

نوع مقاله: پژوهشی

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۹/۲۷

## روش نوین بازیافت اسید در خط اسیدشویی صنایع گالوانیزه و جایگزینی با فرایند بستر سیال؛ مطالعه موردی: شرکت فولاد امیرکبیر کاشان

علیرضا جوادی

استادیار گروه معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

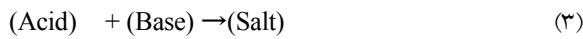
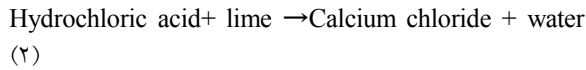
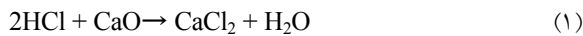
Alireza.javadi@kashanu.ac.ir

**چکیده:** یکی از روش‌های مرسوم حذف اکسید آهن از سطح ورق‌های فولادی نورد گرم شده، شست‌وشوی ورق توسط اسید است. رایج‌ترین اسیدی که در صنعت فولاد بدین منظور استفاده می‌شود اسید کلریدریک است. یکی از روش‌های بازیافت اسید کلریدریک از پساب محلول اسیدشویی که در صنایع فولاد استفاده می‌شود روش بازیافت اسید با استفاده از راکتور بستر سیال است که در راستای کاهش چالش‌های زیست‌محیطی و استفاده بهینه از انرژی و افزایش راندمان و بهره‌وری در صنایع فولاد مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، دو روش استخراج حلالی و روش تبخیر و کریستالیزاسیون جهت بازیافت اسید پیشنهاد شد. نتایج نشان داد که روش استخراج حلالی دارای راندمان پایین و کنترل سخت سیستم و پایش مداوم بوده اما روش تبخیر و کریستالیزاسیون که در آن کمترین نیروی انسانی با کمترین میزان مصرف انرژی به همراه کمترین میزان آلاینده‌گی برای محیط‌زیست با راندمانی بالا و همچنین محصولات نهایی ارزشمند را دارد، از ارجحیت قابل قبولی برخوردار است. در روش تبخیر و کریستالیزاسیون، محلول اسید هیدروکلریدریک ۱۷/۵٪ و کلرید آهن بازیافت می‌شود که مصارف زیادی داشته و قابل فروش است. آب حاصل از فرایند تبخیر و کریستالیزاسیون می‌تواند به‌عنوان یک محصول در کارخانه یا آب‌دهی فضای سبز کارخانه استفاده شود.

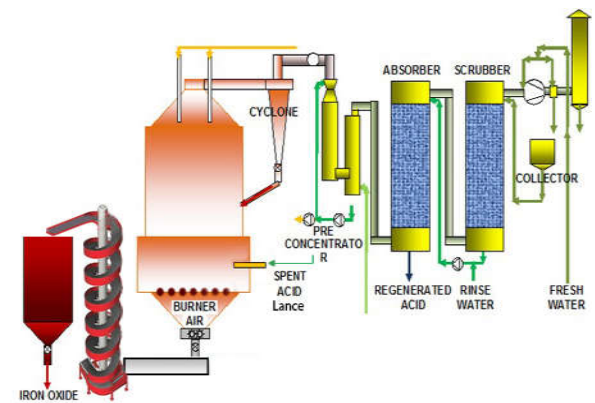
**واژه‌های کلیدی:** فولاد، اسیدشویی، بازیافت، انرژی، محیط‌زیست، تبخیر و کریستالیزاسیون.

۱. مقدمه

روش برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی است که در بسیاری از کارخانه‌های گالوانیزه، به‌ویژه کارخانه‌های کوچک به کار رفته است (واکنش ۱ تا ۳).



در تحقیقات انجام‌شده تا الان، چندین تکنولوژی در مورد بازیافت پساب محلول اسیدشویی گزارش شده است. یک طبقه‌بندی از فناوری‌های مربوط به بهبود بازیافت پساب محلول اسیدشویی را گزارش می‌دهد و مزایا و معایب هر فناوری را بیان کرده است [۷]. در میان آن‌ها استوکس و همکاران در سال ۲۰۰۵ گزارش می‌دهند که راکتور بستر سیال همان طور که در شکل (۱) نشان داده شده، نیاز به مقدار زیادی انرژی برای تولید یک محصول کم‌ارزش (اسید هیدروکلریک) و اکسید آهن است، که این امر از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست [۹]. این تکنولوژی تنها در سیستم‌هایی توجیه‌پذیر است که بازیافت اسید با جریان بیش از  $2-4 \text{ m}^3/\text{h}$  باشد و همچنین برای بازیافت اسیدهای مخلوط  $(\text{HNO}_3 / \text{HF})$  می‌تواند اقتصادی باشد [۹].



شکل (۱): طرح‌واره فرایند بازیافت پساب محلول اسیدشویی

فناوری‌های دیگر مورد استفاده در بازیافت پساب محلول اسیدشویی، فرایندهای غشایی است. در سال ۲۰۱۰ مزایا و معایب آن را گزارش کرده است [۷]. راگنر و همکاران در سال ۲۰۱۲ نشان می‌دهد که الکترولیز غشایی اجازه می‌دهد تا نیکل از پساب محلول اسیدشویی (حداقل ۳۰٪) بازیافت شود [۹]. تقطیر غشایی توسط توماسوزکا و همکاران در سال ۱۹۹۵ مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰]. گارسیا و همکاران در سال ۲۰۱۳ یک فرایند نوآورانه

لایه اکسیدی که بر سطح ورق فولادی در دمای بالا حین فرایند نوردگرم شکل می‌گیرد، طی فرایند اسیدشویی توسط اسیدکلریک حل می‌شود و از سطح ورق فولادی شسته و جدا می‌شود. طبیعی است در اثر حل اکسید سطحی در اسید، از وزن کلاف فولادی ورودی به خط اسیدشویی کم خواهد شد. برای حذف اکسید سطحی از سطح فولادهای ساده و معمولی، از حلال‌های  $\text{HCl}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  استفاده شده است درحالی‌که برای برخی فولادهای خاص از مخلوط‌های  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HF}$  استفاده می‌شود. برای فولادهای پرسلیسیم نیز از فرایندهای جدیدی که فاقد اسید هستند استفاده می‌شود. مقررات به‌طور فزاینده سختگیرانه در مورد تخلیه اسید و فلزات و توجه روزافزون به مفاهیم بازسازی/بازیافت/استفاده مجدد از این پساب‌ها، علاقه جامعه پژوهشی را به توسعه فناوری‌های جدید به نام «تخلیه نزدیک به صفر» متمرکز کرده است [۱-۶]. تمامی جریان‌های فرایند، بازیافت می‌شوند و با هدف جلوگیری از تولید فاضلاب و کاهش میزان مواد شیمیایی مجدداً مورد استفاده قرار می‌گیرند.

بازیافت اسید از پساب محلول اسیدشویی، مزایای متعددی را به‌همراه دارد که عبارت‌اند از: کاهش انتشار گازهای خطرناک  $\text{Cl}_2$  و  $\text{CO}$ ، بهبود کیفیت محصول، بازیافت اسید هیدروکلریک، کلرید آهن و بازیافت آب برای استفاده مجدد [۷].

روش‌های بازیافت اسید از پساب محلول اسیدشویی شامل روش‌هایی با بازیابی اسید مانند دیالیز نفوذ، الکترو دیالیز، الکترولیز غشاء<sup>۳</sup> و تقطیر غشایی<sup>۴</sup>، کوره اسپری<sup>۵</sup>، تبخیر، ترسیب و اسپری<sup>۶</sup>، و نیز روش‌هایی با بازیابی اسید و فلزات: تبادل یونی<sup>۷</sup>، استخراج غشاء<sup>۸</sup> و... هستند [۶]. از دیگر تکنیک‌های موجود برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی، الکترو دیالیز، دیالیز انتشار و کریستال شدن است [۸].

یکی از فناوری‌های سنتی مورد استفاده در بازیافت پساب محلول اسیدشویی فرایند خنثی‌سازی/ترسیب با آهک (سوسپانسیون ۱۰ تا ۱۵٪) یا  $\text{NaOH} / \text{KOH}$  است؛ که ترسیب قدیمی‌ترین

1. Diffusion Dialysis
2. Electrodialysis
3. Membrane Electrolysis
4. Membrane Distillation
5. Spray Furnace
6. Evaporation
7. Precipitation and Spraying
8. Ion Exchange
9. Membrane Extraction

واحد بازیافت، اتلاف منابع گازی و ایجاد گازهای گلخانه‌ای ناشی از احتراق گاز است.

در سال ۱۹۲۲ میلادی فریتز وینکلر روش بستر سیال را ابداع کرد. بعدها این روش در کشور آلمان توسعه داده شد. تکنولوژی مورد استفاده در شرکت فولاد امیرکبیر کاشان توسط شرکت FPE هندوستان کپی برداری شده است. این روش نیاز به مصرف مقدار زیادی انرژی برای تولید یک محصول کم‌ارزش (اسید هیدروکلریک) دارد، که این امر از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست.

استفاده از این تکنولوژی در شرکت فولاد امیرکبیر کاشان در حال حاضر دارای معایب ذیل است:

- حداقل ۱۰۰۰ تن کاهش وزن ورق فولادی در خط اسیدشویی به‌واسطه حل شدن پوسته اکسیدی طی یک سال رخ می‌دهد که اختلاف قیمت ورق خام با قیمت فعلی گرانول اکسید آهن ضرر زیادی در طول یک سال را به دنبال دارد.
  - روزانه ۶۰ تا ۷۰ مترمکعب آب از آگزوز این خط به‌صورت بخار خارج می‌شود.
  - هزینه گاز واحد بازیافت و اتلاف منابع گازی و ایجاد گازهای گلخانه‌ای ناشی از احتراق گاز.
  - تعداد اپراتور مورد نیاز.
  - نگهداری و تعمیرات تخصصی واحد بازیافت و هزینه‌های بالای آن.
  - سرمایه‌گذاری اولیه بالا.
  - خطرات زیاد کار در واحد بازیافت اسید (از قبیل آتش‌سوزی که قبلاً نیز رخ داده است).
  - آلاینده‌های زیست‌محیطی ناشی از ارسال بخار آب با ماهیت اسیدی و همچنین تخلیه پسماندها در محیط توسط پیمانکاران.
  - محدودیت در خرید اسید از منابع ارزان‌تر به دلیل انحصار در حمل پسماند توسط یک یا چند شرکت.
  - و ...
- در این کار با توجه به معایب احتمالی روش‌های ذکر شده، دو روش استخراج حلالی، و روش جدید تبخیر اتمسفریک اسید برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی انتخاب شد و مورد بررسی قرار گرفت.

زیست‌محیطی را ایجاد کرده‌اند که می‌تواند ناخالصی‌های Zn و Fe را به‌طور انتخابی با استفاده از ماژول‌های غشایی فیبر توخالی<sup>۱</sup> جدا کند [۹].

یکی دیگر از تکنولوژی‌های مورد مطالعه، استفاده از رزین‌های تبادل یونی است که برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی مورد استفاده قرار می‌گیرند. چیسوفسکی و همکاران (۲۰۰۵) از ترکیب رزین‌های تبادل یونی با غشاهای الکترونی برای بازیافت HCl و جدا کردن Fe از Zn پساب محلول اسیدشویی استفاده کرد [۱۱]. رزین‌های تبادل یونی در فرایند Metsep<sup>۲</sup> (یک فرایند جدایش و بازیافت برای روی، آهن و اسید کلریدیک از پساب‌های اسیدی است) [۷]، در سیستم تصفیه اسید Recoflo<sup>۳</sup> (یک فرایند مبتنی بر سیستم تبادل یونی برای بازیافت اسید سولفوریک و اسید کلریدیک از پساب‌های اسیدی است)، و تکنولوژی APU<sup>۴</sup> (یک فرایند جدایش و بازیافت برای نمک‌های فلزی از پساب‌های اسیدی است) [۱۲] مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به سادگی آن، صرفه‌جویی در فضا، امکان‌سنجی آسان و هزینه کم، این تکنولوژی عمدتاً برای بازیافت مخلوط اسید از پساب محلول اسیدشویی استفاده می‌شود [۱۳].

یکی دیگر از تکنولوژی‌های مورد استفاده برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی، استخراج حلالی است که در موارد متعددی مورد توجه قرار گرفته است. همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده شده است، محققان روش جدید استخراج حلالی برای بازیابی HNO<sub>3</sub>/HF با استخراج حلال را پیشنهاد می‌دهند که با استفاده از HCl یا H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی (Fe (III)، Ni (II)، (Cr (III)) پیشنهاد کردند، به‌طوری که مخلوط اسید توسط تری بوتیل فسفات<sup>۵</sup> (۷۰٪) در ایزو پارافین تصفیه شد.

شرکت فولاد امیرکبیر کاشان به‌عنوان مطالعه موردی جهت بررسی واحد اسیدشویی صنایع فولاد انتخاب شد، که این شرکت تحت نام شرکت صنایع گالوانیزه فجر سپاهان در اسفندماه ۱۳۷۴ با هدف تولید ورق گالوانیزه به روش غوطه‌وری گرم مداوم، تأسیس شد و در سال ۱۳۷۹ به بهره‌برداری رسید (شکل ۲). خط تولید موجود شرکت شامل واحد اسیدشویی بوده که روزانه ۶۰ تا ۷۰ مترمکعب آب از آگزوز خط اسیدشویی به‌صورت بخار خارج می‌شود. از معایب خط اسیدشویی شرکت فولاد امیرکبیر، هزینه گاز

1. Modules
2. Metsep Process
3. Ion Exchange System, Recoflo
4. Acid Purification Unit
5. Tbp

جدول (۱): آنالیز ICP از نمونه‌های پساب واحد اسیدشویی

element	Al (mg/l)	As (mg/l)	Ca (mg/l)	Co (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)
Al	۴۳/۱	۰/۶	۲۸/۶	۷/۷	۱۰/۳۱	۸۰۸۹۰
DI	۲۱/۳	۱/۱	۶۰	۱۵/۹	۱/۳	۳۹۴۰
CI	۰/۹	۰	۸/۱	۰/۲	۰/۱	۵۵۰
element	K (mg/l)	Mn (mg/l)	Na (mg/l)	Ni (mg/l)	S (mg/l)	Zn (mg/l)
Al	۲۹/۶	۱۵۰/۷	۶۴/۶	۲۶/۸	۱۹/۹	۱۶/۱
DI	۱۵/۶	۶۲/۲	۱۳۸	۵۴/۳	۲۴/۲	۴۱/۷
CI	۱۱/۴	۱/۴	۲۵	۰/۸	۴/۵	۳/۸



شکل (۲): موقعیت جغرافیایی فولاد امیرکبیر کاشان

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. روش استخراج حلالی

این روش، یک فرایند جدید است که برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی و تبدیل لیکوره‌های مصرفی به اسید هیدروکلریک قابل استفاده است.

#### ۲.۳. نوع افزودنی‌ها برای استخراج آهن

پساب محلول اسیدشویی حاوی آهن در فرم‌های آهن (II) Fe بوده است که با یک عامل اکسیدکننده Fe (II) به Fe (III) تبدیل و Fe (III) به‌وسیلهٔ Cyanex 923 استخراج شد. از میان اکسیدکننده‌های موجود از قبیل  $H_2O_2$ ،  $HNO_3$ ، اکسیژن، پرسولفات امونیوم، کلسیم،  $KMnO_4$  و...،  $HNO_3$  به‌واسطهٔ دسترسی بیشتر انتخاب شد. افزودنی‌های مختلف بر روی آن تست شد که NaCl درصد تأثیر بیشتری داشته و به‌عنوان افزودنی بهتر مورد انتخاب واقع شد. جدول (۲) تأثیر نوع افزودنی‌ها بر روی استخراج آهن توسط (Cyanex 923) را با شرایط نسبت حلال آبی به حلال آلی (O/A 1/1): دما  $30^\circ C$ ، غلظت Cyanex 923 ۴۰٪ در نفت سفید (Kerosene) نشان می‌دهد. شکل (۳) تأثیر میزان غلظت NaCl را نشان می‌دهد به‌طوری‌که با افزایش غلظت NaCl میزان آهن بیشتری استخراج شد.

جدول (۲): اثر نوع افزودنی‌ها بر روی استخراج آهن توسط (Cyanex 923). نسبت حلال آبی به حلال آلی (O/A) 1/1، دما  $30^\circ C$ ، غلظت Cyanex 923 ۴۰٪ در نفت سفید (Kerosene)

افزودنی	استخراج آهن (%)
NaCl	۴۸
$Na_2SO_4$	۲۰
$(NH_4)_2SO_4$	۳۵

#### ۲. مواد و روش‌ها

##### ۱.۲. مواد مصرفی

در این تحقیق از استخراج‌کننده‌های حلالی 272 cyanex و D2EHPA و حلال‌های (نفت سفید) Kerosene، Chloroform، MIBK استفاده شد.

##### ۲.۲. روش‌های انجام آزمایش‌ها

دو روش استخراج حلالی و روش جدید تبخیر اتمسفریک اسید برای بازیافت پساب محلول اسیدشویی شرکت فولاد امیرکبیر انتخاب و بررسی شد. در این روش تبخیر محلول پساب تا دمای  $115^\circ C$  حرارت داده شد تا اسید کلریدریک در  $115^\circ C$  شروع به تبخیر کند. سپس به‌وسیلهٔ کندانسور بخار تولیدشده دوباره به مایع تبدیل شد. با یک مرحله تبخیر دیگر در دمای  $100^\circ C$  آب و اسید از هم جدا شدند.

##### ۳.۲. آنالیزها

روی سه نمونه از نمونه‌های پساب واحد اسیدشویی شرکت فولاد امیرکبیر، همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده است آنالیز ICP توسط شرکت دانش‌بنیان مطالعات مواد معدنی زرآزما واقع در تهران، شهرک صنعتی پرند انجام شد. همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده شده، عنصر غالب آهن است و عناصر دیگر خیلی کم هستند. در جدول (۲)، Al مربوط به اسید مصرف‌شده<sup>۱</sup>، DI مربوط به باطله<sup>۱</sup>، CI مربوط به آب شست‌وشو<sup>۳</sup> است.

- Spent Acid
- Waste
- Rinse Water

جدول (۳): اثر نوع حلال‌ها بر روی استخراج آهن، نسبت حلال آبی به حلال آلی ۱/۱ (O/A)، دما ۳۰ °C، غلظت ۴۰٪ (Cyanex 923)، غلظت ۱۵٪ (NaCl)

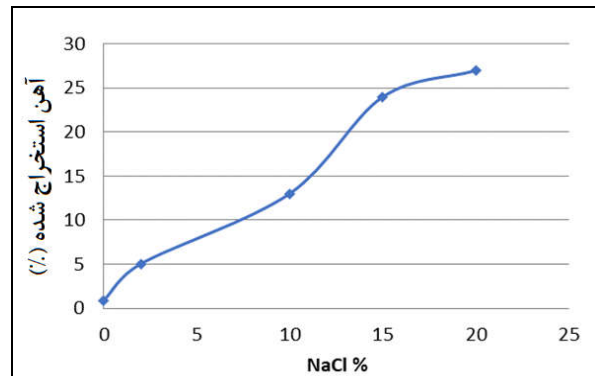
	آهن استخراج شده (%)
MIBK	۲۹
Chloroform	۷
Kerosene	۴۹

با توجه راندمان پایین روش استخراج حلالی و مشکلات فنی نظیر لزوم کنترل‌های سخت‌تر و پایش مداوم مجموعه همچنین نبود استخراج‌کننده حلالی به دلیل تحریم تصمیم گرفته شد که از روش جدید دیگری که مزایای بهتری نسبت به روش‌های دیگر دارد و الان در اتحادیه اروپا در حال جایگزینی با روش‌های دیگر است استفاده شود.

### ۳.۳. روش تبخیر و کریستالیزاسیون

این روش جدید است و مزایای بهتری نسبت به روش‌های دیگر دارد و در حال حاضر در اتحادیه اروپا در حال جایگزینی با روش‌های دیگر است. این روش در صنایع مختلف فلزات و بخش معدن استفاده شده است. «تبخیرکننده اتمسفریک» در حدود ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد (۲۴۰ درجه فارنهایت) عمل کرده و نیاز به استفاده از پلاستیک‌های خاص مانند پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) در مواجهه با مواد خورنده و گرم دارد. ولی در سیستم‌های جدیدتر تحت خلأ حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد (۱۷۵ درجه فارنهایت) عمل می‌کنند و می‌توانند از پلی‌وینیل کلراید کلرینه‌شده (CPVC)، پلی‌پروپیلن و بسیاری از رزین‌های FRP برای قطعات و ذخیره‌سازی استفاده کنند. اگرچه این سیستم‌ها نسبتاً کوچک و ساده‌اند، هزینه‌ای بین ۶ تا ۱۰ دلار در هر تن پساب است. در صورتی که مقدار اسید بازیافت شده معمولاً بیشتر از هزینه عملیاتی است، همچنین از کنسانتره باقی‌مانده  $FeCl_2$  که خریداران بالقوه‌ای دارد، برای تصفیه آب و به‌عنوان فلوکولانت، استفاده گسترده می‌شود.

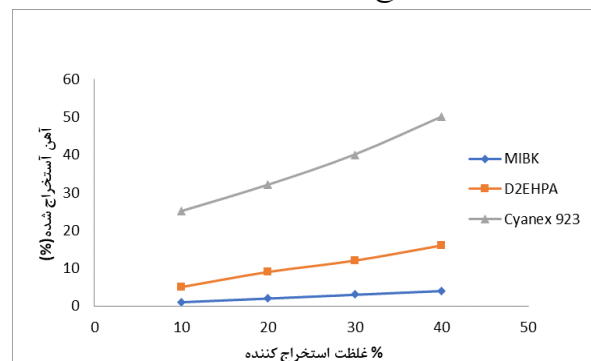
در فاز آزمایشگاهی این روش در دانشگاه کاشان انجام شد که طرح‌واره‌ای از دستگاه تبخیر و تقطیر اسید در شکل (۵) نشان داده شده است. محلول پساب حرارت داده شد. آب در دمای ۱۰۰ درجه بخار شد و اسید کلریدریک در ۱۱۵ درجه شروع به تبخیر کرد؛



شکل (۳) تأثیر غلظت NaCl بر روی استخراج آهن توسط Cyanex923 با غلظت ۱۰٪ در نفت سفید (Kerosene). نسبت حلال آبی به حلال آلی ۱/۱ (O/A)، دما ۳۰ °C

### ۱.۲.۳. تأثیر غلظت استخراج حلالی

شکل (۴) تأثیر غلظت استخراج‌کننده‌های حلالی cyanex 272 و D2EHPA و حلال MIBK بر میزان استخراج آهن را نشان می‌دهد به طوری که با افزایش غلظت استخراج حلالی میزان آهن بیشتری استخراج می‌شود. شکل (۴) نشان می‌دهد که استخراج‌کننده حلالی cyanex 272 میزان آهن بیشتری نسبت به DEHPA را استخراج می‌کند. در ضمن شکل (۴) نشان می‌دهد که حلال MIBK بدون استخراج‌کننده حلالی cyanex 272 یا DEHPA نمی‌تواند آهن را استخراج کند.



شکل (۴) تأثیر غلظت استخراج حلالی بر روی استخراج آهن، نسبت حلال آبی به حلال آلی ۱/۱ (O/A)، دما ۳۰ °C، غلظت ۱۵٪ NaCl

### ۲.۲.۳. تأثیر نوع حلال

جدول (۳) اثر نوع حلال‌های اسیدی بر روی استخراج آهن را نشان می‌دهد، به طوری که از میان حلال‌های (نفت سفید) Kerosene، MIBK، Chloroform حلال Kerosene میزان آهن بیشتری را استخراج کرد.

1. Polyvinylidene Fluoride
2. Chlorinated Polyvinyl Chloride



شکل (۶): کلرید آهن (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) حاصل از مدار اسیدشویی

جدول (۴): آنالیز محصول کلرید آهن (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O)

عنصر	%
Fe	٪۲۸
Cl	٪۳۵
H <sub>2</sub> O	٪۳۶/۱
فلزات سنگین	۰ ≤ ٪۰/۰۰۵
نیترژن آزاد	۰ ≤ ٪۰/۰۰۵
آرسنیک	۰ ≤ ٪۰/۰۰۱
آمونیم (سولفات)	≤ ٪۰/۰۱
سولفات	≤ ٪۰/۰۱
اسید آزاد	≤ ٪۰/۱

مزایای روش تبخیر و کریستالیزاسیون عبارت‌اند از:

۱. اسید کلریدریک ۱۶ تا ۱۸٪ عاری از اکسید آهن تحویل خط اسیدشویی می‌شود که این امر کاهش مصرف اسید خام را برای خط به همراه دارد. این روش تقریباً ۳۰٪ از هزینه‌های خرید اسید کلریدریک مجتمع را برای واحد اسیدشویی کاهش می‌دهد.
۲. مصارف برق و گاز در این پروژه به مراتب کمتر از روش بازیافت فعلی است.
۳. فرایند بازیابی اسید بسیار آسان و کاربری از سیستم بسیار ساده است.
۴. با تولید حداقل ۱۰۰۰ تن کلرید آهن و با در نظر گرفتن حداقل قیمت کیلویی ۳۰۰۰ تومان، درآمدی تقریباً معادل ۳ میلیارد تومان برای مجتمع فولاد امیرکبیر به ارمغان خواهد داشت.
۵. محصولات حاصل از این فرایند سازگار با محیط‌زیست است و هیچ خطری برای محیط‌زیست به همراه ندارد در صورتی که در روش فعلی شرکت فولاد امیرکبیر خط بازیافت موجود دارای

سپس به وسیله کندانسور بخار تولیدشده دوباره به مایع تبدیل شد. با یک مرحله تبخیر دیگر در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد آب شد و اسید از هم جدا شدند (شکل ۵).



شکل (۵): طرح‌واره تبخیر پساب واحد اسیدشویی در فاز آزمایشگاهی

نتایج نشان می‌دهد که محلول ۱۷/۵٪ اسید کلریدریک وزنی به‌عنوان محصول اصلی مدار بازیافت می‌تواند مورد استفاده مجدد قرار گیرد. در ضمن کنسانتره‌ای که پس از تبخیر اسید کلریدریک ته ظرف باقی می‌ماند، کلرید آهن (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) است که آنالیز آن در جدول (۴) می‌باشد. کلرید آهن (II) که به نام فروکلریک یا فروکلور نیز شناخته می‌شود، جامدی پارامغناطیس با نقطه جوش بالا و معمولاً به‌عنوان یک جامد غیر سفیدرنگ به دست می‌آید. FeCl<sub>2</sub> به شکل تتراهیدرات سبزرنگ کریستاله می‌شود که در شکل (۶) نشان داده شده است.

- آب حاصل از فرایند می‌تواند به‌عنوان آب بازیافتی در کارخانه یا آبدهی فضای سبز کارخانه استفاده شود. چون:
۱. pH آن بالاتر از ۵ است و آب فاضلاب تصفیه‌شده برای آبیاری بین ۶ تا ۸ مجاز است.
  ۲. BOD آب تصفیه‌شده برابر ۲۵ است و برای آبیاری تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر مجاز تعیین شده است.
  ۳. کل مواد جامد معلق (TSS) برابر ۳۸۷ است و برای آبیاری تا ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر مجاز تعیین شده است.
  ۴. کل مواد محلول (TDS) برابر ۲۷ است و برای آبیاری تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر مجاز تعیین شده است.
- البته آب تصفیه‌شده برای آبیاری فضای سبز مورد استفاده است و نباید برای محصولاتی استفاده شود که به‌صورت خام مصرف می‌شوند.



بازیافت دارد که می‌تواند مورد استفاده مجدد قرار گیرد و کلرید آهن ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) حدود ۴۰۰ کیلوگرم در ساعت می‌باشد. آب حاصل از فرایند هم می‌تواند به‌عنوان یک محصول در کارخانه یا آب‌دهی فضای سبز کارخانه استفاده شود. جدول (۶) و (۷) فاکتورها و ارزش سطوح مورد مطالعه در طراحی فاکتوریل را به‌ترتیب برای بخش تبخیر و کریستالیزاسیون مدار را نشان می‌دهند.

جدول (۶): فاکتورها و ارزش سطوح مورد مطالعه در طراحی فاکتوریل برای بخش تبخیر و جداسازی روغن مدار

Code factors	Level	
	-	+
A Feed flow rate (kg/h)	۱۵۰۰	۲۰۰۰
B Inlet evaporator temperature (K)	۱۰۲	۱۲۵

جدول (۷): فاکتورها و ارزش سطوح مورد مطالعه در طراحی فاکتوریل برای بخش کریستالیزاسیون مدار

Code factors	Level	
	-	+
A Feed flow rate (kg/h)	۱۵۰۰	۲۰۰۰
B Inlet evaporator temperature (K)	۳۰	۱۰۲

#### ۴. نتیجه‌گیری

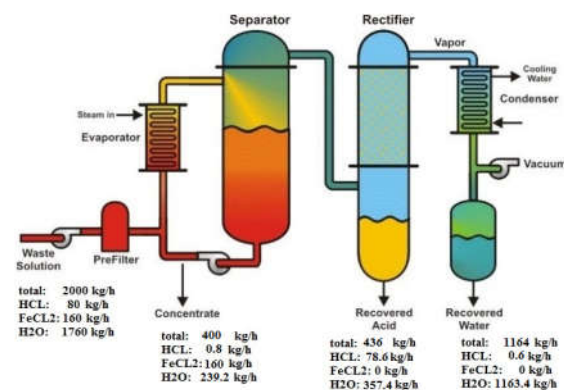
در این تحقیق، دو روش استخراج حلالی و روش تبخیر و کریستالیزاسیون برای بازیافت اسید کلریدریک در شرکت فولاد امیرکبیر استفاده شد. با توجه به راندمان پایین روش استخراج حلالی و مشکلات فنی نظیر لزوم کنترل‌های سخت‌تر و پایش مداوم مجموعه همچنین فقدان استخراج‌کننده حلالی به‌دلیل تحریم تصمیم گرفته شد که از روش جدید دیگری استفاده شود. نتایج روش تبخیر و کریستالیزاسیون نشان می‌دهد که محلول ۱۷/۵٪ اسید کلریدریک وزنی به‌عنوان محصول اصلی مدار بازیافت می‌تواند مورد استفاده مجدد قرار گیرد؛ همچنین کلرید آهن ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) تولید مصارف زیادی دارد و قابل فروش است. آب حاصل از فرایند می‌تواند به‌عنوان یک محصول در کارخانه یا آب‌دهی فضای سبز کارخانه استفاده شود. با توجه به مزایا، هزینه کمتر و محصولات با ارزش بیشتر، تصمیم گرفته شد تا روش تبخیر و کریستالیزاسیون استفاده شود. محصولات حاصل از فرایند روش تبخیر و کریستالیزاسیون که در این مقاله پیشنهاد شد، با محیط‌زیست سازگار است و هیچ خطری برای آن به همراه ندارد.

دورریزهای ضایعات آب اسیدی است که روزانه لازم است از کارخانه خارج شود. این موضوع هم خطرات محیط‌زیستی دارد و هم با بازگشتش به فرایند به تجهیزات ضرر می‌زند.

۶. حذف کوره موجود واحد بازیافت که هم هزینه‌بر و هم بسیار خطرناک است (حذف کار در ارتفاع و در چند طبقه).

#### ۱.۳.۳. تشریح فرایند

از نرم‌افزار ChemCad 6.3 برای شبیه‌سازی مدار فرایند بازیافت استفاده شد که شکل (۷) نمایی از مدار را نشان می‌دهد.



شکل (۷): نمایی از Mass Balance مدار بازیافت پساب واحد اسیدشویی

این روش، یک فرایند ابداعی بسیار جدید است و در حال حاضر در اروپا برای بازیافت و تبدیل لیکورهای مصرفی برای تولید یک محلول آبی اسید هیدروکلریدریک و کلرید آهن از طریق تبخیر و کریستالیزاسیون ارائه می‌شود. جدول (۵) داده‌های عملیاتی در بخش‌های مختلف کارخانه را نشان می‌دهد.

جدول (۵): شرایط عملیاتی مدار بازیافت

<b>oilier section</b>	
Evaporator temperature	۱۲۵ °C
Electricity	۴۰۰ Kw/h
<b>Separator section of the evaporator</b>	
Evaporator temperature	۱۲۵ °C
Evaporator pressure	۱/۲۶ bar
<b>Rectifier section</b>	
Evaporator temperature	۱۰۲ °C
Evaporator pressure	۱/۲۶ bar
<b>condance section</b>	
Evaporator temperature	۳۰ °C
Electricity	۳۶۰ Kw/h

این نتایج نشان می‌دهد محلول ۱۷/۵٪ اسید کلریدریک وزنی (حدود ۴۳۶ کیلوگرم در ساعت) به‌عنوان محصول اصلی مدار

- [1] Dufour, J., Negro, C., Galvez, J.L. and Lopez-Mateos, F., "Overall recovery of stainless-steel pickling liquors", In: Macias-Machin, A., Umbria, J. (Eds.), Chemical Industry and Environment IV, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Vol. 1, pp. 219-228, 2003.
- [2] Ferreira, A.S. and Mansurb, M.B., "Statistical analysis of the spray roasting operation for the production of high quality Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from steel pickling liquors", Process Saf. Environ. Prot. Vol. 89, pp. 172-178. 2011.
- [3] Forsberg, K.M. and Rasmuson, Å.C., "Recycling of waste pickle acid by precipitation of metal fluoride hydrates", Miner. Eng. Vol 20, pp. 950-955. 2007.
- [4] Harscoet, E. and Froelich, D., "Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA)", J. Clean. Prod. Vol. 16, pp. 1294-1305. 2008.
- [5] Liu, N.W. and Chou, M.S., "Reduction of secondary aluminum dross by a waste pickling liquor containing ferrous chloride", Sustain, Environ. Res. Vol. 23, No. 1, pp. 61-67. 2003.
- [6] Agrawal, A. and Sahu, K.K., "An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries", J. Hazard. Mater. Vol. 171, pp. 61-75. 2009.
- [7] Regel-Rosacka, M., "A review on method of regeneration of spent pickling solutions from steel processing", J. Hazard. Mater. Vol. 177, pp. 57-69. 2010.
- [8] Sinha, M.K., Sahu, S.K., Meshram, P. and Pandey, B.P., "Solvent extraction and separation of zinc and iron from spent pickle liquor", Hydrometallurgy 147e148, pp. 103-111. 2014.
- [9] Rogener, F., Sartor, M., Ban, A., Buchloh, D. and Reichardt, T., "Metal recovery from spent stainless steel pickling solution", Resour. Conserv. Recycl. Vol.60, pp. 72-77. 2012.
- [10] Tomaszewska, M., Gryta, M., Morawski, A.W., "Study on the concentration of acids by membrane distillation", Journal of Membrane Science, Vol.102, pp. 113-122. 1995.
- [11] Csicsovszki, G., Kekesi, T. and Torok, T.I., "Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques", Hydrometallurgy Vol.77, pp. 19-28, 2005.
- [12] Sengupta, A.K., "Ion Exchange and Solvent Extraction: a Series of Advances", 18. CRC Press, New York. 2007.
- [13] Dahlgren, L., "Treatment of Spent Pickling Acid from Stainless Steel Production: A Review of Regeneration Technologies with Focus on the Neutralization Process for Implementation in Chinese Industry", (Master of science thesis). 2010.