۱۰ ^۵	۳۰	۳۳۶۵/۶۰			
آنالیز عدم برازش (Lack of Fit) مدل ها						
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
خطی	۱۳۹۵/۶۲	۲۱	۶۶/۴۶	۳/۳۱	۰/۱۷۶۲	
2FI	۴۴۴/۳۵	۱۱	۴۰/۴۰	۲/۰۱	۰/۳۰۷۸	
درجه دوم	۳۹/۶۶	۶	۶/۶۱	۰/۳۳	۰/۸۸۵۲	Suggested
درجه سوم	۴/۳۳	۱	۴/۳۳	۰/۲۲	۰/۶۷۳۸	Aliased
خطای خالص	۶۰/۱۵	۳	۲۰/۰۵			
خلاصه تجزیه تحلیل آماری مدل ها						
منبع تغییرات	R ²	انحراف استاندارد				
خطی	۰/۱۵۲۲	۷/۷۹				
2FI	۰/۷۰۶۲	۶/۰۰				
درجه دوم	۰/۹۴۱۵	۳/۳۳				
درجه سوم	۰/۹۶۲۴	۴/۰۱				

برای آن که یک مدل توانایی خوبی برای برازش داده‌ها داشته باشد، لازم است که R^2 آن بالای ۰/۸، مقدار احتمال P آن کمتر از ۰/۰۵ و عدم برازش آن بی‌اهمیت (میزان P بیشتر ۰/۰۵) باشد. همان‌طور که در جدول (۲-۴) ملاحظه می‌شود، مدل درجه‌ی دوم برای لیچینگ نمکی سرب مناسب است. نتایج آنالیز واریانس براساس مدل درجه‌ی دوم بعد از حذف متغیرهای غیر مهم مطابق جدول (۳-۴) به‌دست آمد.

جدول ۳-۴. آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی درجه دوم (Quadratic) بر فرآیند لیچینگ نمکی سرب بعد از حذف پارامترهای غیر مهم

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	میزان P
مدل	۱۵۵۵/۳۲	۱۴	۱۱۱/۰۹	۱۰/۳۰	<۰/۰۰۰۱
غلظت NaCl (A)	۸۲/۰۷	۱	۸۲/۰۷	۷/۶۱	۰/۰۱۴۶
نسبت مایع به جامد (B)	۴۵/۴۳	۱	۴۵/۴۳	۴/۲۱	۰/۰۵۸۰
سرعت همزدن (C)	۱۱۶/۷۸	۱	۱۱۶/۷۸	۱۰/۸۲	۰/۰۰۵۰
دما (D)	۸/۴۳	۱	۸/۴۳	۰/۷۸	۰/۳۹۰۸
زمان لیچینگ (E)	۸/۶۹	۱	۸/۶۹	۰/۸۱	۰/۳۸۳۷
AB	۳۱۵/۰۶	۱	۳۱۵/۰۶	۲۹/۲۰	<۰/۰۰۰۱
AD	۶۷/۸۲	۱	۶۷/۸۲	۶/۲۹	۰/۰۲۴۲
BC	۱۷۸/۴۹	۱	۱۷۸/۴۹	۱۶/۵۴	۰/۰۰۱۰
BD	۱۸۱/۹۸	۱	۱۸۱/۹۸	۱۶/۸۷	۰/۰۰۰۹
CD	۶۵/۳۷	۱	۶۵/۳۷	۶/۰۶	۰/۰۲۶۴
CE	۱۰۸/۹۹	۱	۱۰۸/۹۹	۱۰/۱۰	۰/۰۰۶۲
A ²	۱۴۱/۳۷	۱	۱۴۱/۳۷	۱۳/۱۰	۰/۰۰۲۵
C ²	۱۰۰/۶۱	۱	۱۰۰/۶۱	۹/۳۳	۰/۰۰۸۰
D ²	۹۳/۳۱	۱	۹۳/۳۱	۸/۶۵	۰/۰۱۰۱
باقیمانده	۱۶۱/۸۳	۱۵	۱۰/۷۹		
عدم برازش	۱۰۱/۶۸	۱۲	۸/۴۷	۰/۴۲	۰/۸۷۷۸
خطای خالص	۶۰/۱۵	۳	۲۰/۰۵		
Cor. Total	۱۷۱۷/۱۶	۲۹			
خلاصه آنالیز آماری					
انحراف استاندارد	۳/۲۸	R ²	۰/۹۰۵۸		
میزان % C.V.	۵/۷۱	Adjusted R ²	۰/۸۱۷۸		
PRESS	۶۰۶/۸۱	دقت کافی	۱۵/۹۵		

همچنین مدل ریاضی پیشنهادی شامل پارامترهای مهم تأثیرگذار بر بازیابی لیچینگ سرب (R_{pb}) بر اساس مقادیر کد به صورت معادله‌ی (۲-۴) به دست آمد.

$$R_{pb} = 56.34 + 1.85 \times A + 1.38 \times B - 2.21 \times C - 0.59 \times D - 0.6 \times E - 4.44 \times A \times B \quad (2-4)$$

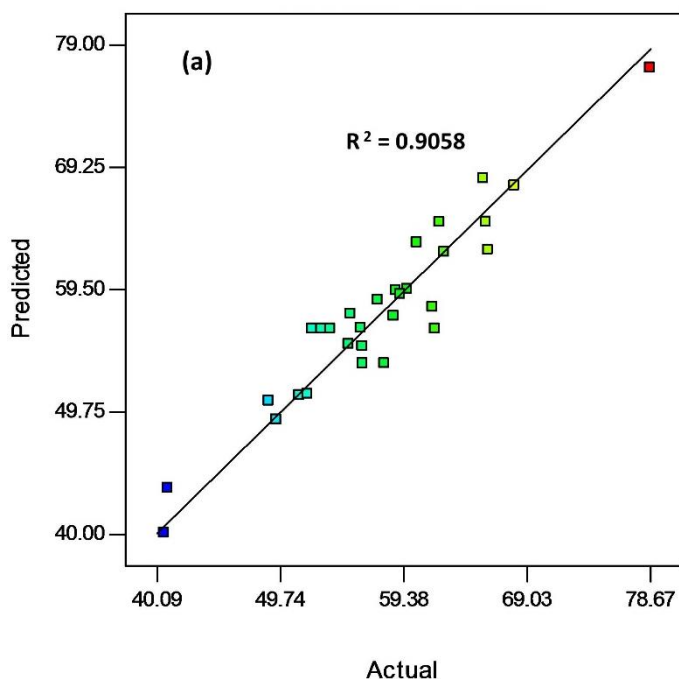
$$+ 2.06 \times A \times D + 3.34 \times B \times C - 3.37 \times B \times D - 2.02 \times C \times D - 2.61 \times C \times E$$

$$- 2.25 \times A^2 + 1.9 \times C^2 + 1.83 \times D^2$$

در معادله فوق، A غلظت نمک کلرید سدیم (گرم بر لیتر)، B نسبت مایع به جامد (میلی لیتر بر گرم)، C سرعت همزنی (دور در دقیقه)، D دما (درجه‌ی سانتی‌گراد) و E مدت زمان لیچینگ (دقیقه) می‌باشد. مقادیر کد فاکتورها، برای مقایسه‌ی یک شکل پارامترها و ارائه‌ی شکل ساده‌تر مدل بکار گرفته شد که با استفاده از فرمول (۳-۴) محاسبه می‌شود.

$$x_i = \left(\frac{X_i - X_z}{\Delta X_i} \right) \quad (3-4)$$

که در آن x_i مقدار کد فاکتور، X_i مقدار واقعی فاکتور، X_z مقدار واقعی فاکتور در نقطه مرکزی و ΔX_i تغییر گام مقدار واقعی متغیر i و $i=1, 2, 3, \dots, k$ است (Maran et al., 2016). مطابق جدول (۳-۴)، میزان احتمال P و عدم برآزش مدل رگرسیون توسعه یافته برای بازیابی سرب به ترتیب کمتر از ۰/۰۰۰۱ و ۰/۸۷۷۸ است که نشان می‌دهد مدل پیشنهادی می‌تواند برای تغییرپذیری داده‌ها مناسب باشد. ضریب تعیین R^2 ، ۹۰/۵۸ درصد تغییرپذیری در پاسخ (نرخ لیچینگ) را برای سرب بیان می‌کند که نشان از توان بالای مدل در پیش‌بینی بازیابی سرب است. مقادیر پیش‌بینی شده‌ی بازیابی لیچینگ سرب در مقابل مقادیر واقعی در شکل (۲-۴) نمایش شده است.



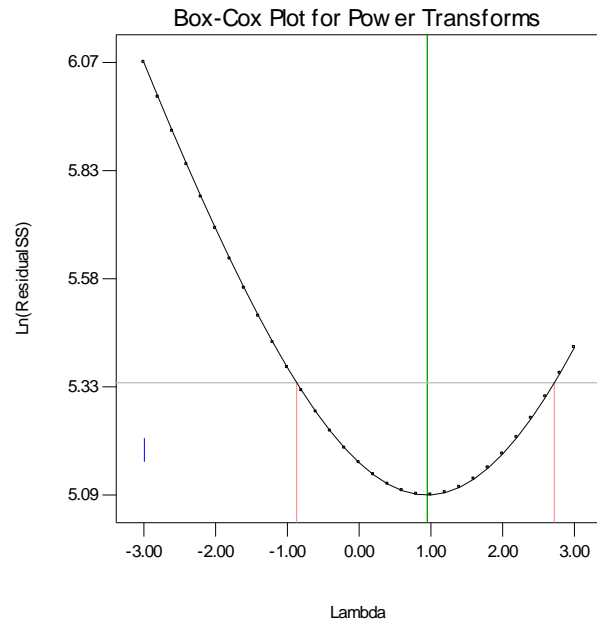
شکل ۴-۲. نمودار مقادیر پیش‌بینی شده بازیابی لیچینگ سرب به‌وسیله‌ی مدل پیشنهادی درجه‌ی دوم در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه (مقادیر واقعی).

همچنین دقت کافی که نسبت سیگنال به نویز است و یک نسبت بزرگتر از ۴ مطلوب است، برای سرب ۱۵/۹۵ به‌دست آمد. این نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی دارای یک سیگنال مناسب بوده و می‌تواند برای هدایت فضای طراحی مناسب باشد. علاوه براین، در شکل (۴-۳) نمودار Box-Cox و در شکل (۴-۴) نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها (تفاوت مقادیر پیش‌بینی شده به‌وسیله‌ی مدل و مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش‌ها) نیز تأیید می‌کند که مدل‌سازی با دقت بالایی انجام گرفته است. همان‌طور که در شکل (۴-۳) مشاهده می‌شود در مدل انتخابی عدد لامبا برابر یک و در بهترین حالت برابر ۰/۹۵ است. همچنین در نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها (شکل (۴-۴))، داده‌ها باید در امتداد یک خط راست و حول مقدار صفر متمرکز باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تقریباً تمام باقیمانده‌ها در امتداد یک خط راست واقع شده‌اند که نشان می‌دهد، مدل رگرسیون پیشنهادی، بازیابی سرب را در محدوده‌ی پارامترهای مورد بررسی به‌خوبی پیش‌بینی می‌کند.

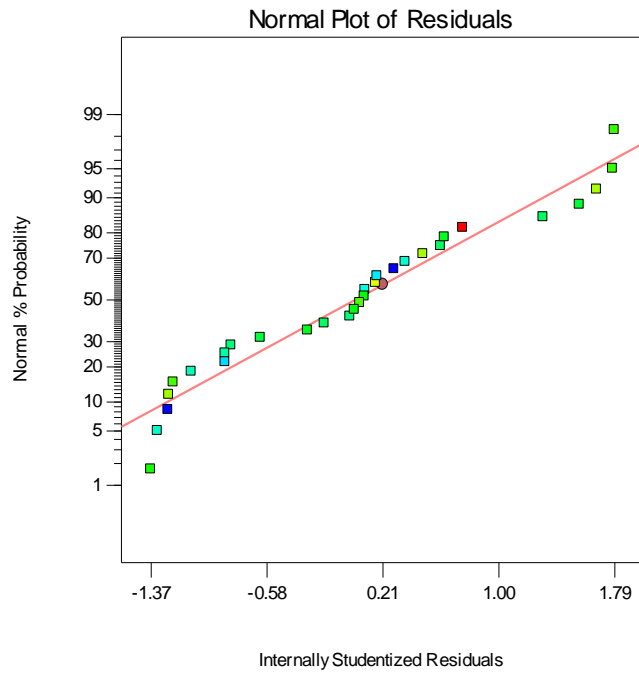
Design-Expert® Software
Pb recovery (%)

Lambda
Current = 1
Best = 0.95
Low C.I. = -0.87
High C.I. = 2.72

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



شکل ۴-۳. نمودار Box-Cox.



شکل ۴-۴. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی نرخ لیچینگ سرب.

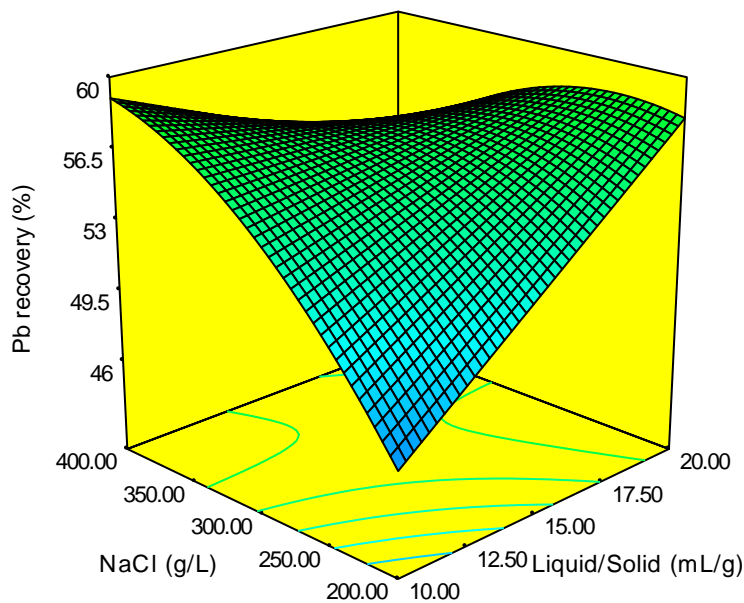
۴-۲-۳- بررسی تأثیر پارامترها و اثر متقابل آن‌ها بر فرآیند شورآبه‌شویی

مقادیر بالای توزیع F و پایین میزان احتمال $P (P < 0.05)$ در جدول آنالیز واریانس (جدول (۴-۳)) برای متغیرها نشان می‌دهد که آن پارامتر از نظر آماری معنی‌دار است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بازیابی لیچینگ سرب به‌شدت به اثرات متقابل بین فاکتورها وابسته است. همچنین مطابق با نتایج آنالیز واریانس، درجه‌ی اهمیت نسبی فاکتورها نشان می‌دهد که اثر متقابل بین نسبت مایع به جامد و غلظت نمک NaCl، اثر متقابل بین دما و نسبت مایع به جامد، اثر متقابل بین سرعت هم‌زدن پالپ و نسبت مایع به جامد، اثر درجه‌ی دومی غلظت نمک کلرید سدیم و اثر خطی سرعت هم‌زدن به‌ترتیب بیشترین تأثیر را بر بازیابی لیچینگ سرب دارند.

به‌منظور به‌دست آوردن فهم و درک بهتر از تأثیرهای اصلی و اندرکنش پارامترها بر بازیابی سرب از نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی که شبیه‌سازی از مدل رگرسیون پیشنهادی (معادله ۴-۴) و نتایج آنالیز واریانس جدول (۴-۳) است، استفاده شد که در شکل‌های (۴-۵) تا (۴-۹) نمایش داده شده‌اند. این نمودارها براساس تغییر دو متغیر هنگامی پارامترهای دیگر در سطح مرکزی خود (سطح صفر براساس کد) ثابت هستند به‌دست می‌آید. این نمودارها ماهیت و میزان برهم‌کنش‌های پارامترهای مختلف را نمایش می‌دهند.

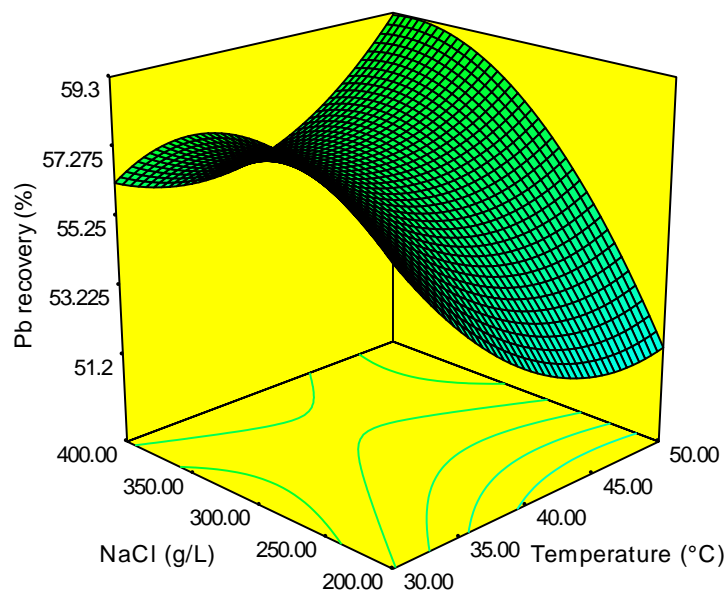
همان‌طور که در شکل (۴-۵) مشاهده می‌شود، در سطوح پایین نسبت مایع به جامد (۱۰ میلی گرم بر لیتر)، بازیابی سرب با افزایش غلظت NaCl از ۲۰۰ به ۴۰۰ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد و به حدود ۵۹٪ می‌رسد. درحالی‌که در نسبت مایع به جامد بالا (۲۰ میلی لیتر بر گرم)، افزایش غلظت NaCl یک تأثیر منفی در بازیابی دارد. این رفتار به این دلیل است که سرب می‌تواند در محلول‌های کلریدی غلیظ مطابق با واکنش‌های (۴-۴) تا (۴-۷) یون‌های کمپلکس را تشکیل دهد (Farahmand et al., 2009b). مطابق با پژوهش‌های پیشین (Correia & Carvalho, 1992; Sinadinović et al., 1997; Qin et al., 2009;)

Golpayegani & Abdollahzadeh, 2017) در طی عملیات فروشویی، افزایش غلظت کلرید سدیم منجر به افزایش غلظت یون‌های کلرید (Cl^-) می‌شود و تشکیل PbCl_2 و PbCl_4^{2-} را آسان می‌کند و نتیجتاً با تأثیر بر حلالیت کلرید سرب موجب بهبودی بازیابی سرب می‌شود. در واقع، در غلظت‌های بالای یون کلرید، PbCl_2 به کمپلکس PbCl_3^- و PbCl_4^{2-} با حلالیت بیشتر تبدیل می‌شوند. علاوه بر این، لازم به ذکر است که در غلظت‌های NaCl بسیار بالا (بالاتر از ۴۰۰ گرم در لیتر)، شورآبه‌شویی (لیچینگ نمکی) به دلیل اشباع ممکن است عملاً غیرممکن باشد (Behnajady, 2012).



شکل ۴-۵. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده‌ی تأثیر نسبت مایع به جامد و غلظت NaCl بر بازیابی لیچینگ سرب.

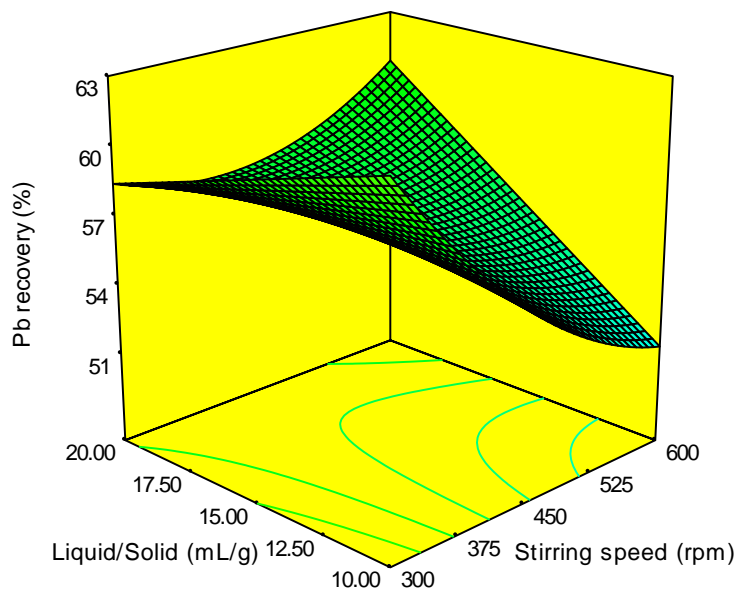
شکل (۴-۶) نشان می‌دهد که دما و اندرکنش آن با پارامتر غلظت NaCl نقش مهمی در کارایی لیچینگ داشته است و در مقادیر بالای دما (۵۰ درجه سانتی‌گراد)، با افزایش غلظت نمک NaCl، بازیابی سرب افزایش یافته است. این رفتار ممکن است به این حقیقت نسبت داده شود که افزایش دما می‌تواند موجب تسریع تشکیل کمپلکس‌های کلریدی در واکنش‌های فوق شود. همچنین، هنگامی که دما افزایش می‌یابد حلالیت سرب و در نتیجه سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد (Habashi, 1970).



شکل ۴-۶. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده تأثیر دما و غلظت NaCl بر بازیابی لیچینگ سرب.

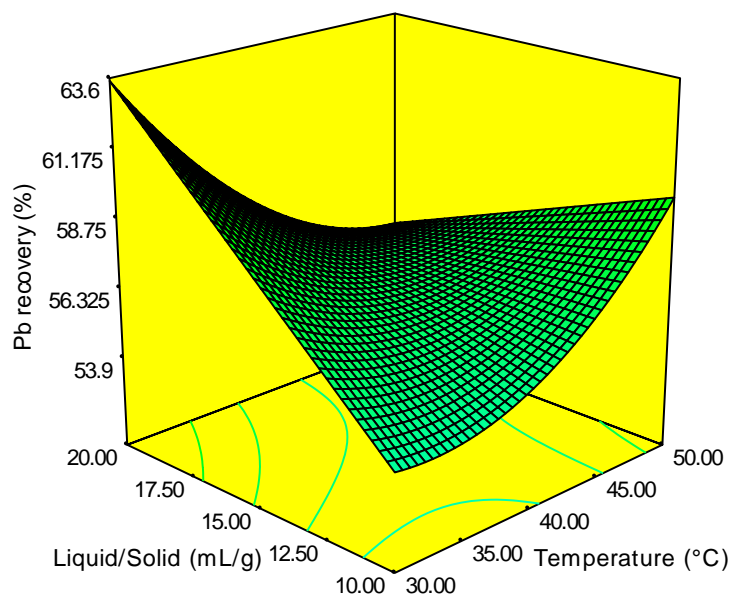
شکل (۴-۷)، نشان می‌دهد که در مقادیر بالای نسبت مایع به جامد، راندمان لیچینگ سرب تقریباً از سرعت همزنی مستقل است و در سطح پایین (۱۰ میلی‌لیتر بر گرم)، میزان بازیابی با افزایش سرعت همزنی کاهش می‌یابد. این رفتار ممکن است به علت تغییر نوع مکانیزم لیچینگ از نفوذ به واکنش شیمیایی سطح باشد (Habashi, 1970; Hursit et al., 2009; Oediyani et al., 2019). هنگامی که بازیابی لیچینگ سرب با افزایش سرعت همزدن پالپ کاهش می‌یابد، سینیتیک واکنش به علت کاهش ضخامت لایه مرزی

به وسیله‌ی فرآیند نفوذ کنترل می‌شود. در حالی که زمانی که نرخ لیچینگ تقریباً مستقل از سرعت همزنی است، سینتیک واکنش به‌طور شیمیایی کنترل می‌شود.



شکل ۴-۷. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده‌ی تأثیر نسبت مایع به جامد و سرعت هم‌زدن پالپ بر بازیابی لیچینگ سرب.

تأثیر دما و نسبت مایع به جامد بر فرآیند شوره‌شویی سرب در شکل (۴-۸) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود یک رابطه‌ی خطی بین مقدار سرب بازیابی شده و نسبت مایع به جامد در دماهای پایین مشاهده می‌شود، که می‌تواند به دلیل افزایش عامل لیچینگ (NaCl) باشد. روسین و همکاران (۲۰۰۸) گزارش دادند که که کاهش بازیابی سرب همراه با مقادیر جامد بالا می‌تواند ناشی از اشباع زیاد محلول باشد که منجر به قابلیت کم انحلال کلرید سرب می‌شود (Ruşen et al., 2008).

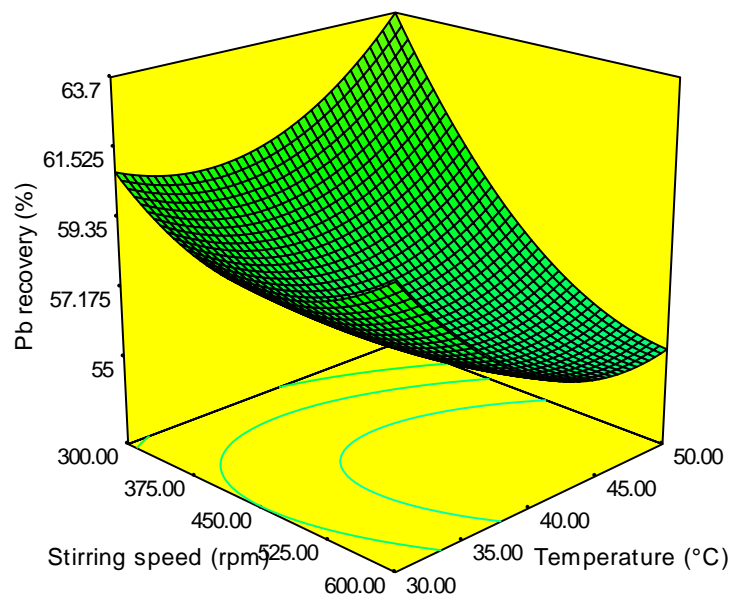


شکل ۴-۸: نمودار سطح پاسخ سه بعدی نشان دهنده تأثیر دما و نسبت مایع به جامد بر بازیابی لیچینگ سرب.

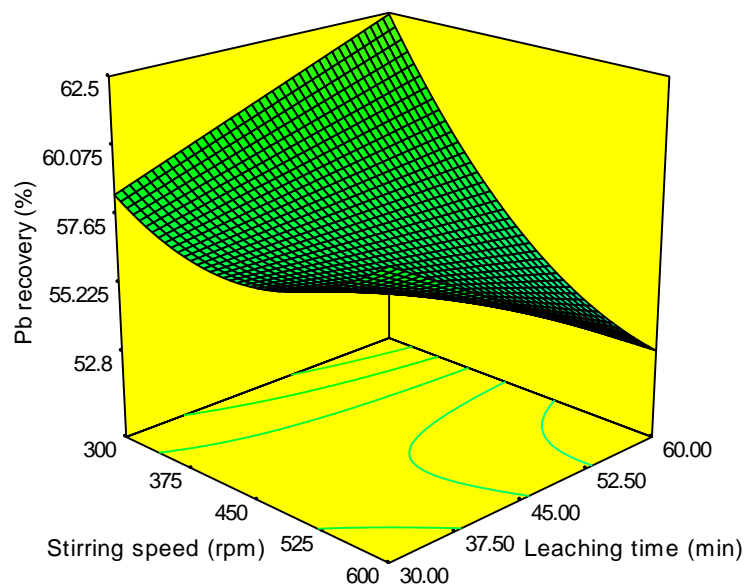
شکل‌های (۴-۹) و (۴-۱۰)، به ترتیب نشان دهنده تأثیر اندرکنش سرعت هم‌زدن پالپ با دما و زمان فروشویی بر بازیابی سرب است. همان‌طور که در شکل (۴-۹) مشاهده می‌شود، در مقادیر پایین دما (۳۰ درجه سانتی‌گراد) افزایش سرعت هم‌زدن موجب کاهش اندکی در بازیابی سرب می‌شود. از طرفی در دماهای بالا نیز افزایش سرعت هم‌زدن موجب کاهش و تأثیر منفی بر بازیابی می‌شود که می‌تواند به دلیل کاهش ضخامت لایه مرزی مایع تشکیل شده بر سطح سرب باشد.

همچنین روندی مشابه در سطوح بالا و پایین زمان لیچینگ مشاهده می‌شود. نتایج در شکل (۴-۱۰) نشان می‌دهد که در مقادیر پایین سرعت هم‌زدن (۳۰۰ دور بر دقیقه)، افزایش مدت زمان لیچینگ موجب بهبود بازیابی سرب می‌شود و برعکس، در مقادیر بالای دور هم‌زدن (۶۰۰ دور بر دقیقه)، افزایش زمان میزان بازیابی را کاهش می‌دهد که این ممکن است به دلیل رسوب یون‌های سرب در محلول لیچ باشد (Nunez

et al., 1985; Ruşen et al., 2008).



شکل ۴-۹. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده تأثیر دما و سرعت هم‌زدن پالپ بر بازیابی لیچینگ سرب.



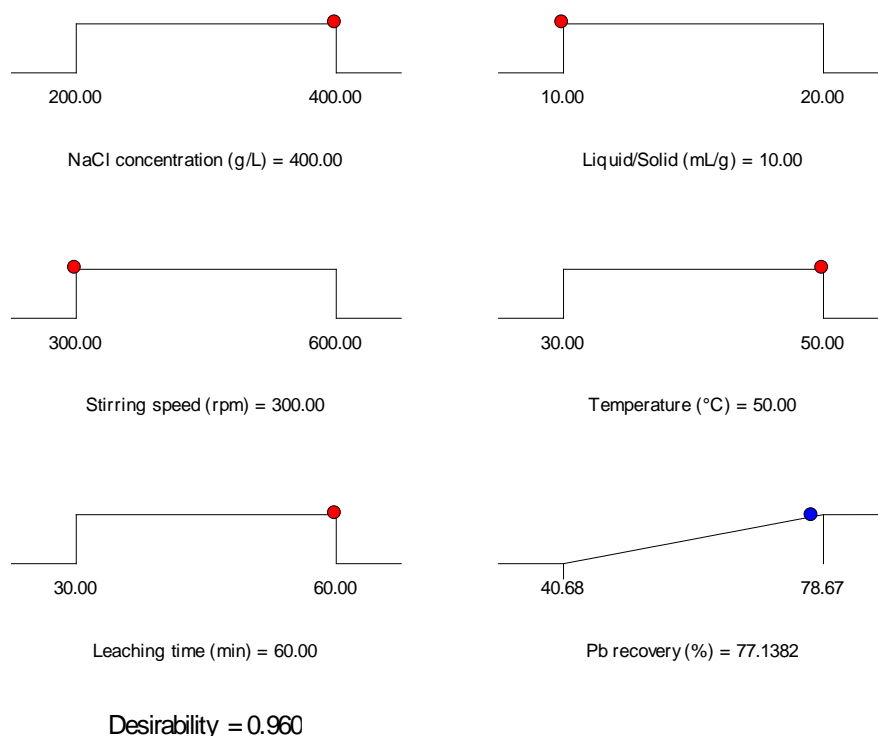
شکل ۴-۱۰. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده تأثیر زمان لیچینگ و سرعت هم‌زدن پالپ بر بازیابی لیچینگ سرب.

۴-۲-۴- بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ نمکی سرب

بهینه‌سازی پارامترها در مرحله‌ی لیچینگ برای رسیدن به حداکثر بازیابی سرب با استفاده از نرم‌افزار

Design Expert نسخه‌ی ۷ انجام شد که نتایج در شکل (۴-۱۱) آورده شده‌اند. این شکل نحوه‌ی رفتار

فاکتورها را نسبت به شرایط بهینه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین بازیابی سرب (۷۷/۱۴ درصد) تحت شرایط غلظت کلرید سدیم ۴۰۰ گرم بر لیتر، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه به دست می‌آید. برای تأیید اعتبار مدل، ۲ آزمایش در شرایط بهینه پیش‌بینی‌شده انجام شد که متوسط بازیابی سرب ۷۶/۸۸ درصد به دست آمد که بیانگر اعتبار مدل و شرایط بهینه‌ی پیشنهادی است.



شکل ۴-۱۱. شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر بازیابی لیچینگ سرب (نمودار رمپ).

۴-۳- ارزیابی پارامترهای عملیاتی مهم مؤثر بر سمنتاسیون

۴-۳-۱- طرح‌ریزی انجام آزمایش‌های سمنتاسیون

مشابه فرآیند لیچینگ، طرح‌ریزی انجام آزمایش‌های سمنتاسیون با استفاده از روش سطح پاسخ براساس طرح مرکب مرکزی با استفاده از نرم افزار Design Expert انجام شد. در این مرحله با توجه به پژوهش‌های پیشین (Farahmand et al., 2009b) چهار پارامتر نسبت مولی (استوکیومتری) آلومینیم به

سرب Al:Pb، سرعت هم‌زنی، دما و زمان ترسیب به‌عنوان پارامترهای مهم انتخاب و رفتار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای انتخابی همراه با مقادیر متغیر آن‌ها در شکل (۴-۱۲) نمایش داده شده است. ماتریس طرح آزمایش‌های سم‌نتاسیون نیز که شامل ۱۶ آزمایش فاکتوریل کامل، ۸ آزمایش محوری و ۳ آزمایش در نقطه‌ی مرکزی است ($N = 2^{(4-0)} + 2 \times 4 + 3 = 27$) در جدول (۴-۴) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که در هر دو فرآیند لیچینگ و سم‌نتاسیون میزان $\alpha = 2$ براساس رابطه‌ی $\alpha = (2^{(n-p)})^{1/4}$ (n تعداد فاکتور و p کسری از تعداد فاکتور (فاکتوریل جزئی)) به‌دست آورده شد.

Central Composite Design
Each numeric factor is varied over 5 levels: plus and minus alpha (axial points), plus and minus 1 (factorial points) and the center point.

Numeric Factors: 4 (2 to 30)
Categorical Factors: 0 (0 to 10)

Name	Units	-1 Level	+1 Level	-alpha	+alpha
A: :Pb molar ratio		1	1.5	0.75	1.75
B: Agitation rate (rpm)		300	500	200	600
C: Temperature (°C)		30	50	20	60
D: Cementation time (min)		45	75	30	90

Enter factor ranges in terms of +/- 1 levels
Enter factor ranges in terms of alphas

Type: Full Blocks: 1

Points
Not center points: 24
Center points: 3
alpha = 2 Options... 27 Runs

CCD Options

Replication
Replicates of factorial points: 1
Replicates of axial (star) points: 1
Center points: 3

Alpha
Rotatable (k < 6): 2
Spherical: 2
Orthogonal Quadratic: 1.54671
Practical (k > 5): 1.41421
Face Centered: 1.0
Other: 1.41421

27 Runs
OK Cancel Help

شکل ۴-۱۲. نمای گرافیکی از فاکتورهای مؤثر بر فرآیند سم‌نتاسیون سرب با استفاده از پودر آلومینیوم به همراه سطوح انتخاب شده فاکتورها برحسب مقادیر کد و واقعی مطابق با روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی.

جدول ۴-۴. ماتریس طرح انجام آزمایش‌های سمنتاسیون سرب با پودر آلومینیم براساس RSM-CCD

شماره آزمایش	نسبت مولی Al:Pb	سرعت همزنی (دور در دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	بازیابی (%)
۱	۱/۲۵	۶۰۰	۴۰	۶۰	۳۳/۹۳
۲	۱/۲۵	۴۰۰	۶۰	۶۰	۵۸/۳۷
۳	۱/۰۰	۵۰۰	۵۰	۷۵	۳۶/۲۱
۴	۱/۰۰	۵۰۰	۳۰	۷۵	۳۲/۲۲
۵	۱/۰۰	۳۰۰	۳۰	۴۵	۲۶/۵۷
۶	۱/۰۰	۳۰۰	۳۰	۷۵	۳۵/۸۷
۷	۱/۲۵	۴۰۰	۴۰	۶۰	۵۲/۸۲
۸	۱/۵۰	۳۰۰	۳۰	۴۵	۲۹/۸۹
۹	۱/۰۰	۵۰۰	۳۰	۴۵	۳۲/۵۵
۱۰	۱/۲۵	۴۰۰	۲۰	۶۰	۲۷/۵۶
۱۱	۱/۵۰	۳۰۰	۵۰	۷۵	۶۵/۱۱
۱۲	۱/۲۵	۴۰۰	۴۰	۶۰	۵۰/۸۲
۱۳	۱/۲۵	۴۰۰	۴۰	۳۰	۳۸/۹۳
۱۴	۱/۰۰	۳۰۰	۵۰	۷۵	۵۲/۱۴
۱۵	۱/۰۰	۳۰۰	۵۰	۴۵	۳۰/۸۹
۱۶	۱/۵۰	۳۰۰	۳۰	۷۵	۴۹/۴۶
۱۷	۱/۵۰	۵۰۰	۳۰	۷۵	۵۵/۱۴
۱۸	۱/۵۰	۳۰۰	۵۰	۴۵	۴۱/۱۹
۱۹	۱/۵۰	۵۰۰	۳۰	۴۵	۴۲/۱۸
۲۰	۱/۲۵	۴۰۰	۴۰	۹۰	۷۱/۱۴
۲۱	۱/۰۰	۵۰۰	۵۰	۴۵	۴۱/۱۹
۲۲	۱/۷۵	۴۰۰	۴۰	۶۰	۶۸/۷۲
۲۳	۱/۲۵	۲۰۰	۴۰	۶۰	۳۳/۸۸
۲۴	۱/۲۵	۴۰۰	۴۰	۶۰	۵۴/۴۷
۲۵	۱/۵۰	۵۰۰	۵۰	۴۵	۶۰/۴۴
۲۶	۱/۵۰	۵۰۰	۵۰	۷۵	۷۵/۴۵
۲۷	۰/۷۵	۴۰۰	۴۰	۶۰	۲۲/۹۱

۴-۳-۲- مدل سازی و آنالیز آماری

مشابه فرآیند شورآبه شویی، چهار مدل خطی، 2FI، مدل درجه‌ی دوم و سوم بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شدند و از آنالیز واریانس برای اعتبارسنجی مدل پیشنهادی و درجه اهمیت نسبی فاکتورها استفاده شد. نتایج آنالیز آماری مدل‌های برازش در جدول (۴-۵) لیست شده است.

جدول ۴-۵. آنالیز آماری مدل‌های برازش شده و عدم برازش آن‌ها بر فرآیند سمنتاسیون سرب

آنالیز مدل‌ها						
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
میانگین در مقابل کل	۵۵۱۳۰/۴۴	۱	۵۵۱۳۰/۴۴			
خطی در مقابل میانگین	۴۳۰۴/۱۹	۴	۱۰۷۶/۰۵	۱۶/۸۴	<۰/۰۰۰۱	
2FI در مقابل خطی	۵۳۷/۹۶	۶	۸۹/۶۶	۱/۶۵	۰/۱۹۷۰	
درجه دوم در مقابل 2FI	۶۴۵/۲۸	۴	۱۶۱/۳۲	۸/۶۸	۰/۰۰۱۶	Suggested
درجه سوم در مقابل درجه دوم	۲۰۳/۰۴	۸	۲۵/۳۸	۵/۱۱	۰/۰۶۶۲	Aliased
باقیمانده	۱۹/۸۶	۴	۴/۹۷			
کل	۶۰۸۴۰/۷۷	۲۷	۲۲۵۳/۳۶			
آنالیز عدم برازش مدل‌ها						
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
خطی	۱۳۹۹/۴۶	۲۰	۶۹/۹۷	۲۰/۹۴	۰/۰۴۶۵	
2FI	۸۶۱/۵۰	۱۴	۶۱/۵۴	۱۸/۴۲	۰/۰۵۲۶	
درجه دوم	۲۱۶/۲۲	۱۰	۲۱/۶۲	۶/۴۷	۰/۱۴۱۲	Suggested
درجه سوم	۱۳/۱۸	۲	۶/۵۹	۱/۹۷	۰/۳۳۶۴	Aliased
خطای خالص	۶/۶۸	۲	۳/۳۴			
خلاصه تجزیه تحلیل آماری مدل‌ها						
منبع تغییرات	R ²	انحراف استاندارد				
خطی	۰/۷۵۳۸	۷/۹۹				
2FI	۰/۸۴۸۰	۷/۳۷				
درجه دوم	۰/۹۶۱۰	۴/۳۱				
درجه سوم	۰/۹۹۶۵	۲/۲۳				

همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد برای آن که یک مدل توانایی خوبی برای برازش اطلاعات و تخمین‌های

مناسبتی از پاسخ فرآیند (در اینجا کارآیی سمنتاسیون سرب) داشته باشد، لازم است که میزان R² آن بالای

۰/۸، مقدار احتمال P آن کم‌تر از ۰/۰۵ و عدم برازش آن بی‌اهمیت باشد. بنابراین با توجه آنالیز آماری مدل‌ها در جدول (۴-۵)، همانند فرآیند لیچینگ یک مدل درجه‌ی دوم (Quadratic) برای فرآیند ترسیب سرب با استفاده از پودر آلومینیوم پیشنهاد می‌شود. جدول (۴-۶) نتایج آنالیز واریانس را بعد از برازش مدل درجه‌ی دوم و حذف پارامترهای غیر مهم نشان می‌دهد. در نهایت مدل ریاضی تجربی پیشنهادی برای کارآیی فرآیند سمنتاسیون سرب (E_{Pb}) بر اساس مقادیر کد به صورت معادله‌ی (۴-۸) تعیین شد.

جدول ۴-۶. آنالیز واریانس مدل برازش شده‌ی درجه دوم (Quadratic) بر فرآیند سمنتاسیون سرب بعد از حذف پارامترهای غیر مهم

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربع	مقدار F	میزان P
مدل	۵۴۰۳/۴۹	۱۰	۵۴۰/۳۵	۲۸/۱۸	<۰/۰۰۰۱
نسبت مولی Al:Pb (A)	۲۰۶۹/۰۷	۱	۲۰۶۹/۰۷	۱۰۷/۸۹	<۰/۰۰۰۱
سرعت همزدن (B)	۸۱/۹۹	۱	۸۱/۹۹	۴/۲۸	۰/۰۵۵۲
دما (C)	۱۰۷۱/۴۷	۱	۱۰۷۱/۴۷	۵۵/۸۷	<۰/۰۰۰۱
زمان سمنتاسیون (D)	۱۰۸۱/۶۵	۱	۱۰۸۱/۶۵	۵۶/۴۰	<۰/۰۰۰۱
AB	۱۶۱/۶۷	۱	۱۶۱/۶۷	۸/۴۳	۰/۰۱۰۴
AD	۱۳۳/۵۲	۱	۱۳۳/۵۲	۶/۹۶	۰/۰۱۷۹
BD	۱۶۴/۹۹	۱	۱۶۴/۹۹	۸/۶۰	۰/۰۰۹۷
A ²	۹۰/۹۶	۱	۹۰/۹۶	۴/۷۴	۰/۰۴۴۷
C ²	۵۸۱/۹۷	۱	۵۸۱/۹۷	۳۰/۳۵	<۰/۰۰۰۱
D ²	۱۶۹/۷۳	۱	۱۶۹/۷۳	۸/۸۵	۰/۰۰۸۹
باقیمانده	۳۰۶/۸۳	۱۶	۱۹/۱۸		
عدم برازش	۳۰۰/۱۵	۱۴	۲۱/۴۴	۶/۴۲	۰/۱۴۲۸
خطای خالص	۶/۶۸	۲	۳/۳۴		
Cor. total	۵۷۱۰/۳۳	۲۶			

خلاصه آنالیز آماری

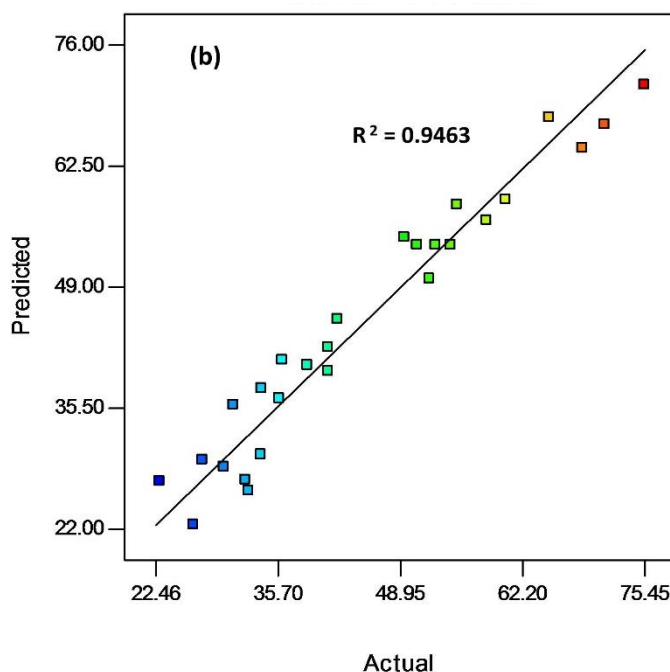
انحراف استاندارد	R ²	۴/۳۸	۰/۹۴۶۳
میزان % C.V.	Adjusted R ²	۹/۶۹	۰/۹۱۲۷
PRESS	دقت کافی	۱۰۲۰/۳۰	۱۷/۵۵۱

$$E_{pb} = 53.66 + 9.29 \times A + 1.85 \times B + 6.68 \times C + 6.71 \times D + 3.18 \times A \times B \quad (\lambda-4)$$

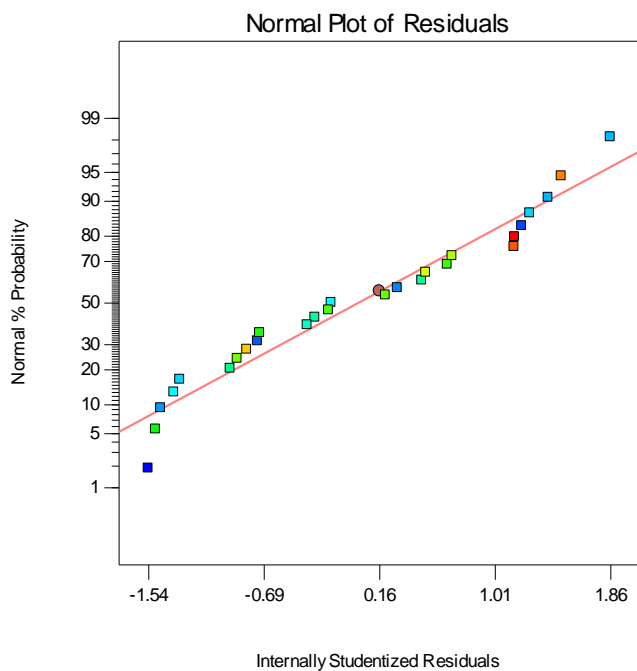
$$+ 2.89 \times A \times D - 3.21 \times B \times D - 1.95 \times A^2 - 4.92 \times B^2 - 2.66 \times C^2$$

در معادله فوق، A نسبت مولی Al:Pb، B سرعت هم‌زدن (دور بر دقیقه)، C دمای فرآیند (درجه‌ی سانتی‌گراد)، D مدت زمان فرآیند ترسیب (دقیقه) است.

همان‌طور که از نتایج جدول واضح است، مدل توسعه یافته‌ی پیشنهادی دارای ضریب تعیین (0/9463)، ضریب تعیین تنظیم شده (0/9127)، دقت کافی (17/55) و میزان احتمال عدم برازش (0/1428) بالا و میزان احتمال $p (< 0/0001)$ پایین است که نشان از توانایی بالای مدل در پیش‌بینی کارآیی سمنتاسیون سرب است. علاوه بر این برای بررسی صحت بیشتر مدل برازش شده از نمودارهای مقادیر پیش‌بینی در مقابل مقادیر واقعی و احتمال نرمال باقیمانده‌ها استفاده شد که تأییدی بر عملکرد بالای مدل پیشنهادی است.



شکل ۴-۱۳. نمودار مقادیر پیش‌بینی شده کارآیی سمنتاسیون سرب به‌وسیله‌ی مدل پیشنهادی درجه‌ی دوم در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه (مقادیر واقعی).

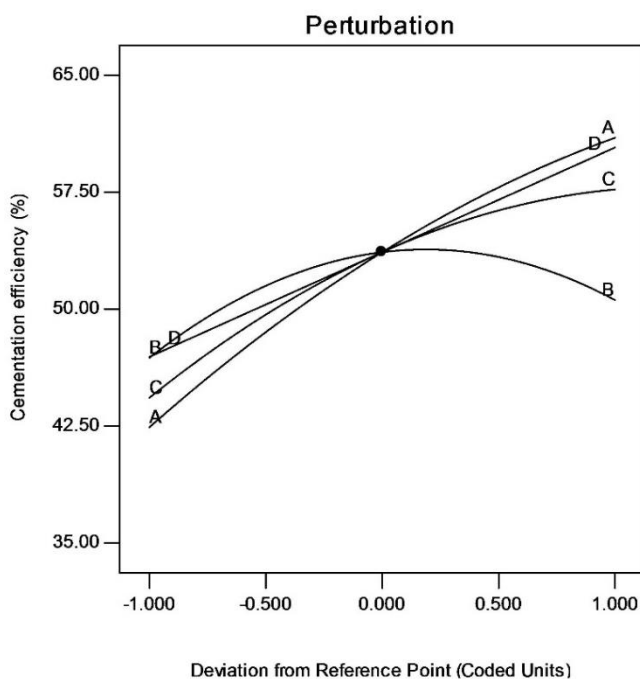


شکل ۴-۱۴. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای پیش‌بینی کارآیی سمنتاسیون سرب.

۴-۳-۳- بررسی تأثیر پارامترها و اثر متقابل آن‌ها بر فرآیند سمنتاسیون

به منظور ارزیابی رفتار پارامترهای مؤثر بر فرآیند سمنتاسیون سرب، ابتدا براساس نتایج آنالیز واریانس و مقادیر F (و میزان احتمال p) در جدول (۴-۶)، درجه‌ی اهمیت نسبی پارامترها بر کارآیی سمنتاسیون سرب تعیین شد. نتایج نشان داد که درجه تأثیر پارامترها به ترتیب برابر با اثر خطی نسبت مولی $\text{Al:Pb} <$ اثر خطی زمان سمنتاسیون $<$ اثر خطی دما $<$ اثر درجه دومی دما $<$ اثر درجه دومی زمان $<$ اثر متقابل سرعت هم‌زنی \times زمان سمنتاسیون $<$ اثر متقابل نسبت مولی و سرعت هم‌زنی $<$ اثر متقابل نسبت مولی و زمان $<$ اثر درجه دومی نسبت مولی $\text{Al:Pb} <$ اثر خطی سرعت هم‌زنی است. علاوه بر این، برای توصیف مناسب‌تر از رفتار پارامترها و اثر متقابل آن‌ها بر کارآیی سمنتاسیون سرب از نمودار حساسیت و گراف‌های سطح‌پاسخ سه‌بعدی استفاده شد که نتایج در شکل‌های (۴-۱۵) تا (۴-۱۸) نشان داده شده است.

شکل (۴-۱۵) نمودار حساسیت پارامترها را بر فرآیند سمنتاسیون سرب براساس مقادیر کد نشان می‌دهد. در این نمودار شیب تند یا انحنا در یک فاکتور بیانگر آن است که کارایی سمنتاسیون سرب نسبت به آن فاکتور حساس است. یک خط نسبتاً صاف هم عدم حساسیت به تغییر در آن فاکتور خاص را نشان می‌دهد. همان‌طور مشاهده می‌شود کارایی سمنتاسیون به‌شدت به نسبت مولی پودر آلومینیوم به سرب (A) و زمان سمنتاسیون (D) وابسته است و نتایج آنالیز واریانس جدول (۴-۶) را که در بالا گزارش شده است، تأیید می‌کند.



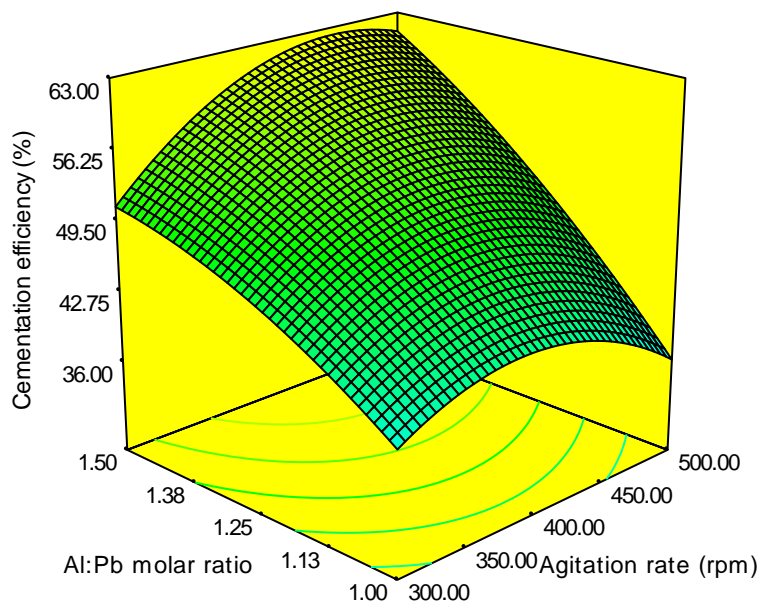
شکل ۴-۱۵. نمودار حساسیت پارامترهای مؤثر بر کارایی سمنتاسیون سرب (نسبت مولی Al:Pb (A)، سرعت هم‌زدن (B)، دما (C) و زمان ترسیب (D)).

شکل‌های (۴-۱۶) تا (۴-۱۸) نمودارهای سطح‌پاسخ سه‌بعدی از تأثیر ترکیبی دو پارامتر بر کارایی سمنتاسیون سرب نشان می‌دهند. با توجه به شکل‌های (۴-۱۶) و (۴-۱۷)، مشخص است که هم در مقادیر پایین و هم در مقادیر بالای میزان سرعت هم‌زنی و مدت زمان فرآیند ترسیب، نرخ سمنتاسیون سرب با افزایش میزان نسبت مولی Al:Pb (یعنی با اضافه کردن پودر آلومینیم به عنوان عامل رسوب دهنده) افزایش

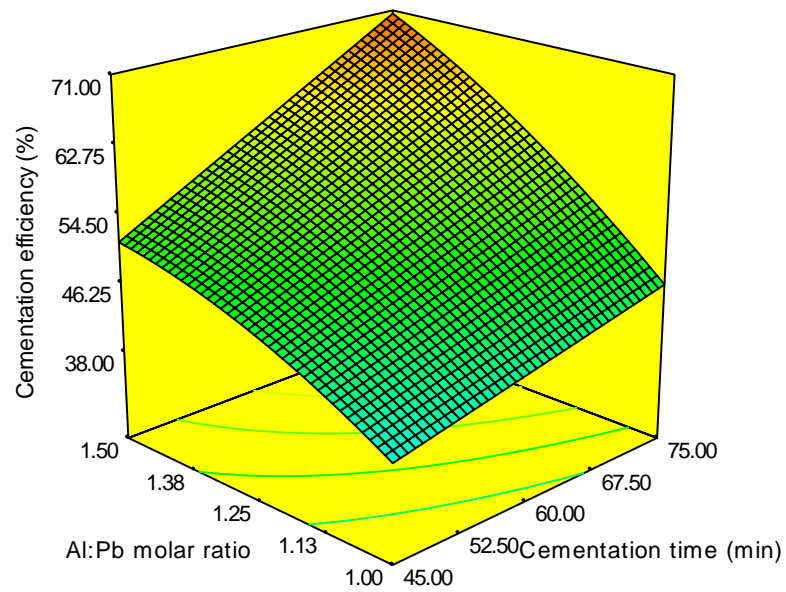
می‌یابد. این رفتار ممکن است به این دلیل باشد که مطابق واکنش (۴-۹)، با افزایش میزان پودر آلومینیم به داخل محلول سطح مؤثر بزرگتری از پودر آلومینیم در هر یون سرب به دست می‌آید و در نتیجه می‌تواند منجر به افزایش راندمان ترسیب شود (Farahmand et al., 2009b).



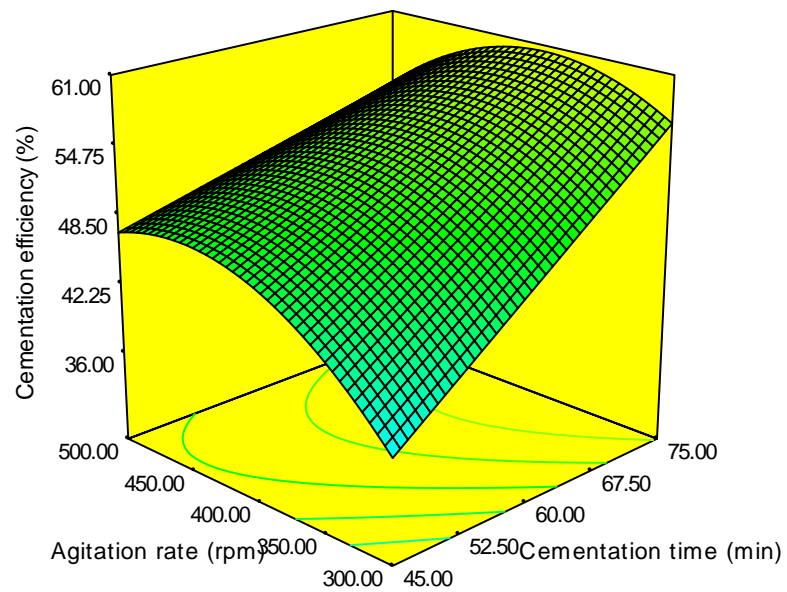
شکل (۴-۱۸) نشان می‌دهد که زمان فرآیند ترسیب در افزایش بازدهی فرآیند ترسیب نقش مثبت دارد و با افزایش زمان، بازدهی فرآیند به صورت خطی افزایش می‌یابد، در حالی که تغییرات کارایی سمناسیون نسبت به سرعت هم‌زنی به صورت یک تابع درجه دومی است و کارایی سمناسیون با افزایش شدت هم‌زنی تا یک میزان مشخصی افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش بیشتر تقریباً بدون تغییر می‌ماند. در حقیقت این رفتار نشان می‌دهد که در ابتدا فرآیند نفوذ کنترل‌کننده سینتیک فرآیند است، اما زمانی که شدت هم‌زنی از مقداری معین فراتر می‌رود، تأثیر آن کم و سینتیک به وسیله واکنش شیمیایی کنترل می‌شود.



شکل ۴-۱۶. نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده تأثیر سرعت هم‌زنی و نسبت مولی Al:Pb بر کارایی سمناسیون سرب.



شکل ۴-۱۷: نمودار سطح پاسخ سه بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر مدت زمان ترسیب و نسبت مولی Al:Pb بر کارایی سمنتاسیون سرب.



شکل ۴-۱۸: نمودار سطح پاسخ سه بعدی نشان دهنده‌ی تأثیر زمان ترسیب و سرعت همزنی بر کارایی سمنتاسیون سرب.

۴-۳-۴- بهینه‌سازی فرآیند سمنتاسیون

یکی دیگر از اهداف اصلی این تحقیق، بهینه‌سازی فرآیند ترسیب سرب از محلول به‌دست آمده از فروشویی پسماند کارخانه‌ی تولید روی بندر عباس است. برای دستیابی به این هدف، مشابه فرآیند لیچینگ، بهینه‌سازی فرآیند سمنتاسیون با استفاده از نرم‌افزار Design Expert7 انجام شد که نتایج در جدول (۷-۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بالاترین میزان کارایی سمنتاسیون سرب حدود ۷۴/۷۹ درصد با مطلوبیت ۰/۹۸۷ در نسبت مولی Al:Pb ۱/۵، سرعت هم‌زنی حدود ۴۲۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ترسیب ۷۵ دقیقه به‌دست می‌آید پس از مشخص شدن شرایط و سطوح بهینه‌ی هر پارامتر، دو آزمایش به‌منظور تأیید سطوح پیشنهادی انجام شد که در جدول (۷-۴) نشان داده شده‌اند. در این حالت، میانگین مقدار کارایی فرآیند ترسیب سرب ۷۴/۴۳ درصد حاصل شد که بیانگر اعتبار شرایط پیشنهادی از مدل است.

جدول ۷-۴. مقادیر بهینه‌ی پیشنهادی پارامترها و آزمایش تأییدیه برای دستیابی به بالاترین میزان کارایی سمنتاسیون سرب

پارامتر	نسبت مولی Al:Pb	سرعت هم‌زنی (دور در دقیقه)	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (دقیقه)	کارایی سمنتاسیون (%)
شرایط بهینه پیشنهادی	۱/۵	۴۱۸/۳۸	۵۰	۷۵	۷۴/۷۹
شرایط آزمایش تأییدیه	۱/۵	۴۲۰	۵۰	۷۵	۷۴/۴۳

فصل پنجم:

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- نمای کلی تحقیق

هدف از این مطالعه بررسی امکان بازیابی سرب از پسماند لیچینگ کارخانه‌ی تولید روی بندرعباس و در نهایت ترسیب آن با کمک پودر آلومینیم بود. بنابراین برای رسیدن به هدف مورد نظر لازم شد که ابتدا نمونه‌ی لازم برای مطالعه و انجام آزمایش‌ها از پسماند کارخانه‌ی روی تهیه شود. در مرحله بعد پس از آماده‌سازی نمونه و تهیه‌ی نمونه‌ی معرف، آزمایش‌های لیچینگ سرب با نمک کلرید سدیم انجام و رفتار پارامترهای مؤثر بر فرآیند تعیین شد. پارامترهای مؤثر بر عملیات لیچینگ غلظت نمک کلرید سدیم به‌عنوان عامل لیچینگ، دما، مدت زمان فرآیند لیچینگ، سرعت هم‌زنی و نسبت مایع به جامد بودند. سپس در مرحله نهایی، محلولی با شرایط بهینه‌ی به‌دست آمده از مرحله‌ی لیچینگ سرب تهیه و آزمایش‌های سم‌تاسیون طرح‌ریزی و انجام شد. در فرآیند سم‌تاسیون، پودر آلومینیوم به‌عنوان عامل ترسیب به‌کار گرفته شد. همچنین نسبت مولی Al:Pb، زمان ترسیب، دما و سرعت هم‌زنی پارامترهای مؤثر بر ترسیب سرب در نظر گرفته شدند. علاوه بر این، لازم به ذکر است که در هر دو فرآیند لیچینگ و سم‌تاسیون از نرم‌افزار DX7 و روش آماری سطح پاسخ براساس طرح مرکب مرکزی برای توصیف فرآیندها به‌عبارتی ارزیابی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار استفاده شد. مهم‌ترین نتایج تحقیق در ادامه آورده می‌شود.

۵-۲- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی لیچینگ سرب

الف) برازش مدل‌های آماری بر داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که یک مدل درجه‌ی دوم با میزان R^2 ، ۰/۹۰۵۸ برای تغییرپذیری داده‌ها مناسب است.

ب) آنالیز واریانس (ANOVA) برای تعیین درجه‌ی تأثیر پارامترها به کار گرفته شد. درجه‌ی اهمیت نسبی فاکتورها نشان داد که اثر متقابل بین نسبت مایع به جامد و غلظت نمک NaCl، اثر متقابل بین دما

و نسبت مایع به جامد، اثر متقابل بین سرعت همزدن پالپ و نسبت مایع به جامد، اثر درجه‌ی دومی غلظت نمک کلرید سدیم و اثر خطی سرعت هم‌زنی به ترتیب بالاترین تأثیر را بر بازیابی لیچینگ سرب دارند. همچنین فرآیند لیچینگ نمکی سرب به شدت به اثر متقابل بین فاکتورها وابسته است.

ج) مطابق نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی، در سطوح پایین نسبت مایع به جامد، بازیابی سرب با افزایش غلظت NaCl به علت افزایش غلظت یون‌های کلرید (Cl^-) و متعاقباً تشکیل آسان‌تر کمپلکس‌های $PbCl_4^{2-}$ و $PbCl_2$ افزایش یافت. در حالی که در مقادیر بالای نسبت مایع به جامد، افزایش غلظت NaCl یک تأثیر منفی در بازیابی داشت. همچنین، در مقادیر پایین سرعت هم‌زنی، افزایش مدت زمان لیچینگ موجب بهبود بازیابی سرب شد و برعکس، در مقادیر بالای شدت هم‌زنی، افزایش زمان میزان بازیابی را کاهش داد. به علاوه یک رابطه خطی بین مقدار سرب بازیابی شده و نسبت مایع به جامد در دماهای پایین مشاهده شد.

د) بهینه‌سازی فرآیند لیچینگ سرب به روش شورآب‌شویی با استفاده از نرم‌افزار DX7 و روش تابع مطلوبیت انجام شد. شرایط بهینه برای دستیابی به بیشترین میزان بازیابی لیچینگ سرب (۷۷/۱۴ درصد) به صورت زیر به دست آمد: غلظت نمک کلرید سدیم ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زنی ۳۰۰ دور بر دقیقه، و دمای لیچینگ ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه.

۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از فرآیند سمنتاسیون سرب

الف) رفتار فرآیند سمنتاسیون سرب از محلول شورآبه با استفاده از روش آماری سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های تجربی مختلف بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شد و یک مدل درجه‌ی دوم با میزان R^2 ، ۰/۹۴۶۳ برای ارتباط ریاضی بین پارامترها با کارایی سمنتاسیون سرب مناسب تشخیص داده شد.

ب) نتایج آنالیز واریانس و نمودارهای سطح پاسخ نشان دادند که درجه‌ی تأثیر پارامترها بر کارایی فرآیند سمنتاسیون به ترتیب برابر با اثر خطی نسبت مولی Al:Pb < اثر خطی زمان سمنتاسیون < اثر خطی دما < اثر درجه دومی دما < اثر درجه دومی زمان < اثر متقابل سرعت هم‌زنی × زمان سمنتاسیون < اثر متقابل نسبت مولی و سرعت هم‌زنی < اثر متقابل نسبت مولی و زمان < اثر درجه دومی نسبت مولی Al:Pb < اثر خطی سرعت هم‌زنی است.

ج) ارزیابی پارامترهای مهم نشان داد که میزان سمانتاسیون سرب با افزایش میزان پودر آلومینیم به عنوان عامل رسوب دهنده، افزایش یافته است. بازدهی فرآیند به صورت تابع خطی از زمان سمنتاسیون بوده و در افزایش بازدهی فرآیند نقش مثبت داشته است. کارایی سمنتاسیون با افزایش شدت هم‌زنی تا یک میزان مشخصی افزایش یافت و پس از آن با افزایش بیشتر تقریباً بدون تغییر ماند که این رفتار احتمالاً به علت تغییر سینیتیک فرآیند از نفوذ به واکنش شیمیایی سطح است.

د) بهینه‌سازی فرآیند سمنتاسیون سرب با استفاده از نرم افزار DX انجام گرفت. یافته‌ها نشان داد که حدود ۷۴/۷۹ درصد سرب تحت شرایط بهینه شامل نسبت استوکیومتری آلومینیوم به سرب (Al:Pb) ۱/۵، سرعت هم‌زنی حدود ۴۲۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ترسیب ۷۵ دقیقه بازیابی شد.

پیشنهادها

۱) با توجه به نتایج مطلوب به دست آمده از فرآیند شورآبه‌شویی و سمنتاسیون سرب از پسماند کارخانه‌ی روی (بازیابی حدود ۷۵ درصد برای هر فرآیند)، مطالعه‌ی امکان‌سنجی این فرآیندها و شرایط به دست آمده در سطح نیمه صنعتی و سپس صنعتی پیشنهاد می‌شود.

۲) در این تحقیق فرآیند لیچینگ سرب از پسماند روی با استفاده از نمک کلرید سدیم انجام گرفت. پیشنهاد می‌شود که پایه‌های کلریدی دیگر مانند FeCl₃ به همراه NaCl برای افزایش بازیابی سرب از

پسماند کارخانه‌ی روی انجام شود. همچنین در فرآیند سمنتاسیون عوامل دیگر غیر پودر آلومینیوم مانند پودر آهن مورد بررسی قرار گیرد.

منابع

دشتی، ع.، رشچی، ف.، عبدی‌زاده، ح.، ۱۳۸۳. بازیابی سرب از پسماند حاصل از انحلال ماده معدنی اکسیده روی. انجمن مهندسی متالورژی ایران، دانشگاه تهران.

عبدالهی، م.، کلینی، م.ج.، وفایی‌فرد، م.، ۱۳۸۶. بازیابی سرب موجود در پسماند باقیمانده از فرآیند لیچینگ کانه اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۱، دوره ۲۶، ۳۱-۳۷.

کامیابی، م.، جواهری، ا.، ۱۳۹۴. بررسی بنیادین صنعت سرب و روی ایران و جهان و شرکت کیمیای زنجان گستر، تحلیل جامعه صنعت سرب و روی، شرکت مشاور سرمایه‌گذاری ابن‌سینا مدبر (اماکو).

www.LME.com

www.infomaine.com

www.USGS.gov

Abdel-Aal E.A., 2001. Kinetics of sulphuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. Hydrometallurgy, 55, 247–254.

Asadi Kafshgari, L., Ghorbani, M., Azizi, A., Agarwal, S., Gupta, V.K. 2017. Modeling and optimization of Direct Red 16 adsorption from aqueous solutions using nanocomposite of $MnFe_2O_4/MWCNTs$: RSM-CCRD model. Journal of Molecular Liquids, 233, 370–377.

Behnajady, B., Moghaddam, J., Behnajady, M.A., Rashchi, F., 2012. Determination of the optimum conditions for the leaching of lead from zinc plant residues in $NaCl-H_2SO_4-Ca(OH)_2$ media by the Taguchi method. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 3887-3894.

- Bezera, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977.
- Chen, A., Zhao, Z., Jia, X., Long, S., Huo, G., Chen, X., 2009. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals refractory hemimorphite zinc oxide ore. *Hydrometallurgy*, 97, 228-232.
- Chen, C., Shih, Y., Huang, Y., 2016. Recovery of lead from smelting fly ash of waste lead-acid battery by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 52, 212-220.
- Correia M.J.N., Carvalho, J.R., 1992. Technical note chloride leaching of portuguese lead concentrates. *Minerals engineering*, 5, 245-253.
- Erdem, M., Yurten, M., 2015. Kinetics of Pb and Zn leaching from zinc plant residue by sodium hydroxide. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 51 B, 89–95.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M.S., Rashchi, F., 2009a. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology. *Hydrometallurgy* 95, 316–324.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M.S., Rashchi, F., 2009b. Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder. *Hydrometallurgy* 98, 81–85.
- Feng, Q., Wen, Sh., Wang, Y., Zhao, W., Liu, J., 2015. Dissolution kinetics of cerussite in acidic sodium chloride solutions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 36, 1100-1107.
- Forte, F., Horckmans, L., Broos, K., Kim, E., Kukurugya, F., Binnemans, K., 2017. Closed loop solvometallurgical process for recovery of lead from iron-rich secondary lead smelter residues. *RSC Advances* 7, 49999–50005.
- Gargul, K., Boryczko, B., Bukowska, A., Jarosz, P., Malecki, S., 2019. Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 19, 648–656.

- Golpayegani, M.H., Abdollahzadeh A.A., 2017. Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, 2704–2714
- Golshani, T., Jorjani, E., Chelgani, S.C., Shafaei, S.Z., Nafechi, Y.H., 2013. Modeling and process optimization for microbial desulfurization of coal by using a two-level full factorial design. *International Journal of Mining Science and Technology*, 23, 261-265.
- Guo, Z., Pan, F., Xiao, X., Zhang, L., Jiang, K., 2010. Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 2000-2005.
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., 1990. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, vol. 1. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Habashi, F., 1970. *Principles of Extractive Metallurgy*, (Vol.2-Hydrometallurgy), Gordon and Breach, Science Publishers.
- Hursit, M., Lacin, O., Sarac, H., 2009. Dissolution kinetics of smithsonite ore as an alternative zinc source with an organic leach reagent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 6-12.
- Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33, 1–22.
- Jha, M.K., Kumari, A., Choubey, P.K., Lee, J.C., Kumar, V., Jeong, J., 2012. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs). *Hydrometallurgy*, 121, 28-34.
- Jiang, M., Yang, B., Wu, J., Zhai, Y., Zhou, Y., 2009. Study on experiment and mechanism of thermal dissolved sulfuration of low grade lead-zinc oxide ore in lanpin. *Acta Metallurgica Sinica (English letters)*, 22, 291-296.
- Khudenko, B.M., 1987. Mathematical models of cementation processes. *Journal of Environmental Engineering*, 113, 681–702.

- Kim, E., Horckmans, L., Spooren, J., Vrancken, K.C., Quaghebeur, M., Broos, K., 2017. Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues. *Hydrometallurgy*, 169, 372-381.
- Kwak, J.S., 2005. Application of Taguchi and response surface methodologies for geometric error in surface grinding process. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 45, 327-334.
- Liao, M.X., Deng, T.L., 2004. Zinc and lead extraction from complex raw sulfides by sequential bioleaching and acidic brine leach. *Minerals engineering*, 17, 17-22.
- Liu, Q., Yang, Sh., Chen, Y., He, J., Xue, H., 2014. Selective recovery of lead from zinc oxide dust with alkaline Na₂EDTA solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24, 1179-1186.
- Liu, Q., Zhao, Y., Zhao, G., 2011. Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides. *Hydrometallurgy*, 110, 79-84.
- Liu, Y.G., Zhou, M., Zeng, G.M., Wang, X., Li, X., Fan, T., Xu, W.H., 2008. Bioleaching of heavy metals from mine tailings by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of substrate concentration. *Bioresource Technology*, 99, 4124-4129.
- Lorenzo-Tallafigo, J., Iglesias-González, N., Mazuelos, A., Romero, R., Carranza, F., 2019. An alternative approach to recover lead, silver and gold from black gossan (polymetallic ore). Study of biological oxidation and lead recovery stages. *Journal of cleaner production*, 207, 510-521.
- Maran, J.P., Vigna Nivetha, C., Priya, B., Al-Dhabi, N.A., Ponmurugan, K., Jony Blessing Manoj, J., 2016. Modeling of polysaccharide extraction from *Gossypium arboreum* L. seed using central composite rotatable design. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 857-864.
- Montgomery, D.C., 2001. *Design and Analysis of Experiments*, New York: John Wiley & Sons.

- Moradkhani, D., Farahmand, F., Safarzadeh, M.S., 2009. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology. *Hydrometallurgy*, 95, 316–324.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., 2002. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York.
- Nunez, C., Espiell, F., Roca, A., 1985. Recovery of copper, silver and zinc from Huelva (Spain) copper smelter flue dust by a chloride leach process. *Hydrometallurgy*, 14, 93-103.
- Oediyani, S., Ariyanto, U., Febriana, E., 2019. Effect of concentration, agitation, and temperature of Pomalaa limonitic nickel ore leaching using hydrochloric acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478, 012013
- Qin, W.Q., Liu, H., Tang, S.H., Sun, W., 2009. Preparation of lead sulfate powder directly from galena concentrates. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 479–483.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K., Swarnkar, S.R., 2000. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy*, 58, 103-116.
- Ruşen, A., Sunkar, A.S., Topkaya, Y.A., 2008. Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method. *Hydrometallurgy*, 93, 45-50.
- Şahin, M., Erdem, M., 2015. Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching. *Hydrometallurgy* 153, 170-178.
- Sahoo, P.K., Rath, P.C., 1987. Recovery of lead from complex sulphide leach residue by cementation with iron. *Hydrometallurgy*, 20.2, 169-177.
- Seyed Ghasemi, S.M., Azizi, A., 2018, Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling. *Journal of Materials Research and Technology*, 7, 118–125.

- Shu, Y., Ma, C., Zhu, L., Chen, H., 2015. Leaching of lead slag component by sodium chloride and diluted nitric acid and synthesis of ultrafine lead oxide powders. *Journal of Power Sources*, 281, 219-226.
- Sinadinović, D., Kamberović, Ž., Šutić, A., 1997. Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 47, 137- 147.
- Slapić, M.A., Thackston, E.L., Wilson, D.J., 1982. Improvements in foam flotation for lead removal. *Journal of Water Pollution Control Federation* 3, 238–243.
- Turan, M.D., Altundoğan, H.S., Tümen, F., 2004. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 75, 169-176.
- Wang, L., Mu, W.N., Shen, H.T., Liu, S.M., Zhai, Y.C., 2015. Leaching of lead from zinc leach residue in acidic calcium chloride aqueous solution. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22.5, 460-466.
- Ye, M., Yan, P., Sun, Sh., Han, D., Xiao, X., Zheng, L., Huang, Sh., Chen, Y., Zhuang, Sh., 2017. Bioleaching combined brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformations during the leaching process. *Chemosphere*, 168, 1115-1125
- Zhang, J., Chen, C., Zhang, X., Liu, S., 2016. Study on the environmental risk assessment of lead-acid batteries. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 873-879.

Abstract

In this research, the hydrometallurgical extraction of lead from Bandar-Abbas Zinc plant leaching residue was investigated by applying response surface methodology. The extraction process of lead was carried out in two steps including brine leaching of the residue and then the cementation with aluminum powder. To investigate the effects of influential factors on the leaching recovery and cementation efficiency of lead, two quadratic mathematical models with R^2 of 0.9058 and 0.9463 were developed and fitted to the experimental data. The ANOVA and 3D response surface graphs demonstrated that both brine leaching and cementation processes are significantly dependent on the interactive effects between factors. It was found that the interactive effects of liquid to solid ratio with NaCl concentration, temperature and stirring rate, quadratic effect of NaCl concentration and linear effect of stirring rate had the largest degree of influence on the leaching recovery. It was also distinguished that the most effective factors on the cementation efficiency were the linear effect of Al:Pb molar ratio, cementation time and temperature and the quadratic effect of agitation speed, respectively. In addition, process optimization was carried out by desirability function approach and the most leaching recovery of lead (77.14%) was achieved at 400 g/L NaCl concentration, 10 mL/g liquid/solid ratio, 300 rpm stirring rate, 50 °C temperature, and 60 min leaching time. Also, the highest cementation efficiency (74.97%) was determined at 1.5 Al:Pb molar (stoichiometry) ratio, ~420 rpm agitation rate, 50 °C temperature and 75 min cementation time.

Keywords: Lead recovery; Zinc plant residue, Brine leaching; Cementation process; Design of experiments; Optimization



**Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
MSc Thesis in Mineral Processing Engineering**

**Feasibility Study of Hydrometallurgical Recovery of Lead from Bandar-
Abbas Zinc Plant Leaching Residue and its Precipitation**

By: Moslem Motamedi-Zadeh

Supervisors:

Dr. Asghar Azizi

Dr. Zahra Bahri

January 2020