



Optimization of Zinc Leaching Parameters and Arsenic Removal from Lead Smelting Residues in an Acidic Environment Using Ferrous Ion and Potassium Permanganate

Mohammad Hossein Davoudi, Hossein Kamran Haghighi *

Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT: This research investigates and optimizes the zinc recovery process from the pyrometallurgical residue of a Kaldo lead smelting furnace in Zanjan province. Chemical analysis revealed that the waste contains 14.7% zinc and 4% arsenic. The primary objectives of this study are to recover zinc as a valuable metal and remove arsenic as a hazardous contaminant. To achieve these goals, first, an acidic leaching method was examined. Under optimal conditions (0.75 M concentration, 75°C temperature, 60 min duration, and a 6:1 liquid-to-solid ratio), acidic leaching with sulfuric acid resulted in zinc and arsenic recovery of 99% and 50%, respectively. These results demonstrate the high efficiency of the acidic leaching in extracting zinc from the waste. For arsenic removal from the leaching solution, a precipitation method using ferrous sulfate and various oxidants was studied. Among the oxidants examined, potassium permanganate showed the best performance with a 99.94% removal recovery under optimal conditions (5:1 ferrous sulfate to potassium permanganate ratio, 60 min duration, ambient temperature, and pH 4.5). The combination of acidic leaching and arsenic precipitation processes provides an effective approach for selective zinc extraction and arsenic removal. This combined method not only enables high-purity zinc recovery but also contributes to reducing environmental pollution caused by arsenic. This study marks a significant step in developing efficient and sustainable methods for metal recovery from industrial waste and can serve as a model for similar projects in the metallurgical industry.

Review History:

Received: Aug. 15, 2024

Revised: Sep. 03, 2024

Accepted: Sep. 14, 2024

Available Online: Sep. 20, 2024

Keywords:

Lead Residue

Leaching

Zinc Recycling

Arsenic Precipitation

Kaldo

1- Introduction

The increasing global demand for metals has led to a growing emphasis on recycling and recovering metals from industrial wastes [1]. The Kaldo furnace, used in lead production, generates significant waste containing valuable zinc and hazardous arsenic [2]. While numerous studies have addressed zinc recovery and arsenic removal from various metallurgical wastes [3], limited research investigates simultaneously recovering zinc and removing arsenic from wastes. This study aims to optimize zinc recovery and arsenic removal from Kaldo furnace waste through a two-stage approach: acidic leaching followed by arsenic precipitation. The study shows that an optimal combination of these methods can maximize zinc recovery while minimizing arsenic content in the final waste. By examining the effects of parameters such as pH, temperature, reaction time, and solid-to-liquid ratio, this research seeks to develop an efficient and sustainable process for managing Kaldo furnace waste, contributing to more environmentally friendly practices in the metallurgy industry.

2- Methodology

The study used waste samples from a lead Kaldo furnace in Zanjan, Iran. Laboratory-scale acidic leaching and arsenic precipitation experiments were conducted using sulfuric acid, iron sulfate, and potassium permanganate. Leaching experiments were performed in 1-liter beakers with a liquid-to-solid ratio of 6. The study examined various parameters, including acid concentration, temperature, and reaction time, varying one parameter at a time to assess individual effects.

3- Results and Discussion

XRD analysis revealed the presence of zinc hydroxide nitrate ammonia and lead hydroxide arsenate in the waste, indicating significant amounts of zinc, lead, and arsenic. Sulfuric acid concentration significantly affected leaching efficiency. Acid concentration varied between 0.1 and 1 M. From Figure 1, it can be noticed that an increase of the acid concentration from 0.5 to 0.75 M increased the zinc recovery from 51.69% to 98.04%, along with the arsenic recovery increase from 13.72% to 50%. The difference in the recovery of zinc and arsenic may be explained by the zinc phase in

*Corresponding author's email: h.kamran.h@aut.ac.ir



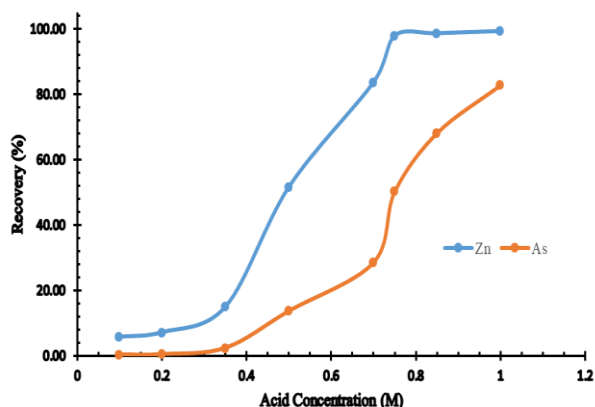


Fig. 1. The effect of acid concentration on the recovery of zinc and arsenic at a temperature of 75°C, a reaction time of 90 min, and a liquid-to-solid ratio of 6

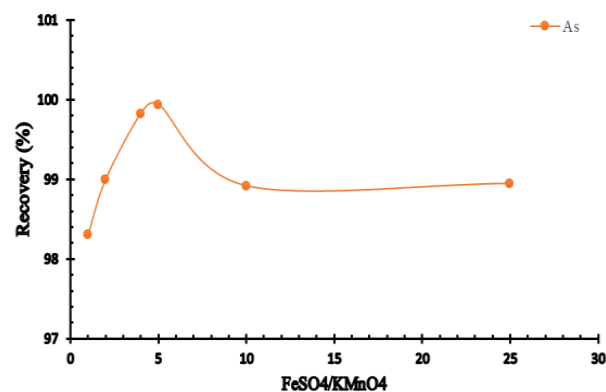


Fig. 2. The effect of the iron sulfate to potassium permanganate ratio on arsenic removal at a temperature of 60°C, a reaction time of 60 min, and a pH = 4.5.

the sample, which is in hydroxide form and generally has a higher solubility under acidic conditions compared to arsenic [4].

The effect of temperature (25–85°C) was studied at 0.75 M acid concentration for 60 min. At 25°C, 90% of zinc leached while arsenic recovery was 41.67%. According to the Arrhenius equation, lower zinc activation energy leads to higher dissolution [5, 6]. The optimal temperature was selected at 60°C, where zinc recovery reached 97%. After examining the effects of acid concentration and temperature, the effect of leaching time (5–90 min) was explored. In the first 15 min, zinc recovery increased rapidly due to the high solubility of zinc hydroxide in acidic conditions [7]. A 60-minute leaching time was optimal, achieving 97.12% zinc and 46.31% arsenic recovery. In addition, the effect of L/S ratios of 3, 4, 6, 8, and 10 were investigated. Results showed that as the ratio increased from 3 to 6, zinc recovery enhanced from 53% to 97%, attributed to the increased volume of the leaching solution relative to the solid waste. This increase enhances the contact surface between the solution and the solid particles, leading to greater dissolution of both zinc and arsenic compounds [8].

Under optimal conditions of 0.75 M acid concentration, 60°C, a leaching time of 60 min, and an L/S ratio of 6, the concentrations of zinc and arsenic were 10.89 g/L and 1.81 g/L, respectively. Due to this significant arsenic concentration, ferrous ions and various oxidants were used for arsenic precipitation. Among the manganese dioxide, hydrogen peroxide, and potassium permanganate, potassium permanganate showed the best performance with a 99.94% arsenic recovery [9, 10]. The optimal condition of ferrous ions and potassium permanganate addition was achieved at a molar ratio of 5 (as shown in Figure 2), while higher ratios (10 and 25) led to a slight decrease in recovery.

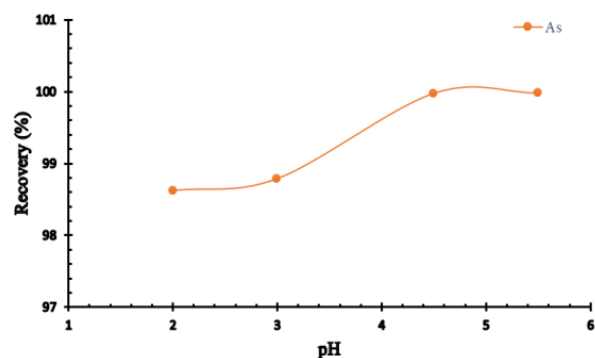


Fig. 3. The effect of pH on arsenic removal at a ratio of iron sulfate to potassium permanganate of 5, a reaction time of 60 min, and a temperature of 25°C

Additionally, the effect of reaction time on the arsenic removal was examined over a range of 5 to 90 min. In the first 5 min, 91% of arsenic was removed, indicating a rapid initial reaction due to the strong oxidizing capability of potassium permanganate, which can quickly convert arsenite (As(III)) to arsenate (As(V)) [11]. Therefore, a reaction time of 30 min (with a recovery of 99.88%) is optimal, balancing high removal efficiency and process productivity. Finally, the effect of pH was studied within the range of 2 to 5.5. As shown in Figure 3, increasing pH from 2 to 5.5 significantly improved arsenic removal, reaching a maximum of 99.97% at pH 4.5. At this pH, the colloidal particles formed (likely iron oxides and hydroxides) exhibit suitable stability for effective arsenic adsorption [12].

4- Conclusions

This study examined zinc recovery from Kaldo furnace lead residue. Acid leaching with sulfuric acid achieved 99% zinc recovery under optimal conditions (0.75 M acid, 60°C, 60 min, 6:1 liquid-solid ratio). For arsenic removal, a precipitation method using iron(II) sulfate and potassium permanganate resulted in 99.94% removal under optimal conditions (5:1 iron sulfate to potassium permanganate ratio, 60 min, room temperature, a pH of 4.5). This combined approach offers effective zinc extraction and arsenic removal from the lead waste.

References

- [1] I. Daigo, S. Osako, Y. Adachi, Y. Matsuno, Time-series analysis of global zinc demand associated with steel, *Resources, conservation and recycling*, 82 (2014) 35-40.
- [2] H.Y. Sohn, M. Olivás-Martínez, Lead and zinc production, in: *Treatise on Process Metallurgy*, Elsevier, 2024, pp. 605-624.
- [3] Y. Zhang, X. Feng, L. Qian, J. Luan, B. Jin, Separation of arsenic and extraction of zinc and copper from high-arsenic copper smelting dusts by alkali leaching followed by sulfuric acid leaching, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5) (2021) 105997.
- [4] H. Nabipour, Y. Hu, Layered zinc hydroxide as vehicle for drug delivery systems: a critical review, *Journal of Porous Materials*, (2022) 1-16.
- [5] F.M. Santos, P.S. Pina, R. Porcaro, V.A. Oliveira, C.A. Silva, V.A. Leão, The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 102(1-4) (2010) 43-49.
- [6] F. Faraji, A. Alizadeh, F. Rashchi, N. Mostoufi, Kinetics of leaching: A review, *Reviews in Chemical Engineering*, 38(2) (2022) 113-148.
- [7] A. Krężel, W. Maret, The biological inorganic chemistry of zinc ions, *Archives of biochemistry and biophysics*, 611 (2016) 3-19.
- [8] J. Nie, Z. Ren, L. Xu, S. Lin, F. Zhan, X. Chen, Z.L. Wang, Probing contact-electrification-induced electron and ion transfers at a liquid–solid interface, *Advanced Materials*, 32(2) (2020) 1905696.
- [9] Y. Wang, K. Zheng, H. Guo, L. Tian, Y. He, X. Wang, T. Zhu, P. Sun, Y. Liu, Potassium permanganate-based advanced oxidation processes for wastewater decontamination and sludge treatment: a review, *Chemical Engineering Journal*, 452 (2023) 139529.
- [10] L. Na, F. Maohong, J. Van Leeuwen, B. Saha, Y. Hongqun, C. Huang, Oxidation of As (III) by potassium permanganate, *Journal of environmental sciences*, 19(7) (2007) 783-786.
- [11] S. Sorlini, F. Gialdini, Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine, *Water Research*, 44(19) (2010) 5653-5659.
- [12] W. Zhang, P. Singh, E. Paling, S. Delides, Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, *Minerals engineering*, 17(4) (2004) 517-524.



بهینه سازی پارامترهای لیچینگ روی و حذف آرسنیک پسماندهای ذوب سرب از محیط اسیدی بوسیله یون فرو و پرمنگنات پتاسیم

محمد حسین داودی، حسین کامران حقیقی* 

دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۵
بازنگری: ۱۴۰۳/۰۶/۱۳
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۴
ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۶/۳۰

کلمات کلیدی:

پسماند سرب
لیچینگ
بازیافت روی
ترسیب آرسنیک
کالدو

خلاصه: این پژوهش به بررسی و بهینه‌سازی فرآیند بازیافت روی از پسماند پیرومتالورژیکی کوره ذوب کالدو سرب کارخانه‌ای در زنجان پرداخته است. آنالیز شیمیایی نشان داد که پسماند حاوی ۷/۱۴ درصد روی و ۴ درصد آرسنیک است. هدف اصلی این مطالعه، بازیابی روی به عنوان یک فلز ارزشمند و مدیریت آرسنیک به عنوان یک آلاینده خطرناک می‌باشد. برای دستیابی به این هدف، روش لیچینگ اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. لیچینگ اسیدی با اسید سولفوریک در شرایط بهینه (غلظت ۰/۷۵ مولار، دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶) منجر به بازیابی ۹۹ درصد روی و ۵۰ درصد آرسنیک شد. این نتایج نشان‌دهنده کارایی بالای روش لیچینگ اسیدی در استخراج روی از پسماند است. برای حذف آرسنیک از محلول حاصل از لیچینگ، روش ترسیب با استفاده از سولفات آهن و اکسیدهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. در میان اکسیدهای بررسی شده، پرمنگنات پتاسیم با راندمان ۹۹/۹۴ درصد در شرایط بهینه (نسبت سولفات آهن به پرمنگنات پتاسیم ۵:۱، زمان ۶۰ دقیقه، دمای محیط و pH برابر ۴/۵) بهترین عملکرد را از خود نشان داد. ترکیب فرآیند لیچینگ اسیدی و ترسیب آرسنیک، راهکاری مؤثر برای استخراج انتخابی روی و حذف آرسنیک ارائه داد. این روش ترکیبی نه تنها امکان بازیابی روی با خلوص بالا را فراهم می‌کند، بلکه به کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از آرسنیک نیز کمک می‌نماید. این مطالعه گامی مهم در توسعه روش‌های کارآمد و پایدار برای بازیافت فلزات از پسماندهای صنعتی برداشته و می‌تواند الگویی برای پروژه‌های مشابه در صنایع فلزی باشد.

۱- مقدمه

صنایع شود [۳]. علاوه بر این، این فرآیند می‌تواند منجر به ایجاد فرصت‌های شغلی جدید در صنایع بازیافت و فناوری‌های پاک شود. در این میان، پسماندهای حاصل از صنایع متالورژی، به ویژه صنعت تولید سرب، منبع غنی و ارزشمندی از فلزات مختلف از جمله روی و آرسنیک هستند. بازیابی این فلزات نه تنها از نظر اقتصادی سودمند است، بلکه به کاهش خطرات زیست‌محیطی ناشی از دفع نامناسب این پسماندها نیز کمک می‌کند [۴].

کوره کالدو یکی از فناوری‌های مهم در صنعت تولید سرب است که در دهه ۱۹۶۰ توسط یک شرکت سوئدی توسعه یافت. این فرآیند برای ذوب کنسانتره‌های سرب و تولید سرب خام طراحی شده است. در این فرآیند، کنسانتره سرب به همراه مواد کمکی مانند سیلیس و آهک، در یک کوره استوانه‌ای افقی چرخان در دمای حدود ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود. اکسیژن غنی شده به داخل کوره دمیده می‌شود تا واکنش‌های اکسیداسیون را تسریع کند. با این حال، مانند سایر فرآیندهای متالورژیکی، تولید سرب در کوره کالدو نیز با تولید مقادیر قابل توجهی پسماند همراه

در دهه‌های اخیر، تقاضای جهانی برای فلزات به طور چشمگیری افزایش یافته است. این افزایش تقاضا، ناشی از رشد سریع صنایع مختلف از جمله الکترونیک، ساخت و ساز، و خودروسازی می‌باشد [۱]. این روند صعودی، فشار فزاینده‌ای بر منابع طبیعی و ذخایر معدنی وارد کرده است. با توجه به محدودیت منابع طبیعی و افزایش هزینه‌های استخراج از معادن عمیق‌تر و کم‌عیارتر، بازیافت و بازیابی فلزات از پسماندهای صنعتی به یک ضرورت استراتژیک تبدیل شده است. این رویکرد نه تنها به حفظ منابع طبیعی کمک می‌کند، بلکه مزایای زیست‌محیطی قابل توجهی نیز دارد. کاهش حجم پسماندهای دفع شده در محیط زیست، کاهش آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از فرآیندهای استخراج معدنی، از جمله این مزایا هستند [۲]. از نظر اقتصادی، بازیابی فلزات از پسماندها می‌تواند منجر به کاهش هزینه‌های تولید و افزایش سودآوری

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: h.kamran.h@aut.ac.ir



(۲۰۲۰) یک فرآیند لیچینگ تقویت شده با مایکروویو را برای حذف انتخابی آرسنیک از غبارهای ذوب مس توسعه دادند. این روش توانست بازده حذف آرسنیک را به حدود ۹۸ درصد در مدت ۱۰ دقیقه برساند، در حالی که هزینه انرژی را به یک دهم فرآیند لیچینگ متداول کاهش داد [۱۲]. با وجود این پیشرفت‌ها، مطالعات بسیار محدودی در مورد بازیابی روی و حذف آرسنیک به طور همزمان از پسماند خاص کوره کالدو انجام شده است. این کمبود اطلاعات در مورد این پسماند خاص، چالش‌های منحصر به فردی را در زمینه بازیابی و فرآوری آن ایجاد می‌کند.

نوآوری این پژوهش در رویکرد دو مرحله‌ای آن نهفته است: ابتدا روش لیچینگ اسیدی، و سپس بهینه‌سازی فرآیند ترسیب آرسنیک با استفاده از آهن (II) و اکسیدهای مختلف مانند پرمنگنات پتاسیم، پراکسید هیدروژن و دی‌اکسید منگنز بر فرآیند ترسیب آرسنیک مورد بررسی قرار می‌گیرد. فرضیه اصلی این تحقیق این است که ترکیب بهینه‌ای از روش لیچینگ و ترسیب می‌تواند به طور همزمان بازیابی روی را به حداکثر رسانده و میزان آرسنیک را در پسماند نهایی به حداقل برساند. این مطالعه همچنین به دنبال درک بهتر تأثیر پارامترهای مختلف فرآیند مانند pH، دما، زمان واکنش و نسبت جامد به مایع بر بازده استخراج روی و حذف آرسنیک است. نتایج این تحقیق می‌تواند راهکاری مؤثر و کارآمد برای مدیریت پسماند کوره کالدو ارائه دهد و گامی مهم در جهت توسعه فرآیندهای پایدار در صنعت متالورژی باشد.

۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق، نمونه مورد آزمایش از پسماند پیرومتالورژیکی کوره کالدو سرب کارخانه‌ای در زنجان تهیه شد. غبارات خروجی از اتمسفر کوره پس از ورود به سیستم دودکش از دو مرحله اصلی فیلتراسیون عبور می‌کند. مرحله اول فیلتراسیون خشک و مرحله بعدی فیلتراسیون تر می‌باشد. در فیلتراسیون خشک غبارات در فیلترهای کیسه‌ای (بگ‌فیلتر) جمع‌آوری می‌شود. در فیلتراسیون تر، غبار مذکور پس از سرد شدن توسط آب وارد فاز آبی می‌گردند. این محلول به صورت پالپ وارد تیکنر شده و فاز جامد و محلول آن جدا می‌گردند. فاز جامد که در کف تیکنر جمع شده است وارد فیلتر پرس شده و به عنوان کیک یک شناخته می‌شود. کیک یک حاوی مقدار بالای سرب بوده و به همراه خوراک ورودی مجدداً شارژ کوره می‌گردد. محلول تیکنر نیز از روی تیکنر به مخازن خنثی‌سازی ارسال شده و توسط شیر آهک خنثی‌سازی می‌گردد. با بالا رفتن pH تا حدود ۱۰ تمام فلزات و عناصر موجود از جمله روی، آرسنیک و کلر از فاز محلول خارج شده و توسط فیلتر پرس از سیستم

است. این پسماند، که عمدتاً به صورت سرباره و غبارات فیلتر شده است، حاوی مقادیر قابل توجهی از فلزات ارزشمند مانند روی، و همچنین عناصر بالقوه خطرناکی مانند آرسنیک می‌باشد. حضور روی در این پسماند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا روی یک فلز استراتژیک با کاربردهای گسترده در صنایع گالوانیزاسیون، تولید آلیاژها و ساخت باتری‌ها است. از سوی دیگر، آرسنیک موجود در این پسماند، علی‌رغم کاربردهای محدود صنعتی، از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت است. آرسنیک یک عنصر سمی است که می‌تواند باعث آلودگی خاک و آب شود، بنابراین حذف و مدیریت مناسب آن ضروری است [۵].

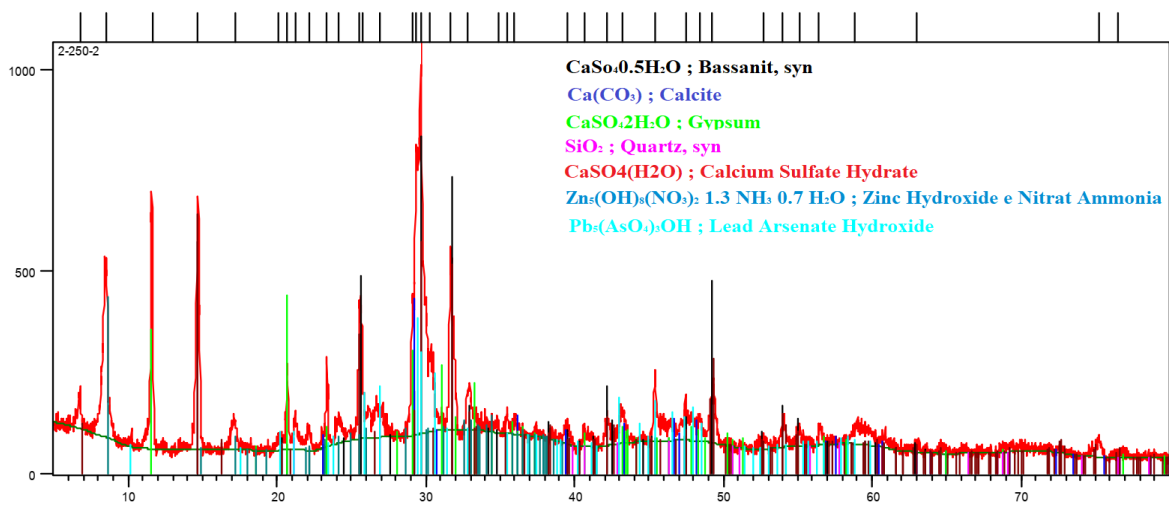
مطالعات متعددی در زمینه بازیابی فلزات ارزشمند و حذف عناصر مضر از پسماندهای صنایع متالورژی انجام شده است. ژانگ و همکاران (۲۰۲۱) روشی نوآورانه برای جداسازی آرسنیک و استخراج روی و مس از غبار ذوب مس با آرسنیک بالا ارائه کردند، که منجر به جداسازی بیش از ۹۵/۵ درصد آرسنیک و استخراج بیش از ۹۷ درصد روی و مس شد [۶]. وانگ و همکاران (۲۰۱۸) روش رسوب‌دهی با Fe(III) را برای حذف آرسنیک از محلول لیچینگ قلیایی کنسانتره طلای حاوی آرسنیک مورد بررسی قرار دادند و شرایط بهینه برای کاهش غلظت آرسنیک را تعیین کردند [۷]. موسلین^۱ و همکاران (۲۰۱۷) یک فرآیند هیدرومتالورژی شش مرحله‌ای برای بازیابی روی، منگنز و سرب از لجن پیرومتالورژی صنایع فولادسازی توسعه دادند که منجر به استخراج ۸۰/۸ تا ۱۰۰ درصد روی و ۷۷/۶ الی ۹۵/۹ درصد منگنز شد [۸]. ژانگ و همکاران (۲۰۱۸) یک فرآیند لیچینگ دو مرحله‌ای بهینه را برای بازیابی روی و مس از غبارهای خطرناک ذوب مس غنی از آرسنیک پس از لیچینگ قلیایی آرسنیک توسعه دادند، که منجر به بازیابی ۹۸/۴ درصد روی و ۹۶/۰۱ درصد مس شد [۹]. باراکات^۲ (۲۰۰۰) بازیابی پیرومتالورژیکی روی از خاکستر روی و غبار دودکش حاصل از فرآیندهای گالوانیزاسیون را مورد مطالعه قرار داد و به بازدهی بازیابی بیش از ۸۵ درصد دست یافت [۱۰]. در زمینه حذف آرسنیک، شی^۳ و همکاران (۲۰۲۱) یک فرآیند نوآورانه تحت عنوان احیای کربوترمال-تشویه ولکانیزاسیون خالص را برای حذف آرسنیک از غبار مس حاوی آرسنیک پیشنهاد دادند. این روش منجر به حذف بیش از ۹۵ درصد آرسنیک شد، در حالی که فلزات اصلی مانند سرب، بیسموت، مس و قلع در سرباره رسوب کردند [۱۱]. گو^۴ و همکاران

- 1 Mocellin
- 2 Barakat
- 3 Shi
- 4 Guo

جدول ۱. محدوده پارامترهای مورد بررسی

Table 1. The range of investigated parameters

پارامتر	لیچینگ اسیدی	فرآیند ترسیب
غلظت (مولار)	۰/۱-۱	-
دما (درجه سانتی‌گراد)	۲۵-۸۵	۴۵-۶۰
زمان (دقیقه)	۵-۹۰	۵-۹۰
نسبت مایع به جامد	۳-۱۰	-
pH	-	۲/۵-۵



شکل ۱. طیف XRD نمونه پسماند سرب کوره کالدو

Fig. 1. XRD spectrum of Kaldor furnace lead residue

نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در بخش بعدی با جزئیات بیشتر مورد تحلیل و بررسی قرار خواهند گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نمونه

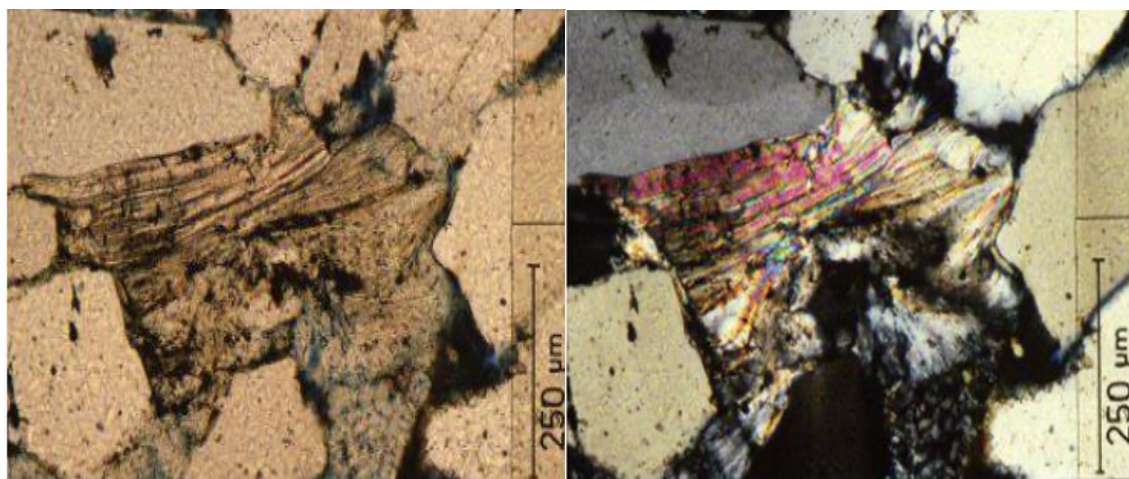
شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه پسماند را نشان می‌دهد. فازهای اصلی شناسایی شده شامل ترکیبات سولفات کلسیم در اشکال مختلف هیدراته (باسانیت، ژپس و هیدرات سولفات کلسیم) بودند که نشان‌دهنده غالب بودن ترکیبات سولفات در پسماند است. حضور کلسیت (CaCO_3) احتمالاً ناشی از فرآیند خنثی‌سازی با آهک می‌باشد. وجود کوارتز (SiO_2) نیز می‌تواند مربوط به ناخالصی‌های موجود در خوراک اولیه یا مواد

جدا می‌گردد که یک حاصله با نام کیک ۲ شناخته شده و در آزمایش‌های این تحقیق بکار گرفته شد. آزمایش‌های لیچینگ اسیدی و ترسیب آرسنیک در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از اسید سولفوریک ۹۸ درصد (مجللی، ایران) و سولفات آهن صنعتی با عیار آهن ۱۸ درصد و پرمنگنات پتاسیم با خلوص ۹۸ درصد (مرک، آلمان) انجام شدند. هر آزمایش لیچینگ در بشر ۱ لیتری با نسبت مایع به جامد ۶ و با دو بار تکرار صورت گرفت تجهیزات مورد استفاده شامل pH متر دیجیتالی برای کنترل اسیدیته، دامسنج برای کنترل دما، همزن مکانیکی برای اختلاط مناسب و کیف بوخنر برای فیلتراسیون بودند. پارامترهای مورد بررسی در فرآیند در جدول ۱ نشان داده شده است. برای هر آزمایش، یک پارامتر تغییر داده شد در حالی که سایر پارامترها ثابت نگه داشته شدند تا تأثیر هر عامل به طور جداگانه مورد ارزیابی قرار گیرد.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی نمونه پسماند سرب کوره کالدو

Table 2. Chemical composition of Kaldo furnace lead residue

Pb	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	عناصر (ترکیب)
۷/۲۵	۱۸/۸۳	۱/۳۲۶	۰/۷۰۷	۳/۶۳	درصد
Cu	CaO	Cd	As	Zn	عناصر (ترکیب)
۰/۰۲۱	۱۸/۳۳	۰/۴۲۱	۴/۰۸	۱۴/۷۱	درصد



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی نمونه پسماند سرب کوره کالدو در بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برابر آنالیزور و پلاریزور در مسیر

Fig. 2. Microscopic images of Kaldo furnace lead residue at 100x magnification with analyzer and polarizer

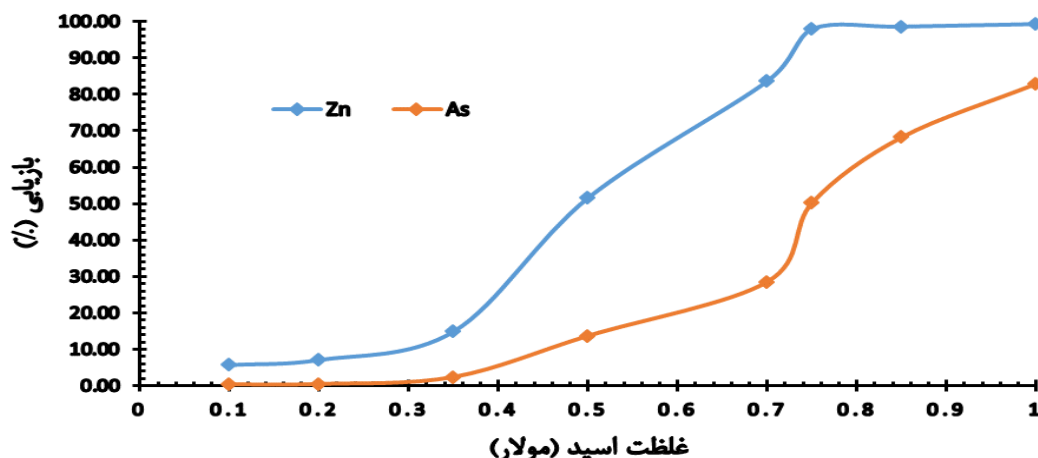
که فرآیند خنثی‌سازی منجر به رسوب و تثبیت بخش قابل توجهی از عناصر سمی شده است. با این حال، وجود فازهای حاوی روی، سرب و آرسنیک، پتانسیل بازیابی این عناصر را نیز مطرح می‌کند. در جدول ۲ درصد عناصر موجود در پسماند نشان داده شده است. در این جدول، گونه‌های اکسیدی توسط XRF و غیر اکسیدی توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شده‌اند.

۳-۲- خواص سنجی میکروسکوپی

در شکل ۲ بررسی میکروسکوپی نمونه مارن سیلیسی نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای و ورقه‌ای مشخصی است. مورفولوژی صفحه‌ای و پولکی ذرات، خصوصیت بارز کاتولینیت را نمایان می‌سازد که می‌تواند توجیه‌کننده خواص جذبی و تبادل یونی بالای نمونه باشد. اندازه ذرات در محدوده میکرومتر و وجود فضاهای خالی بین آنها، نشان‌دهنده تخلخل بالای نمونه است که می‌تواند نفوذ محلول لیچینگ را تسهیل کند. واکنش جوش

مصرفی در فرآیند باشد. آنالیز دانه‌بندی نمونه نشان داد که d80 نمونه برابر با ۶۳ میکرون می‌باشد. این اندازه ذرات نسبتاً ریز، سطح تماس بالایی را برای واکنش‌های شیمیایی فراهم می‌کند که می‌تواند بر کارایی فرآیند لیچینگ و حذف آرسنیک تأثیر مثبت داشته باشد.

هیدروکسید نیترات روی آمونیاک $(Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 1.3NH_3 \cdot 0.7H_2O)$ نشان‌دهنده حضور قابل توجه روی در پسماند است، که احتمالاً در طی فرآیند خنثی‌سازی رسوب کرده است. همچنین، وجود هیدروکسید آرسنات سرب $(Pb_5(AsO_4)_3OH)$ حاکی از حضور همزمان سرب و آرسنیک در پسماند است که می‌تواند چالش‌های زیست‌محیطی قابل توجهی ایجاد کند. این ترکیب پیچیده فازی، منعکس‌کننده ماهیت چندعنصری پسماند حاصل از فرآیند پیرومتالورژی است. حضور فازهای مختلف سولفات، کربناته و فلزات سنگین، نشان می‌دهد



شکل ۳. تاثیر غلظت اسید بر بازیابی روی و آرسنیک در دما ۷۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶

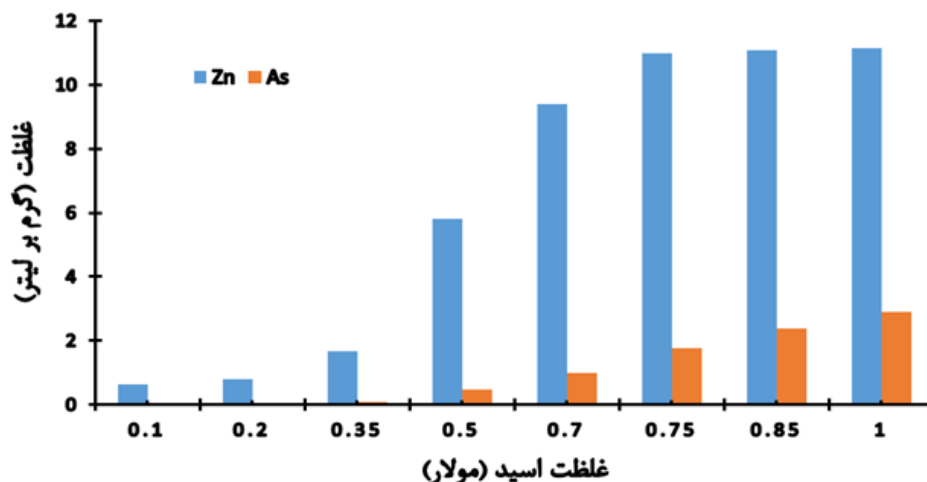
Fig. 3. The effect of acid concentration on zinc and arsenic recovery at a temperature of 75°C, a reaction time of 90 min, and a liquid-to-solid ratio of 6

۳-۳- لیچینگ اسیدی

۳-۳-۱- تاثیر غلظت اسید سولفوریک

در این پژوهش از اسید سولفوریک به عنوان عامل لیچینگ استفاده شده است. به منظور بررسی اثر غلظت اسید بازه ۰/۱ تا ۱ مولار بررسی شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسید درصد بازیابی روی و آرسنیک افزایش می‌یابد. در غلظت پایین اسید (۰/۱ تا ۰/۳۵ مولار) اسید توانایی کمی برای انحلال روی و آرسنیک دارد چراکه تعداد یون‌های هیدرونیوم کافی برای شکستن پیوندهای فلزی وجود ندارد و در نتیجه بازیابی هر دو فلز در این محدوده بسیار پایین است. در محدوده غلظت متوسط اسید سولفوریک (۰/۳۵ تا ۰/۷۵ مولار)، انحلال روی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. زیرا ترکیبات روی در محیط اسیدی انحلال بالایی دارد [۱۳]، اما آرسنیک که به شکل آرسنات سرب می‌باشد کمتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد زیرا نامحلول تر است [۱۴]. در غلظت‌های بالای اسید (۰/۸۵ تا ۱ مولار) بازیافت روی به حداکثر میزان خود نزدیک می‌شود (۹۹-۹۷ درصد). اما در مقابل بازیافت آرسنیک نیز به دلیل شرایط اسیدی شدید، افزایش قابل توجهی می‌یابد (۶۸-۸۲ درصد) که این امر مطلوب نیست. در شکل ۴ غلظت روی و آرسنیک برحسب تغییرات مولاریته اسید نشان داده

نمونه در مجاورت اسید، حضور کلسیت را تأیید می‌کند که احتمالاً به صورت ذرات ریز در بین لایه‌های سیلیکاتی پراکنده است. علاوه بر این، الگوی پراش نور مشاهده شده در تصویر دوم، نشان‌دهنده ساختار کریستالی منظم است که با ماهیت کاتولینیته نمونه سازگار است. همچنین، تغییرات رنگی تدریجی در برخی بخش‌های تصویر می‌تواند نشان‌دهنده تغییرات تدریجی در ترکیب شیمیایی یا درجه هیدراتاسیون باشد. این ویژگی‌ها می‌تواند بر روی سینتیک واکنش‌های لیچینگ تأثیرگذار باشد. وجود شکستگی‌ها و ترک‌های میکروسکوپی در برخی ذرات، که در تصاویر قابل مشاهده است، می‌تواند سطح تماس بیشتری برای واکنش با محلول لیچینگ فراهم کند و احتمالاً باعث افزایش سرعت استخراج شود. این ساختار میکروسکوپی و ترکیب شیمیایی، پتانسیل بالایی برای جذب و تبادل یونی عناصر هدف مانند روی و آرسنیک در فرآیند لیچینگ را نشان می‌دهد. همچنین، تنوع مورفولوژیکی مشاهده شده می‌تواند منجر به رفتارهای متفاوت در طول فرآیند لیچینگ شود، که نیازمند بهینه‌سازی دقیق پارامترهای عملیاتی برای دستیابی به حداکثر بازیابی است. درک این ویژگی‌های میکروساختاری می‌تواند در طراحی فرآیند لیچینگ مؤثرتر و انتخاب شرایط بهینه برای استخراج انتخابی روی و آرسنیک از این ماده معدنی پیچیده بسیار مفید باشد.



شکل ۴. غلظت روی و آرسنیک در مقادیر مختلف اسید سولفوریک تحت شرایط دما ۷۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶

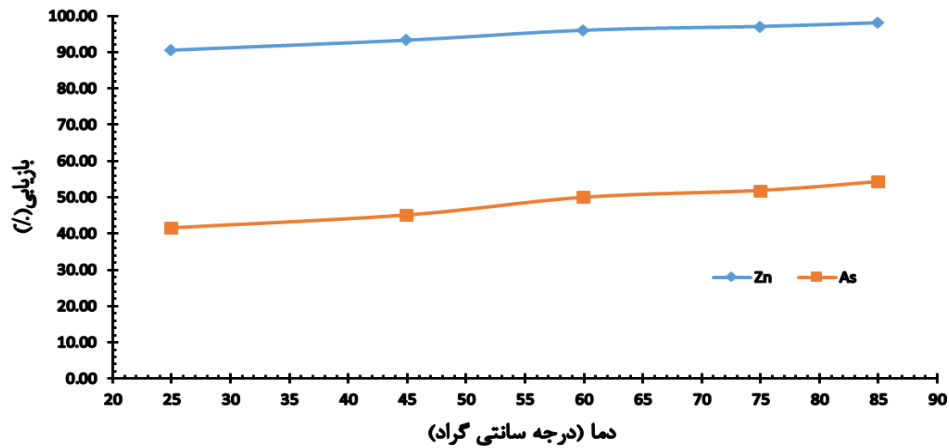
Fig. 4. Concentration of zinc and arsenic at various amount of sulfuric acid under conditions of 75°C, a reaction time of 90 min, and a liquid-to-solid ratio of 6

فعال‌سازی پایین برای انحلال هیدروکسید روی است. این امر را می‌توان به ساختار یونی $Zn(OH)_2$ و تمایل بالای آن به تفکیک در محیط اسیدی نسبت داد [۱۶]. در مقابل، آرسنات سرب $PbAsO_4$ با پیوندهای کووالانسی قوی‌تر، نیازمند انرژی فعال‌سازی بالاتری برای شکستن پیوندها و انحلال است. این تفاوت در انرژی فعال‌سازی باعث می‌شود که افزایش دما تأثیر بیشتری بر بازیابی آرسنیک داشته باشد. انتخاب دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه، یک مصالحه بین افزایش بازیابی و محدودیت‌های عملی و اقتصادی افزایش بیشتر دما است. در این دما، بازیابی روی به حد مطلوب رسیده در حالی که از مصرف انرژی اضافی و مشکلات عملیاتی دماهای بالاتر اجتناب می‌شود. از طرفی افزایش دما معمولاً باعث کاهش ویسکوزیته محلول‌های لیچینگ می‌شود. ویسکوزیته پایین‌تر به معنای جنبش آزادتر و انتقال جرم بهتر یون‌ها و مولکول‌ها در محلول است. این امر می‌تواند باعث افزایش سرعت واکنش‌های سطحی بین محلول اسیدی و ذرات جامد ترکیبات روی و آرسنیک شود. در محلول‌های با ویسکوزیته بالاتر، انتقال جرم یون‌ها به سطح ذرات جامد کندتر صورت می‌گیرد که می‌تواند سرعت واکنش لیچینگ را محدود کند. اما با کاهش ویسکوزیته در دماهای بالاتر، این محدودیت برطرف می‌شود و یون‌های اسیدی می‌توانند

شده است. با توجه به همه این نکات یک غلظت متوسط مانند ۰/۷۵ مولار گزینه مناسبی برای بازیافت این پسماند می‌باشد. انتخاب غلظت ۰/۷۵ مولار به عنوان شرایط بهینه، علاوه بر کارایی فنی، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. استفاده از غلظت‌های بالاتر اسید، هزینه‌های عملیاتی را افزایش می‌دهد بدون اینکه بهبود قابل توجهی در بازیابی روی ایجاد کند. [۱۵]

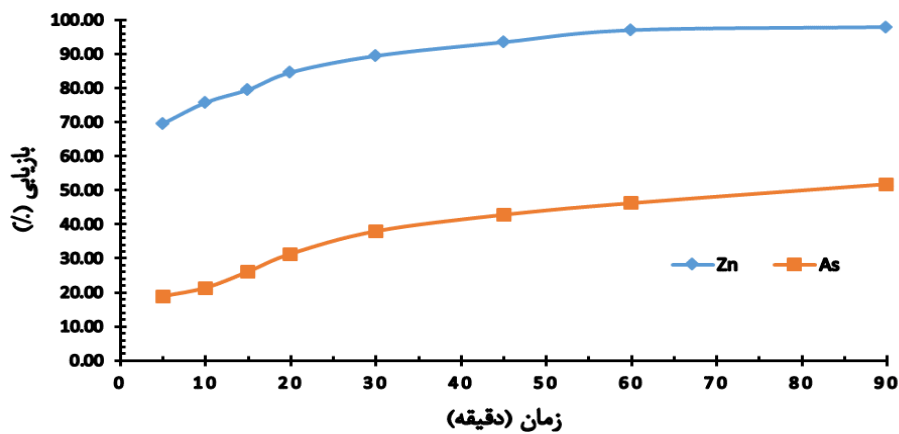
۳-۲-۳- تأثیر دما

اثر دما بر فرآیند لیچینگ و بازیابی روی و آرسنیک در دامنه دمایی ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد، تحت شرایط ثابت (اسید سولفوریک ۰/۷۵ مولار، زمان ۶۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶) مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۵، افزایش دما باعث افزایش بازیابی هر دو فلز می‌شود، اما این افزایش برای روی کمتر از آرسنیک بود. این رفتار را می‌توان با استفاده از معادله آرنیوس و اصول ترمودینامیکی توضیح داد. طبق معادله آرنیوس، $k = A \exp(-E_a/RT)$ ، افزایش دما (T) منجر به افزایش ثابت سرعت واکنش (k) می‌شود. با این حال، تفاوت در انرژی فعال‌سازی (Ea) واکنش‌های مربوط به روی و آرسنیک، منجر به پاسخ متفاوت آنها به افزایش دما می‌شود. بازیابی بالای روی (۹۰/۶۹ درصد) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده انرژی



شکل ۵. تاثیر دما لیچینگ بر بازیابی روی و آرسنیک در غلظت اسید ۰/۷۵ مولار، زمان ۶۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶

Fig. 5. The effect of temperature on zinc and arsenic recovery at 0.75 M acid concentration, a reaction time of 60 min, and a liquid-to-solid ratio of 6



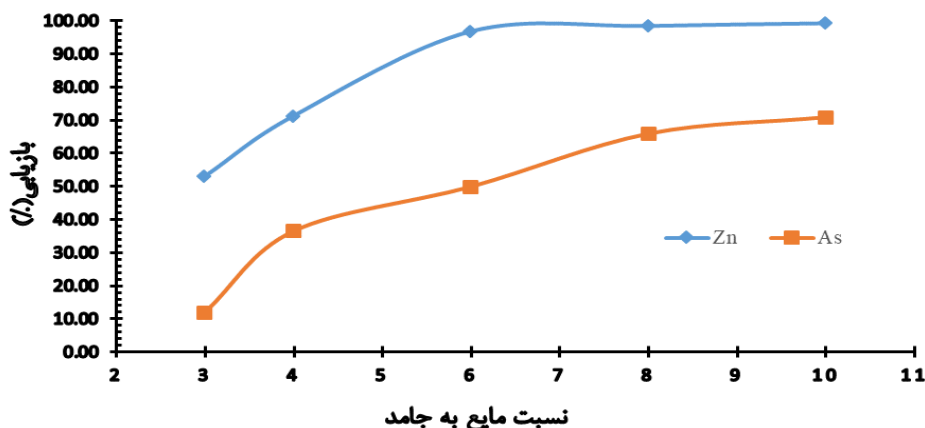
شکل ۶. تاثیر زمان لیچینگ بر بازیابی روی و آرسنیک در غلظت اسید ۰/۷۵ مولار، دما ۷۵ درجه سانتی گراد و نسبت مایع به جامد ۶

Fig. 6. The effect of leaching time on zinc and arsenic recovery at 0.75 M acid concentration, a temperature of 75°C, and a liquid-to-solid ratio of 6

۳-۳-۳- تاثیر زمان

اثر زمان بر لیچینگ روی و آرسنیک در شرایط غلظت اسید ۰/۷۵ مولار، دما ۷۵ درجه سانتی گراد و نسبت مایع به جامد ۶ مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۶، در مراحل اولیه (۵-۱۵ دقیقه)، شیب افزایش بازیابی روی بسیار تندتر از آرسنیک است. دلیل این امر حضور هیدروکسید روی در

راحت تر به سطح ذرات جامد نفوذ کرده و واکنش های انحلال را تسریع بخشند. افزایش بازیابی روی و آرسنیک با گذشت زمان در دماهای بالاتر می تواند ناشی از افزایش ضریب نفوذ یون ها و انتقال جرم بهتر در محلول با ویسکوزیته کم باشد که باعث تسریع واکنش های سطحی لیچینگ می شود [۱۷].



شکل ۷. تاثیر نسبت مایع به جامد بر بازیابی روی و آرسنیک در غلظت اسید ۰/۷۵ مولار، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه

Fig. 7. The effect of liquid-to-solid ratio on zinc and arsenic recovery at 0.75 M acid concentration, a temperature of 60°C, and reaction time of 60 min

که در شکل ۷ که نشان داده شده، با افزایش نسبت مایع به جامد، حجم محلول لیچینگ نسبت به مقدار جامد (پسماند) افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس بین محلول و ذرات پسماند می‌شود، که منجر به انحلال بیشتر ترکیبات روی و آرسنیک می‌گردد [۲۰]. همچنین با افزایش حجم محلول، انتقال جرم از فاز جامد به فاز مایع بهتر انجام می‌شود. این امر به دلیل افزایش گرادیان غلظت و افزایش سرعت انتقال جرم است که باعث انحلال بیشتر می‌شود [۲۱، ۲۲]. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت مایع به جامد، بازیابی‌های روی و آرسنیک باهمدیگر افزایش یافته است. برای روی، در نسبت مایع به جامد ۳، بازیابی حدود ۵۳ درصد بوده است. اما با افزایش این نسبت به حدود ۱۰، بازیابی روی به بیش از ۹۹ درصد رسیده است. در مورد آرسنیک، در نسبت مایع به جامد حدود ۳، بازیابی تنها حدود ۱۲ درصد بوده است. اما با افزایش این نسبت به حدود ۱۰، بازیابی آرسنیک به حدود ۷۱ درصد افزایش یافته است. با افزایش نسبت مایع به جامد، حجم محلول لیچینگ نسبت به مقدار جامد (پسماند) افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس بین محلول و ذرات پسماند می‌شود، که منجر به انحلال بیشتر ترکیبات روی و آرسنیک می‌گردد.

در جدول ۳ غلظت روی و ناخالصی‌های محلول باردار تحت شرایط غلظت اسید ۰/۷۵ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶ آورده شده است. که غلظت آرسنیک بسیار قابل توجه

نمونه اولیه است [۱۸]. این ترکیب روی دارای انحلال پذیری بالاتری در محیط اسیدی نسبت به آرسنات سرب می‌باشد. بنابراین، در ابتدای لیچینگ، هیدروکسید نیترات روی به سرعت در محلول اسید سولفوریک حل می‌شود و باعث بازیابی سریع روی می‌گردد [۱۹]. در مجموع زمان ۶۰ دقیقه یک انتخاب بهینه برای فرآیند لیچینگ روی است. از طرفی، بازیابی آرسنیک در ۶۰ دقیقه به ۴۶/۳۱ درصد رسیده که نیمی از بازیابی نهایی است و با توجه به روند کندتر بازیابی آرسنیک در مراحل پایانی، افزایش زمان بیشتر ممکن است از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نباشد، زیرا در این زمان، بازیابی روی به ۹۷/۱۲ درصد رسیده که بسیار نزدیک به حداکثر بازیابی (۹۸/۰۴ درصد در ۹۰ دقیقه) می‌باشد. علاوه بر این، شیب نمودارها در ۶۰ دقیقه کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند که نشان دهنده نزدیک شدن به تعادل است. بنابراین، انتخاب زمان ۶۰ دقیقه، بازیابی مناسبی از هر دو فلز را فراهم می‌کند، در حالی که از افزایش بیش از حد زمان واکنش و هزینه‌های مرتبط با آن اجتناب می‌شود.

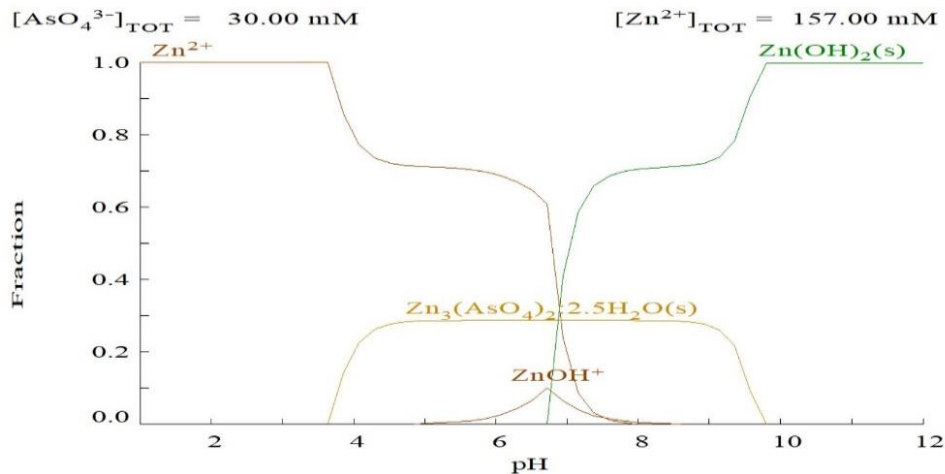
۳-۳-۴- تاثیر نسبت مایع به جامد

برای بررسی اثر نسبت مایع به جامد بر بازیابی روی و آرسنیک، آزمایشاتی تحت شرایط غلظت اسید سولفوریک ۰/۷۵ مولار، زمان واکنش ۶۰ دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. طبق نتایج این آزمایشات

جدول ۳. غلظت روی و ناخالصی‌های موجود در محلول لیچ اسیدی

Table 3. Concentration of zinc and arsenic in leaching solution

Pb	Fe	Cl	Mn	Co	Ni	Cd	As	Zn	عناصر
۶	۱۲۰	۲۸۰	۳/۸	۰/۸	۱	۲۷۵	۱۸۱۵	۱۰۸۹۰	غلظت (میلی گرم بر لیتر)



شکل ۸. توزیع گونه‌های شیمیایی مختلف روی در محلول لیچینگ

Fig. 8. Distribution of various chemical species of zinc in the leaching solution

می‌باشد. با افزایش pH به حدود ۴، تشکیل رسوب $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$

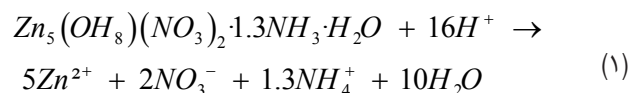
آغاز می‌شود که نشان‌دهنده واکنش بین یون‌های روی و آرسنات است. در pH های بالاتر از ۸، هیدروکسید روی $Zn(OH)_2(s)$ شروع به تشکیل می‌کند که نشان‌دهنده واکنش شماره ۲ می‌باشد [۲۴]:

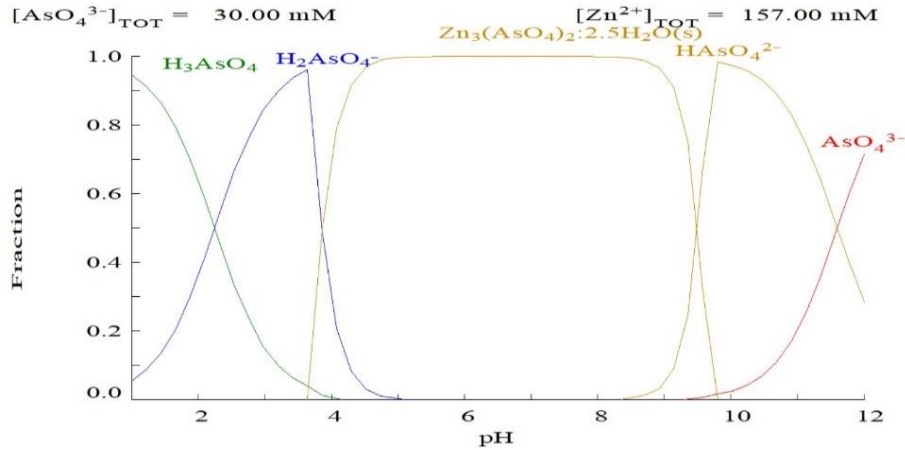


در مورد آرسنیک، همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده در pH برابر ۲، تغییرات pH تأثیر قابل توجهی بر گونه‌های غالب و تعادل‌های شیمیایی دارد. در pH های بسیار اسیدی (کمتر از ۲)، اسید آرسنیک (H_3AsO_4) گونه غالب است. با افزایش pH، این اسید به تدریج پروتون‌زدایی می‌شود. این تغییرات پیچیده در گونه‌های شیمیایی با pH نشان می‌دهد که کنترل pH می‌تواند ابزار قدرتمندی برای مدیریت حلالیت و سمیت این عناصر در محیط‌های آبی باشد

۳-۳-۵- تحلیل ترمودینامیکی

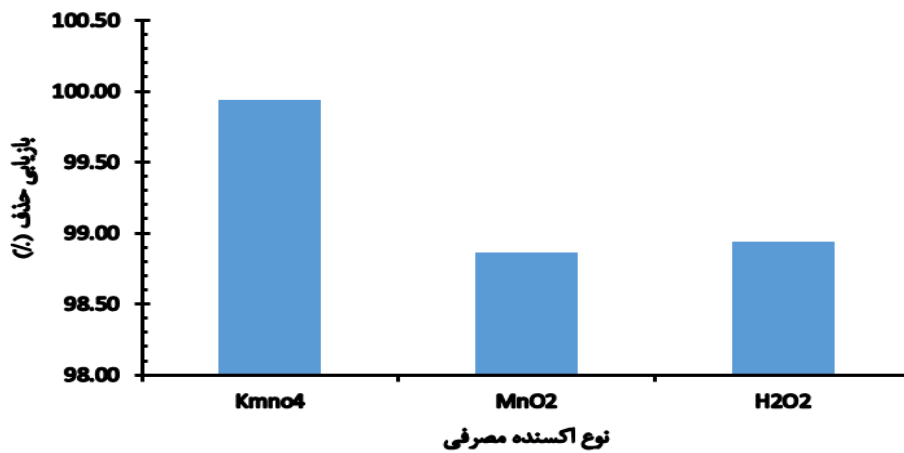
ترکیب اولیه روی در نمونه به صورت $Zn_5(OH)_8$ شناسایی شده است. نتایج نشان داد که در این شرایط، غلظت کل روی و آرسنیک در محلول به ترتیب به ۱۵۷ میلی مول و ۳۰ میلی مول رسید. شکل ۸ توزیع گونه‌های شیمیایی روی را در محدوده pH از ۲ تا ۱۲ نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، در pH برابر ۲، تقریباً ۱۰۰ درصد روی به صورت یون Zn^{2+} در محلول وجود دارد. این امر نشان‌دهنده انحلال کامل ترکیب اولیه روی طبق واکنش ۱ می‌باشد [۲۳]:





شکل ۹. توزیع گونه‌های شیمیایی مختلف آرسنیک در محلول لیچینگ

Fig. 9. Distribution of various chemical species of arsenic in the leaching solution



شکل ۱۰. تاثیر اکسندهای مختلف همراه سولفات آهن در مدت زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۴/۵

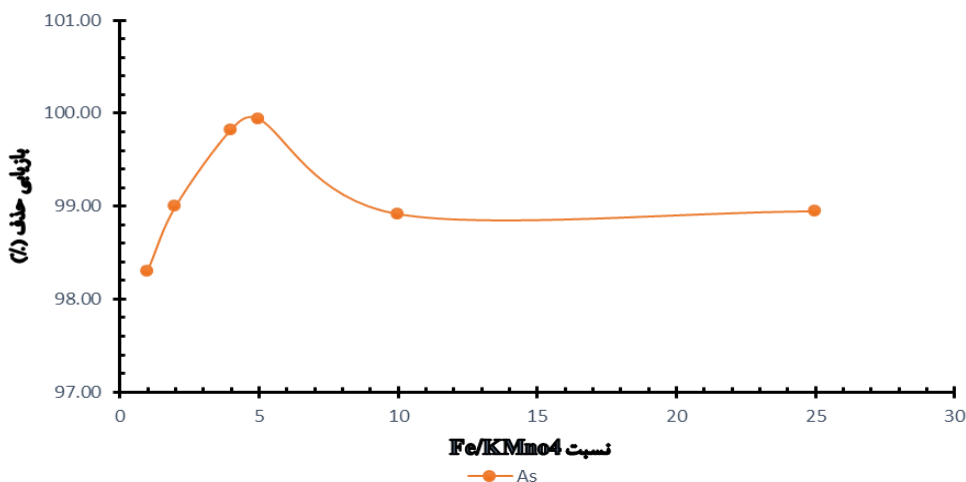
Fig. 10. The effect of various oxidants along with iron sulfate during 60 min, a temperature of 60°C, and pH=4.5

قابل توجهی در حذف آرسنیک نشان دادند. پرمنگنات پتاسیم با حذف ۹۹/۹۴ درصد آرسنیک و کاهش غلظت آن از ۳/۳ گرم بر لیتر به کمتر از ۲۰ ppm، بهترین عملکرد را داشت [۲۵]. دی‌اکسید منگنز و پراکسید هیدروژن نیز به ترتیب با ۹۸/۸۶ درصد و ۹۸/۹۴ درصد حذف آرسنیک، نتایج بسیار خوبی ارائه دادند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که ترکیب سولفات آهن (II) با یک اکسنده مناسب، روشی کارآمد برای حذف آرسنیک از محلول‌های حاصل از

۳-۴- ترسیب آرسنیک

۳-۴-۱- تاثیر نوع اکسنده بر روی عملکرد سولفات آهن

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۱۰، می‌توان گفت که استفاده از سولفات آهن (II) همراه با اکسندهای مختلف برای ترسیب آرسنیک از محلول لیچینگ اسیدی بسیار موفقیت‌آمیز بوده است. هر سه اکسنده مورد استفاده - پرمنگنات پتاسیم، دی‌اکسید منگنز و پراکسید هیدروژن - عملکرد

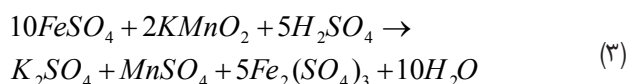


شکل ۱۱. اثر نسبت سولفات آهن به پرمنگنات پتاسیم بر حذف آرسنیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و pH برابر ۴/۵

Fig. 11. The effect of iron sulfate to potassium permanganate ratio on arsenic removal at a temperature of 60°C, reaction time of 60 min, and pH=4.5

۳-۴-۲- بررسی تأثیر نسبت سولفات آهن به پرمنگنات پتاسیم

نتایج نشان می‌دهد (شکل ۱۱) که با افزایش این نسبت از ۱ به ۵، میزان حذف آرسنیک به طور قابل توجهی افزایش یافت و به حداکثر مقدار ۹۹/۹۴ درصد رسید. این روند را می‌توان به استوکیومتری واکنش (معادله ۳) و نسبت مولی پرمنگنات پتاسیم به سولفات آهن که با نسبت ۵ است مرتبط دانست. با این حال، افزایش بیشتر نسبت (به ۱۰ و ۲۵) منجر به کاهش جزئی در بازایی حذف شد. این پدیده احتمالاً به دلیل اشباع شدن محیط از یون‌های آهن و کاهش فرصت برای تشکیل کمپلکس با آرسنیک است. انتخاب نسبت بهینه ۵ برای ادامه آزمایش‌ها منطقی به نظر می‌رسد، زیرا بالاترین راندمان حذف را نشان داده و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه‌تر از نسبت‌های بالاتر است. $Fe_2(SO_4)_3$ با آرسنیک محلول واکنش داده و به صورت $FeAsO_4$ رسوب می‌دهد [۲۶].



۳-۴-۳- بررسی تأثیر زمان واکنش

زمان واکنش یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیند حذف آرسنیک است. نتایج شکل ۱۲ نشان می‌دهد که با افزایش زمان از ۵ تا ۹۰ دقیقه، درصد حذف آرسنیک از ۹۱/۰۸۶ درصد به ۹۹/۹۶ درصد افزایش می‌یابد. این

لیچینگ اسیدی است [۲۶، ۲۷].

انتخاب پرمنگنات پتاسیم به عنوان اکسنده برتر در این فرآیند، بر اساس چندین دلیل قابل توجیه است:

الف. کارایی بالاتر: پرمنگنات پتاسیم با حذف ۹۹/۹۴ درصد آرسنیک، بهترین عملکرد را در میان سه اکسنده مورد آزمایش نشان داد. این میزان حذف، به طور قابل توجهی بالاتر از دو اکسنده دیگر است.

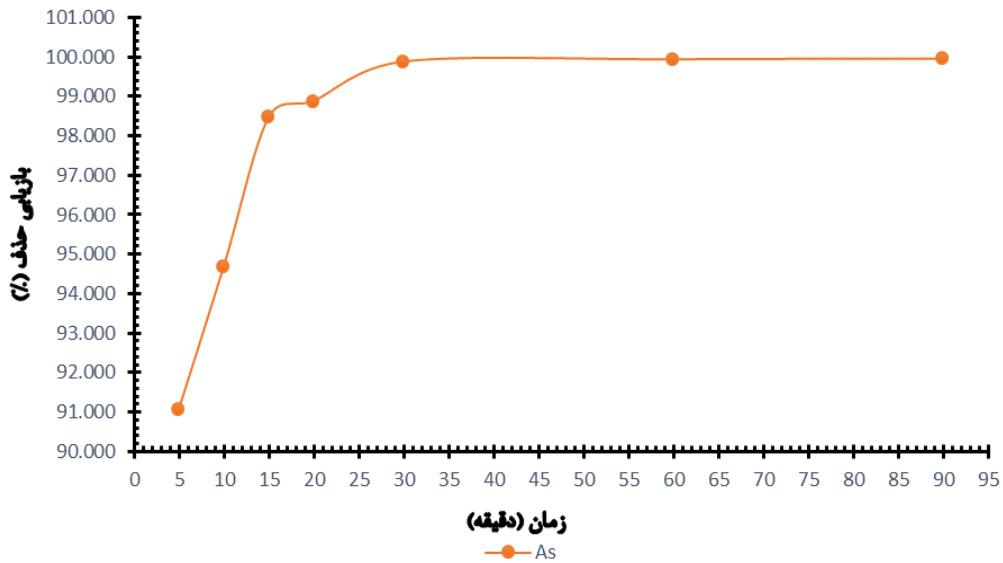
ب. غلظت نهایی پایین‌تر: کاهش غلظت آرسنیک به کمتر از ۲۰ ppm با استفاده از پرمنگنات پتاسیم، نشان‌دهنده توانایی این اکسنده در دستیابی به استانداردهای سختگیرانه زیست‌محیطی است.

۳. قدرت اکسیداسیون بالا: پرمنگنات پتاسیم یک اکسیدکننده قوی است که می‌تواند آرسنیت(III) $As(III)$ را به آرسات $As(V)$ اکسید کند. آرسات تمایل بیشتری به تشکیل رسوب با یون‌های فلزی مانند آهن دارد.

۴. سینتیک سریع: واکنش پرمنگنات پتاسیم معمولاً سریع است، که می‌تواند به کاهش زمان فرآیند و افزایش بهره‌وری کمک کند.

۵. تشکیل رسوب پایدار: ترکیب پرمنگنات پتاسیم با سولفات آهن(II) می‌تواند منجر به تشکیل رسوب‌های پایدارتر شود، که از نظر دفع و مدیریت پسماند مزیت محسوب می‌شود.

این عملکرد برتر پرمنگنات پتاسیم می‌تواند ناشی از توانایی آن در اکسیداسیون کامل‌تر آرسنیت به آرسات و همچنین تشکیل کمپلکس‌های پایدارتر با آهن ۳ ظرفیتی باشد، که منجر به رسوب مؤثرتر آرسنیک می‌شود.



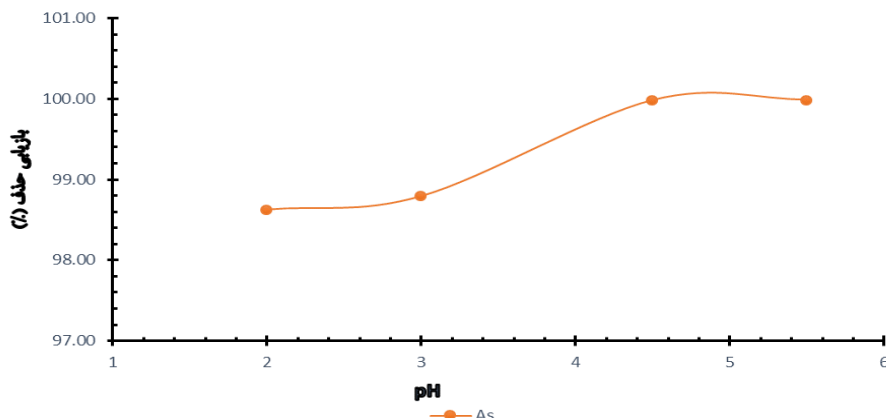
شکل ۱۲. تاثیر زمان بر حذف آرسنیک در نسبت سولفات آهن به پرمنگنات پتاسیم ۵ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۴/۵

Fig. 12. The effect of reaction time on arsenic removal at a ratio of iron sulfate to potassium permanganate of 5, a temperature of 25°C, and pH=4.5

۳-۴-۴- بررسی تأثیر pH

pH محلول نقش کلیدی در فرآیند حذف آرسنیک ایفا می‌کند. نتایج شکل ۱۳ نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۵، بازیابی حذف آرسنیک به طور قابل توجهی افزایش یافت و به حداکثر مقدار ۹۹/۹۹ درصد در pH برابر ۴/۵ رسید. در pH برابر ۴/۵، ذرات کلوئیدی تشکیل شده (احتمالاً اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن) پایداری مناسبی دارند که برای جذب سطحی آرسنیک مطلوب است [۳۰، ۳۱]. همچنین در pH برابر ۴/۵ ممکن است برای عملکرد بهینه پتاسیم پرمنگنات در اکسیداسیون $As(III)$ به $As(V)$ مناسب باشد [۳۲]. با این حال، مشاهده شد که در pH بالای ۵، اگرچه حذف آرسنیک تقریباً کامل بود، اما حدود ۳۰ تا ۴۵ درصد روی نیز رسوب کرد. این پدیده نشان می‌دهد که pH بالاتر می‌تواند منجر به رسوب غیر انتخابی فلزات شود. بنابراین، انتخاب pH بهینه باید با در نظر گرفتن هم راندمان حذف آرسنیک و هم حفظ روی در محلول انجام شود. با توجه به این ملاحظات، pH برابر ۴/۵ به عنوان شرایط بهینه پیشنهاد می‌شود. زیرا بالاترین راندمان حذف آرسنیک را بدون رسوب قابل توجه روی فراهم می‌کند.

داده‌ها بیانگر آن است که واکنش حذف آرسنیک در مراحل اولیه بسیار سریع است، به طوری که در ۵ دقیقه اول، بیش از ۹۱ درصد آرسنیک حذف می‌شود زیرا پتاسیم پرمنگنات یک اکسیدکننده قوی است که می‌تواند به سرعت آرسنیت $As(III)$ را به آرسنات $As(V)$ اکسید کند [۲۸، ۲۹]. روند افزایش راندمان حذف تا ۳۰ دقیقه ادامه می‌یابد و پس از آن، تغییرات بسیار جزئی در راندمان حذف مشاهده می‌شود. با توجه به این نتایج، زمان واکنش ۳۰ دقیقه (با بازیابی ۹۹/۸۸ درصد) می‌تواند به عنوان زمان بهینه انتخاب شود، زیرا تعادل مناسبی بین راندمان حذف بالا و بهروری فرآیند ایجاد می‌کند. افزایش زمان به بیش از ۳۰ دقیقه، بهبود قابل توجهی در راندمان ایجاد نمی‌کند (کمتر از ۰/۱ درصد) و می‌تواند منجر به افزایش غیرضروری هزینه‌های عملیاتی شود. در این مطالعه، زمان‌های واکنش ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند که طیف گسترده‌ای از زمان‌های کوتاه تا طولانی را پوشش می‌دهد. این یافته‌ها اهمیت بهینه‌سازی زمان واکنش را در فرآیندهای حذف آرسنیک نشان می‌دهد و می‌تواند به بهبود کارایی و اقتصادی بودن این فرآیندها کمک کند.



شکل ۱۳. تاثیر pH بر حذف آرسنیک در نسبت سولفات آهن به پرمنگنات پتاسیم ۵، زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

Fig. 13. The effect of pH on arsenic removal at a ratio of iron sulfate to potassium permanganate of 5, a reaction time of 60 min, and a temperature of 25°C

دارد. این پژوهش گامی مهم در جهت توسعه روش‌های کارآمد و پایدار برای بازیافت فلزات ارزشمند از پسماندهای صنعتی و کاهش اثرات زیست‌محیطی آن‌ها برداشته است.

منابع

- [1] I. Daigo, S. Osako, Y. Adachi, Y. Matsuno, Time-series analysis of global zinc demand associated with steel, Resources, conservation and recycling, 82 (2014) 35-40.
- [2] E. Matinde, G.S. Simate, S. Ndlovu, Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices, Journal of the Southern African institute of mining and metallurgy, 118(8) (2018) 825-844.
- [3] T. Bakalár, H. Pavolová, Z. Hajduová, R. Lacko, K. Kyšeľa, Metal recovery from municipal solid waste incineration fly ash as a tool of circular economy, Journal of Cleaner Production, 302 (2021) 126977.
- [4] R. Šajn, I. Ristović, B. Čeplak, Mining and Metallurgical Waste as Potential Secondary Sources of Metals—A Case Study for the West Balkan Region, Minerals, 12(5) (2022) 547.
- [5] H.Y. Sohn, M. Olivas-Martinez, Lead and zinc production,

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق بازیافت و جدایش روی از پسماند سرب کوره ذوب کالدو مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا روش لیچینگ اسیدی در جهت جدایش و بازیابی روی از آرسنیک مقایسه شد. این پژوهش نشان داد که فرآیند لیچینگ اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک، روشی کارآمد و اقتصادی برای استخراج روی از پسماند سرب کوره کالدو است. در شرایط بهینه (غلظت اسید ۰/۷۵ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و نسبت مایع به جامد ۶)، بازیابی روی به ۹۹ درصد رسید، در حالی که استخراج آرسنیک محدود به حدود ۵۰ درصد بود. برای حل چالش آرسنیک موجود در محلول لیچینگ، روش ترسیب با استفاده از سولفات آهن (II) و پرمنگنات پتاسیم پیشنهاد شد. این روش با بازیابی ۹۹/۹۴ درصد در حذف آرسنیک، در شرایط بهینه (نسبت سولفات آهن به پرمنگنات پتاسیم ۵:۱، زمان ۶۰ دقیقه، دمای محیط و pH برابر ۴/۵) بسیار موفق عمل کرد. ترکیب فرآیند لیچینگ اسیدی با روش ترسیب آرسنیک، راهکاری جامع برای استخراج انتخابی روی و حذف مؤثر آرسنیک از پسماند کوره کالدو ارائه می‌دهد. این مطالعه نشان می‌دهد که با کنترل دقیق پارامترهای عملیاتی، می‌توان به تعادل مطلوبی بین بازیابی بالای روی و مدیریت آلودگی آرسنیک دست یافت. با این حال، برای کاربرد صنعتی این روش، نیاز به بررسی‌های بیشتر در زمینه مقیاس‌پذیری، مدیریت پسماندهای حاصل و بهینه‌سازی مصرف انرژی وجود

- using a combined acid-leaching and electrolysis process, *Journal of hazardous materials*, 154(1-3) (2008) 588-594.
- [16] F.M. Santos, P.S. Pina, R. Porcaro, V.A. Oliveira, C.A. Silva, V.A. Leão, The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 102(1-4) (2010) 43-49.
- [17] F. Faraji, A. Alizadeh, F. Rashchi, N. Mostoufi, Kinetics of leaching: A review, *Reviews in Chemical Engineering*, 38(2) (2022) 113-148.
- [18] T. Graedel, Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere, *Journal of the Electrochemical Society*, 136(4) (1989) 193C.
- [19] B. Lee, H.R. Seo, H.R. Lee, C.S. Yoon, J.H. Kim, K.Y. Chung, B.W. Cho, S.H. Oh, Critical role of pH evolution of electrolyte in the reaction mechanism for rechargeable zinc batteries, *ChemSusChem*, 9(20) (2016) 2948-2956.
- [20] J. Nie, Z. Ren, L. Xu, S. Lin, F. Zhan, X. Chen, Z.L. Wang, Probing contact-electrification-induced electron and ion transfers at a liquid–solid interface, *Advanced Materials*, 32(2) (2020) 1905696.
- [21] G. Bai, P.M. Armenante, Hydrodynamic, mass transfer, and dissolution effects induced by tablet location during dissolution testing, *Journal of pharmaceutical sciences*, 98(4) (2009) 1511-1531.
- [22] Y. Wang, J.G. Brasseur, Enhancement of mass transfer from particles by local shear-rate and correlations with application to drug dissolution, *AIChE Journal*, 65(8) (2019) e16617.
- [23] A. Moezzi, M. Cortie, A.M. McDonagh, Formation of Zinc Hydroxide Nitrate by H⁺-Catalyzed Dissolution-Precipitation, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(8) (2013) 1326-1335.
- [24] A. Krężel, W. Maret, The biological inorganic chemistry of zinc ions, *Archives of biochemistry and biophysics*, 611 (2016) 3-19.
- [25] Y. Wang, K. Zheng, H. Guo, L. Tian, Y. He, X. Wang, T. Zhu, P. Sun, Y. Liu, Potassium permanganate-based advanced oxidation processes for wastewater decontamination and sludge treatment: a review, *Chemical Engineering Journal*, 452 (2023) 139529.
- in: *Treatise on Process Metallurgy*, Elsevier, 2024, pp. 605-624.
- [6] Y. Zhang, X. Feng, L. Qian, J. Luan, B. Jin, Separation of arsenic and extraction of zinc and copper from high-arsenic copper smelting dusts by alkali leaching followed by sulfuric acid leaching, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5) (2021) 105997.
- [7] Y. Wang, C. Lv, L. Xiao, G. Fu, Y. Liu, S. Ye, Y. Chen, Arsenic removal from alkaline leaching solution using Fe (III) precipitation, *Environmental technology*, 40(13) (2019) 1714-1720.
- [8] J. Mocellin, G. Mercier, J.-L. Morel, P. Charbonnier, J.-F. Blais, M.-O. Simonnot, Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical processing, *Journal of Cleaner Production*, 168 (2017) 311-321.
- [9] Y. Zhang, B. Jin, Y. Huang, Q. Song, C. Wang, Two-stage leaching of zinc and copper from arsenic-rich copper smelting hazardous dusts after alkali leaching of arsenic, *Separation and Purification Technology*, 220 (2019) 250-258.
- [10] M. Barakat, Recovery of zinc from zinc ash and flue dust by pyrometallurgical processing, in: *4th Int. Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials*, 2000, pp. 211-223.
- [11] T. Shi, J. He, R. Zhu, B. Yang, B. Xu, Arsenic removal from arsenic-containing copper dust by vacuum carbothermal reduction–vulcanization roasting, *Vacuum*, 189 (2021) 110213.
- [12] L. Guo, J. Lan, Y. Du, T.C. Zhang, D. Du, Microwave-enhanced selective leaching of arsenic from copper smelting flue dusts, *Journal of hazardous materials*, 386 (2020) 121964.
- [13] H. Nabipour, Y. Hu, Layered zinc hydroxide as vehicle for drug delivery systems: a critical review, *Journal of Porous Materials*, (2022) 1-16.
- [14] M.C.F. Magalhães, Arsenic. An environmental problem limited by solubility, *Pure and Applied Chemistry*, 74(10) (2002) 1843-1850.
- [15] Y.-C. Lai, W.-J. Lee, K.-L. Huang, C.-M. Wu, Metal recovery from spent hydrodesulfurization catalysts

- [29] X. Xie, W. Zhao, Y. Hu, X. Xu, H. Cheng, Permanganate oxidation and ferric ion precipitation (KMnO₄-Fe (III)) process for treating phenylarsenic compounds, *Chemical Engineering Journal*, 357 (2019) 600-610.
- [30] W. Zhang, P. Singh, E. Paling, S. Delides, Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, *Minerals engineering*, 17(4) (2004) 517-524.
- [31] S. Aredes, Arsenic removal by iron oxides, University of British Columbia, 2005.
- [32] X. Guan, H. Dong, J. Ma, L. Jiang, Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As (III) removal in KMnO₄-Fe (II) process, *Water research*, 43(15) (2009) 3891-3899.
- [26] A. Shahnazi, S. Firozi, D.H. Fatmehsari, Selective leaching of arsenic from copper converter flue dust by Na₂S and its stabilization with Fe₂(SO₄)₃, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(6) (2020) 1674-1686.
- [27] L. Na, F. Maohong, J. Van Leeuwen, B. Saha, Y. Hongqun, C. Huang, Oxidation of As (III) by potassium permanganate, *Journal of environmental sciences*, 19(7) (2007) 783-786.
- [28] S. Sorlini, F. Gialdini, Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine, *Water Research*, 44(19) (2010) 5653-5659.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. H. Davoudi, H. Kamran Haghighi, *Optimization of Zinc Leaching Parameters and Arsenic Removal from Lead Smelting Residues in an Acidic Environment Using Ferrous Ion and Potassium Permanganate*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 56(10) (2025) 1291-1308.

DOI: [10.22060/ceej.2024.23447.8163](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.23447.8163)

