

حذف آهن از کیک فیلتر گرم روی با استفاده از روش جدایش مغناطیسی به منظور

استحصال کبالت مورد نیاز در تهیه کبالت ۶۰

INC29-1195

رضا روشنی\*، حسن زارع توکلی

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده:

به منظور تهیه کبالت ۶۰ که یک رادیو ایزوتوپ پرکاربرد در پزشکی و صنعت است، کبالت با خلوص بسیار بالا (بالای ۹۹/۹۹ درصد) مورد تابش نوترونی قرار می‌گیرد تا کبالت ۵۹ به کبالت ۶۰ تبدیل شود. کبالت را عموماً از منابع ثانوی نظیر کیک فیلتر گرم روی تهیه می‌کنند. کیک روی، حاوی آهن می‌باشند که در حین فرآیند فروشویی وارد محلول فروشویی شده و کار استخراج حلالی کبالت را با مشکل مواجه می‌کند. در این تحقیق، با استفاده از روش جدایش مغناطیسی، میزان آهن موجود در محلول فروشویی حاوی کبالت، به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. با این روش، بدون کاهش غلظت کبالت در محلول فروشویی، غلظت آهن از  $1730 \text{ mg/L}$  به  $211 \text{ mg/L}$  تقلیل یافته است.

کلیدواژه‌ها: کبالت ۶۰، آهن، جدایش مغناطیسی، کیک فیلتر گرم روی، فروشویی

### Removal of iron from hot zinc filter cake in order to extract the cobalt needed in the preparation of cobalt 60

Reza Roshani\*, Hassan Zare Tavakoli

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute,  
P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran

#### Abstract:

In order to prepare cobalt-60, which is a widely used radioisotope in medicine and industry, very high purity cobalt is subjected to neutron radiation to convert cobalt-59 into cobalt-60. Cobalt is generally obtained from by-product such as hot zinc filter cake. Zinc cakes contain iron, which enters the leaching solution during the leaching process and makes cobalt extraction difficult. In this research, by using the magnetic separation method, the amount of iron in the leaching solution containing cobalt has been significantly decreased. With this method, iron concentration has been decreased from  $1730 \text{ mg/L}$  to  $211 \text{ mg/L}$  without decreasing the concentration of cobalt in the leaching solution.

**Keywords:** Cobalt 60, Iron, Magnetic separation, Hot zinc filter cake, Leaching.

## ۱. مقدمه:

کبالت دارای طیف وسیعی از کاربردها در صنعت از جمله استفاده در سوپر آلیاژها، آهنرباها، باتری‌ها، کاتالیست‌ها و رنگ‌دانه‌ها است [۲ و ۳]. همچنین  $^{60}\text{Co}$  به‌عنوان چشمه تابش گاما به‌ویژه در پزشکی مصارف گسترده‌ای دارد [۴-۶]. بخش کوچکی از کبالت به‌طور مستقیم از سنگ معدن حاوی کبالت تهیه می‌شود و مابقی آن از محصولات جانبی مربوط به استحصال سایر عناصر تهیه می‌شود [۲]. با توجه به رشد تقاضا در استفاده از کبالت یا ترکیبات آن، این محصول جانبی می‌تواند منبع ثانوی قابل‌ملاحظه‌ای به‌منظور استحصال کبالت باشد [۱]. در کارخانه‌های تولید روی، به‌هنگام کبالت زدایی با استفاده از پتاسیم پرمنگنات، یک محصول جانبی به نام کیک فیلتر گرم روی تولید می‌شود که ۰/۵ تا ۲٪ کبالت، ۱۰ تا ۱۶ درصد منگنز، ۱۶ تا ۲۴٪ روی و مابقی آن را سایر عناصر از قبیل Ni، Cu، Fe، Cd و ... تشکیل می‌دهد [۱]. اگرچه مقادیر آهن در کیک فیلتر گرم روی ناچیز است (کمتر از ۰/۵ درصد) [۱] اما در حین فروشویی به‌منظور استحصال کبالت، می‌تواند به‌طور کامل وارد محلول فروشویی شود و استخراج حلالی را با دردسر مواجه نماید. لذا حذف آهن پیش از استخراج حلالی به‌منظور دوری از آلوده‌شده حلال‌های استخراج‌کننده و رسیدن به کبالتی با خلوص بالاتر که به‌طور ویژه در تهیه کبالت ۶۰ اهمیت دارد، ضروری است. تحقیقات انجام‌شده تاکنون تنها بر روش رسوب‌گیری متمرکز بوده است. هان<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۲۰ به روش اکسیداسیون-رسوب‌گیری جهت حذف آهن اشاره کرده است [۳]. در سال ۲۰۱۹ بختیاری و همکارانش، در سال ۲۰۱۳ جی‌ام ماد<sup>۲</sup> و همکارانش و در سال ۲۰۰۱ وانگ<sup>۳</sup> و همکارانش از روش رسوب‌گیری برای حذف آهن استفاده کرده‌اند [۷-۹]. چنانچه بخواهیم آهن را تنها با رسوب‌گیری به‌طور کامل حذف کنیم، باید اسیدیته محلول فروشویی تا حدود pH ۵/۵- بالا برده شود. در این pH مقدار قابل‌توجهی کبالت نیز رسوب می‌کند. همچنین انبوه رسوب تشکیل‌شده مانند یک دام<sup>۴</sup> عمل کرده و مقادیر زیادی از کبالت رسوب نکرده را در خود محصور می‌کند، بنابراین راندمان فرایند را به‌شدت کاهش می‌دهد [۷]. در این تحقیق با استفاده از روش جدایش مغناطیسی، سعی شده است که میزان آهن در محلول فروشویی و پیش از استخراج حلالی به حداقل مقدار ممکن برسد، به‌طوری‌که بدون نیاز به رسوب‌گیری بتوان از آن در استخراج حلالی استفاده کرد.

## ۲. روش کار

### ۱.۲ مواد مصرفی

در این پروژه از کیک فیلتر گرم روی، تولید کارخانجات روی زنجان (آنالیز ICP-MS چهارعنصر آن به شرح جدول ۱ است) به‌عنوان خوراک اولیه استفاده شده است. کلیه مواد مصرفی به‌منظور فروشویی و رسوب‌گیری شامل سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید و هیدروژن پراکسید، با برند شرکت مرک تهیه‌شده و مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۱. آنالیز ICP-MS کیک فیلتر گرم روی

آهن	کبالت	منگنز	روی
۶۰۷۲ mg/L	۵۱۵۸ mg/L	بالای ۲ درصد	بالای ۳ درصد

<sup>۱</sup> Han

<sup>۲</sup> G.M. Mudd

<sup>۳</sup> Wang

<sup>۴</sup> Trap

## ۲.۲ آزمایش‌ها

### آزمایش ۱:

در ابتدا آزمایشی مانند سایر مطالعات [۷، ۹] به شرح ذیل انجام شد:

یک کیلوگرم کیک فیلتر گرم روی در ۵ لیتر آب به مدت ۱ ساعت و در دمای محیط به کمک یک همزن مکانیکی شستشو داده شد. این کار به منظور خارج کردن نمک‌های مزاحم محلول در آب که به‌طور عمده نمک روی می‌باشند انجام می‌شود و تأثیری بر میزان آهن و کبالت موجود در کیک ندارد. در مرحله بعد کیک شسته شده به‌وسیله سولفوریک اسید ۰/۱ مولار در دمای ۹۰ درجه سلسیوس با دانسیته پالپ ۱۰٪ به مدت ۹۰ دقیقه مورد فروشویی انتخابی روی قرار گرفت. فروشویی انتخابی روی نیز تأثیری بر میزان آهن و کبالت موجود در کیک ندارد و به‌منظور حذف روی بکار می‌رود. در مرحله سوم به‌وسیله سولفوریک اسید ۱ مولار و با حضور هیدروژن پراکسید در دمای ۹۰ درجه سلسیوس با دانسیته پالپ ۷٪ به مدت ۹۰ دقیقه، فروشویی انتخابی کبالت انجام شد. در پایان از محلول حاصل از فروشویی در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ به‌وسیله محلول سود رسوب‌گیری شد و بعد از فیلتراسیون، محلول‌های آن‌ها مورد آنالیز ICP قرار گرفت.

### آزمایش ۲:

در این آزمایش، یک کیلوگرم کیک فیلتر گرم روی در حضور یک آهنربای قوی در ۵ لیتر آب به مدت ۱ ساعت و در دمای محیط به کمک یک همزن مکانیکی شستشو داده شد. در مرحله بعد، پس از خارج کردن آهنربا از محلول، کیک شسته شده به‌وسیله سولفوریک اسید ۰/۱ مولار در دمای ۹۰ درجه سلسیوس با دانسیته پالپ ۱۰٪ به مدت ۹۰ دقیقه مورد فروشویی انتخابی روی قرار گرفت. در مرحله سوم به‌وسیله سولفوریک اسید ۱ مولار و با حضور هیدروژن پراکسید در دمای ۹۰ درجه سلسیوس با دانسیته پالپ ۷٪ به مدت ۹۰ دقیقه، فروشویی انتخابی کبالت انجام شد. در پایان از محلول حاصل از فروشویی در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ به‌وسیله محلول سود رسوب‌گیری شد و بعد از فیلتراسیون، محلول‌های آن‌ها مورد آنالیز ICP قرار گرفت.

## ۳. نتایج و بررسی آن‌ها

آنالیز ICP محلول فروشویی انتخابی کبالت و محلول‌های به‌دست‌آمده از آن‌پس از رسوب‌گیری با سود در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ به‌وسیله محلول سود (مربوط به آزمایش ۱ که از آهنربا استفاده نشده است) در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. آنالیز ICP محلول فروشویی انتخابی کبالت (بدون استفاده از آهنربا) و محلول‌های به‌دست‌آمده از آن‌پس از رسوب‌گیری در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵

شماره نمونه	pH رسوب‌گیری	غلظت آهن (mg/L)	غلظت کبالت (mg/L)	غلظت منگنز (mg/L)	غلظت روی (mg/L)
۱	-	۱۷۳۰	۵۳۸	۴۶۰۰	۲۲۵۶
۲	۳/۵	۹۹۷	۳۸۵	۳۲۰۹	۱۵۷۵
۳	۴/۵	۲۱۵	۳۶۷	۲۸۷۰	۱۲۱۶
۴	۵/۵	۰	۲۴۹	۲۵۷۵	۱۰۷۸

آنالیز ICP محلول فروشویی انتخابی کبالت و محلول‌های به‌دست‌آمده از آن‌پس از رسوب‌گیری با سود در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ به‌وسیله محلول سود (مربوط به آزمایش ۲ که از آهنربا استفاده شده است) در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳. آنالیز ICP محلول فروشویی انتخابی کبالت (با استفاده از آهنربا) و محلول‌های به‌دست آمده از آن پس از رسوب‌گیری در pH های ۵/۵، ۴/۵ و ۳/۵

شماره نمونه	pH رسوب‌گیری	غلظت آهن (mg/L)	غلظت کبالت (mg/L)	غلظت منگنز (mg/L)	غلظت روی (mg/L)
۵	-	۲۱۱	۵۶۵	۴۷۵۰	۲۳۴۰
۶	۳/۵	۱۵	۴۹۰	۳۴۳۰	۱۵۲۰
۷	۴/۵	۰	۴۵۰	۲۹۰۰	۱۲۱۷
۸	۵/۵	۰	۳۶۲	۲۶۶۰	۱۱۰۰

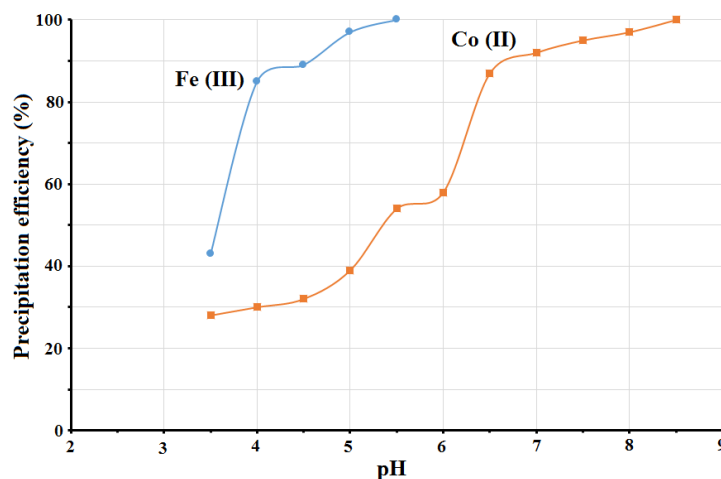
فروشویی کیک فیلتر گرم روی، در ۳ مرحله کلی به شرح ذیل انجام می‌شود:

۱- شستشوی کیک فیلتر گرم روی

۲- فروشویی انتخابی روی

۳- فروشویی انتخابی کبالت

شستشوی کیک فیلتر گرم روی به‌منظور حذف نمک‌های مزاحم قابل انحلال در آب انجام می‌شود. در فروشویی انتخابی روی، شرایط فروشویی به‌گونه‌ای تنظیم می‌شود که نمک روی جامد به شکل محلول درآمده و از کیک جدا شود. در این دو مرحله یعنی قبل از فروشویی انتخابی کبالت، آهن وارد فاز مایع نمی‌شود و می‌توان با یک آهنربا آن را جذب کرد، منتهی به دلیل اثر مخرب اسید بر آهنربا، مرحله شستشو، بهترین مرحله به‌منظور جدایش مغناطیسی است. چنانچه آهن از کیک جدا نشود، به هنگام فروشویی انتخابی کبالت، شرایط مناسبی برای حضور آن در فاز مایع به وجود خواهد آمد. در این صورت چنانچه مقدار قابل توجهی یون آهن در محلول حاصل از فروشویی حضور پیدا کند، تنها با رسوب‌گیری می‌توان آن را حذف کرد. مطابق نمودار شکل ۱ چنانچه بخواهیم آهن را تنها با رسوب‌گیری حذف کنیم باید اسیدیته محلول فروشویی تا ۵/۵ - pH بالا برده شود. در این دامنه pH، مقدار قابل توجهی کبالت نیز رسوب می‌کند. همچنین انبوه رسوب تشکیل شده مانند یک دام عمل کرده و مقادیر زیادی از کبالت رسوب نکرده را در خود محصور می‌کند، بنابراین راندمان فرایند فروشویی را به شدت کاهش می‌دهد.



شکل ۱. درصد رسوب‌گذاری کاتیون‌های آهن و کبالت محلول فروشویی انتخابی کبالت (بدون استفاده از آهنربا) در pH های مختلف

همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است، پس از فروشویی انتخابی کبالت، آهن  $1730 \text{ mg/L}$  وارد محلول شده است که این مقدار قطعاً در استخراج حلالی باعث آلوده شده استخراج‌کننده خواهد شد، لذا مقدار آن باید صفر شود یا اینکه با توجه به حلال استخراج‌کننده تا حد معقولی کاهش یابد. با توجه به جدول ۲ رسوب‌گیری تا  $\text{pH} = 5/5$  غلظت آهن را به صفر می‌رساند. اگرچه این کار علاوه بر آهن غلظت عناصر مزاحم دیگری همچون منگنز و روی را نیز تا حدود

۵۰ درصد کاهش می‌دهد اما باعث تلفات ۵۴ درصدی کبالت می‌شود و راندمان فرآیند فروشویی را به شدت کاهش می‌دهد.

اگر در هنگام شستشوی کیک با آب از یک آهنربا استفاده کنیم، بدون اثرگذاری بر کبالت، مطابق با شکل ۲، آهنربا مقادیر قابل توجهی از آهن موجود در کیک را به خود جذب می‌کند.



شکل ۲. آهن جذب شده توسط آهنربا در حین شستشوی کیک فیلتر گرم روی با آب

در جدول ۳ مشاهده می‌کنیم با حذف آهن به وسیله آهنربا در هنگام شستشوی کیک، مقدار آهن در محلول فروشویی انتخابی کبالت به مقدار بسیار کمتر  $211 \text{ mg/L}$  تقلیل می‌یابد. با توجه به اینکه رسوب‌گذاری منگنز در pH های بالاتر از کبالت انجام می‌شود و روی نیز در استخراج حلالی کبالت نسبت به منگنز و آهن مزاحمت کمتری را دارد [۷] با انتخاب استخراج‌کننده مناسب در استخراج حلالی می‌توان از رسوب‌گیری در این مرحله صرف‌نظر نمود و کبالت را حفظ کرد. جهت اطمینان از نتایج به دست آمده، آزمایش‌ها، شامل شستشوی کیک فیلتر گرم روی با حضور و بدون آهنربا، فیلتراسیون، فروشویی انتخابی روی و کبالت (در شرایط یکسان و بهینه فروشویی) و همچنین رسوب‌گیری به شرح شکل ۳ بارها در مقیاس آزمایشگاهی تکرار شد و نتایج مشابهی به دست آمد.



شکل ۳. تصاویر مراحل مختلف آزمایش‌های فروشویی کیک فیلتر گرم روی (آهن‌زدایی شده با آهنربا)

#### ۴. نتیجه‌گیری

برای تهیه کبالت ۶۰، نیاز به کبالت با خلوص بسیار بالا داریم. به همین منظور، ضروری است از شروع فرآیند تهیه کبالت، تا آنجایی که امکان دارد عناصر مزاحم حذف شوند. یکی از این عناصر مزاحم، آهن است که لازم است پیش از استخراج حلالی تا جایی که ممکن است از مقدار آن کاسته شود. در کارهای تحقیقاتی انجام‌شده تنها از روش رسوب‌گیری استفاده شده است. در مطالعه انجام‌شده نشان داده شد که حذف آهن با رسوب‌گیری می‌تواند تا ۵۴ درصد کبالت را نیز حذف کند؛ بنابراین رسوب‌گیری، راندمان فرآیند فروشویی کبالت را به شدت کاهش می‌دهد. در این مطالعه از یک آهنربا برای حذف آهن استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهند با استفاده از جدایش مغناطیسی می‌توان میزان آهن را در محلول فروشویی تا  $211 \text{ mg/L}$  کاهش داد که این میزان آهن را می‌توان در استخراج حلالی مدیریت نمود یا اینکه در pH های پایین‌تر که تلفات کبالت کمتر است، آن را کامل حذف کرد. با جدایش مغناطیسی آهن می‌توان، تلفات کبالت را پیش از استخراج حلالی به صفر رساند.

۵. مراجع

1. A. Fattahi, F. Rashchi, E. Abkhoshk, Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue, *Hydrometallurgy* 161 (2016) 185–192.
2. P. Ashtari, P. Pourghahramani, Hydrometallurgical recycling of cobalt from zinc plants residue, DOI: 10.1007/s10163-016-0558-0.
3. Y. Huang, Z. Zhang, Y. Cao, G. Han, Overview of cobalt resources and comprehensive analysis of cobalt recovery from zinc plant purification residue- a review, *Hydrometallurgy* 193 (2020) 105327.
4. V. Ramanathan, The current role of cobalt-60 teletherapy in cancer care, *KDU Journal of Multidisciplinary Studies* 3 (2021) 80-88.
5. T. Tantivatana, K. Rongsriyam, Treatment outcomes of high-dose-rate intracavitary brachytherapy for cervical cancer: a comparison of Ir-192 versus Co-60 sources, DOI: 10.3802/jgo.2018.29.e86.
6. J. Van Dyk, J. J. Battista, P.R. Almond, A retrospective of cobalt-60 radiation therapy: “the atom bomb that saves lives”, *Medical physics international journal, special issue, History of medical physics* 4, 2020.
7. M. Mahdi Khosravirad, F. Bakhtiari, S. Ghader, E. Abkhoshk, An improved process methodology for extracting cobalt from zinc plant residues, DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105163.
8. G.M. Mudd, Z. Weng, S.M. Jowitt, Quantifying the recoverable resources of by-product metals: The case of cobalt, *Ore Geology Reviews* 55 (2013) 87–98.
9. Y. Wang, C. Zhou, Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 225–234.