



کاربرد روش خاکستری - تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی در فرایند ذوب قلیایی زیرکن

علی یداللهی، کمال صابریان*، میثم تراب‌مستعدی، امیر چرخ

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۹/۱۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۱۲/۲۵

چکیده

فرایند ذوب قلیایی با سدیم‌هیدروکسید یکی از متداول‌ترین روش‌ها جهت استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن می‌باشد. در فرایند ذوب قلیایی زیرکن، مرحله فروشویی اسیدی تأثیر بسیار زیادی بر روی میزان بازیابی و خلوص محصول زیرکونیم تولید شده دارد. در این پژوهش روش خاکستری - تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی به کار گرفته شد. در این روش پارامترهای نوع اسید، غلظت اسید، دمای فرایند و نسبت جرمی مایع به جامد به عنوان پارامترهای کنترلی برای بررسی میزان بازیابی زیرکونیم و نسبت سیلیس به زیرکونیم ($R=Si/Zr$) انتخاب شد. بررسی‌های انجام شده نشان داد شرایط بهینه برای فروشویی اسیدی، استفاده از سولفوریک اسید ۴ مولار با نسبت مایع به جامد ۲۰ و دمای ۶۰ °C باشد. در شرایط بهینه، میزان بازیابی زیرکونیم ۹۲/۷۳ درصد، مقدار R برابر با ۰/۰۰۱۸ و مقدار سیلیس موجود در محلول فروشویی اسیدی ۳۰/۹۴ ppm به دست آمد. یافته‌های این پژوهش روشی آسان، کم‌هزینه و مناسب را در مقایسه با روش کربوکلریناسیون برای استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن ارائه می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: زیرکن، ذوب قلیایی، فروشویی اسیدی، روش خاکستری - تاگوچی

Application of Grey-Taguchi method for optimizing acid leaching step in Zircon alkali fusion process

A. Yadollahi, K. Saberyan*, M. Torab Mostaedi, A. Charkhi

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

Research Article

Received 4.12.2019, Accepted 15.3.2020

Abstract

Alkali fusion with NaOH is the most commonly used method for the extraction of zirconium from zircon sand. In the alkali fusion process, the acid leaching step has a great influence on the zirconium recovery and purity of the final product. In this study, the Grey-Taguchi method was utilized to find the optimum conditions of the acid leaching process. In order to apply this method, acid type, acid concentration, leaching temperature, and liquid/solid ratio were selected as control factors with responses of zirconium recovery and $R=Si/Zr$ ratio. The results demonstrated that the optimum condition for acid leaching requires 4 mol/L sulfuric acid with a liquid/solid ratio of 20 at 60 °C. Zirconium recovery and Si/Zr ratio (R) under these optimum conditions were 92.73% and 0.0018, respectively. Also, the silica content in the acid leaching solution was 30.94 ppm. The results of this research suggest facile, low price, and proper method comparing to the carbochlorination method for recovery of zirconium from zircon mineral.

Keywords: Zircon, Alkali fusion, Acid leaching, Grey-Taguchi method

*Email: Saberyan@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون اقدامی در خصوص بهینه‌سازی پارامترهای مختلف مرحله فروشویی اسیدی به منظور افزایش میزان بازیابی زیرکونیم و حذف سیلیس در فرایند ذوب قلیایی زیرکن صورت نگرفته است. به همین دلیل در این پژوهش روش خاکستری-تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی به کار گرفته شده است. در این روش پارامترهای نوع اسید، غلظت اسید، دمای فرایند و نسبت جرمی مایع به جامد به عنوان پارامترهای کنترلی برای بهینه‌سازی میزان بازیابی زیرکونیم و نسبت سیلیس به زیرکونیم ($R=Si/Zr$) انتخاب شد و با توجه به نتایج آزمایش‌ها، شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی به دست آمد.

۱.۱ روش طراحی آزمایش تاگوچی

روش تاگوچی یک روش طراحی آزمایش فاکتوریل جزئی است که با به کارگیری کم‌ترین تعداد آزمایش‌ها، شرایط بهینه مسئله را تعیین کرده و باعث کاهش چشمگیر زمان و هزینه انجام آزمایش‌های مورد نیاز می‌گردد. در این روش با توجه به تعداد پارامترهای انتخابی و سطوح مربوطه، از آرایه‌های متعام مختلفی به عنوان ماتریس آزمایش استفاده می‌شود. در روش تاگوچی تغییرات هر پارامتر با عاملی به نام نسبت علامت به نوفه^۱ (S/N) معرفی می‌گردد. مقادیر S/N بسته به شرایط مسئله توسط یکی از روابط ۱، ۲ و ۳ به دست می‌آید [۱۰].

حالت اول: مقدار کوچک‌تر معرف حالت بهینه

$$SN_{SB} = -10 \cdot \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (1)$$

حالت دوم: مقدار بزرگ‌تر معرف حالت بهینه

$$SN_{LB} = -10 \cdot \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (2)$$

حالت سوم: اندازه اسمی مطلوب معرف حالت بهینه

$$SN_{NB} = -10 \cdot \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2 \right) \quad (3)$$

که در آن‌ها n تعداد تکرارها، y_i ها خروجی‌های اندازه‌گیری شده و y_0 اندازه اسمی مطلوب است.

از آن‌جا که هدف این پژوهش تعیین شرایط بهینه جهت دستیابی به بیش‌ترین میزان بازیابی زیرکونیم و کم‌ترین مقدار

زیرکونیم یکی از عناصر مهم در صنعت هسته‌ای است که به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و هسته‌ای منحصر به فرد، نظیر سختی بالا، قابلیت انعطاف‌پذیری زیاد، مقاومت بالا در برابر خوردگی و سطح مقطع جذب نوترون پایین، در ساخت میله‌های سوخت و تجهیزات رآکتورهای هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به گسترش تکنولوژی هسته‌ای در کشور و تلاش در جهت راه‌اندازی نیروگاه‌های هسته‌ای جدید، نیاز صنایع مصرف‌کننده زیرکونیم افزایش چشم‌گیری پیدا خواهد کرد. از آن‌جا که زیرکونیم یکی از مواد اولیه لازم در چرخه سوخت این نیروگاه‌ها می‌باشد، استحصال آن به عنوان یکی از اولویت‌های سازمان انرژی اتمی ایران به شمار می‌آید.

زیرکن مهم‌ترین منبع تجاری برای استحصال زیرکونیم و ترکیبات آن است. زیرکن به دلیل پیوند قوی مولکول‌های زیرکنیا و سیلیکا، یکی از ترکیبات شیمیایی بسیار پایدار به شمار می‌آید و بنابراین در تمامی روش‌های استخراج این فلز، اولین مرحله گسستن پیوند مذکور می‌باشد [۱]. فرایند ذوب قلیایی یکی از متداول‌ترین روش‌ها جهت فرآوری این کانی دیرگداز است و در بسیاری از کشورهای جهان نظیر چین، هند و آفریقای جنوبی جهت تولید زیرکونیم در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲-۵]. فرایند ذوب قلیایی دارای سه مرحله اصلی ذوب زیرکن با قلیا (مرحله ذوب)، آبشویی و فروشویی اسیدی است [۶]. اگرچه پژوهش‌گران مختلفی فرایند ذوب قلیایی زیرکن را مورد مطالعه و بررسی قرار داده‌اند، با این حال اطلاعات موجود درباره مرحله فروشویی اسیدی که یکی از مهم‌ترین مراحل جهت حذف ناخالصی‌ها و تولید زیرکونیم با خلوص بالا است، بسیار محدود می‌باشد. البراوی و همکارانش مرحله فروشویی اسیدی محصول فرایند ذوب قلیایی را با استفاده از هیدروکلریدریک اسید ۵ مولار در دمای 90°C با نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۵ و برای مدت زمان ۱ ساعت به انجام رساندند [۷]. سانگ و همکارانش نیز فروشویی اسیدی با استفاده از هیدروکلریدریک اسید ۵٫۵ مولار در دمای 90°C را گزارش کرده‌اند [۲]. بیسواس و همکارانش شرایط بهینه برای فروشویی اسیدی محصول واکنش ذوب قلیایی را استفاده از هیدروکلریدریک اسید ۴ مولار تحت شرایط رفلکس در دمای 90°C برای مدت زمان ۵ دقیقه گزارش کرده‌اند [۸]. داسیلوا و همکارانش نیز استفاده از سولفوریک اسید ۳ مولار با نسبت جامد به مایع ۱ به ۱۰۰ در دمای 25°C را به عنوان شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی گزارش کرده‌اند [۹].

1. Signal to Noise

R می‌باشد، نرمالیزه کردن متغیرها توسط رابطه ۴ (مقدار بزرگ‌تر معرف حالت مطلوب) انجام می‌گیرد.

$$x_{ij} = \frac{y_{ij} - \text{Min} \{y_{ij}\}}{\text{Max} \{y_{ij}\} - \text{Min} \{y_{ij}\}} \quad (4)$$

که در آن y_{ij} مقدار S/N مربوط به پارامتر i و پاسخ j و x_{ij} مقدار بهنجار شده آن می‌باشند.

پس از ایجاد روابط خاکستری، تمامی ارزش‌های عملکردی در مقیاس [۰ و ۱] قرار می‌گیرند. سپس ضرایب رابطه خاکستری^۳ با استفاده از رابطه ۵ محاسبه می‌شوند. این ضرایب جهت تعیین نزدیکی x_{ij} به x_{oj} مورد استفاده قرار می‌گیرند. در واقع هرچه ضریب رابطه‌ای خاکستری بزرگ‌تر باشد، x_{ij} به x_{oj} نزدیک‌تر است.

$$\gamma(x_{oj}, x_{ij}) = \frac{\Delta \text{Min} + \zeta \Delta \text{Max}}{\Delta_j + \zeta \Delta \text{Max}} \quad i = 1, 2, \dots, m \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

در این رابطه $\zeta \in [0, 1]$ ضریب تشخیص است که در این جا ۰/۵ در نظر گرفته می‌شود. هم‌چنین داریم:

$$\Delta_{ij} = x_{oj} - x_{ij}$$

$$\Delta \text{Min} = \text{Min} \{ \Delta_{ij}, i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \}$$

$$\Delta \text{Max} = \text{Max} \{ \Delta_{ij}, i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \}$$

پس از محاسبه ضرایب رابطه خاکستری، درجه رابطه خاکستری^۴ را می‌توان با استفاده از رابطه ۶ محاسبه نمود:

$$\Gamma(x_o, x_i) = \sum_{j=1}^n w_j \gamma(x_{oj}, x_{ij}) \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (6)$$

پاسخی که بیش‌ترین شباهت را با متغیر هدف داشته باشد، دارای بالاترین درجه رابطه‌ای خاکستری بوده و از این‌رو این گزینه، بهترین انتخاب است. در واقع روش تحلیل رابطه‌ای خاکستری می‌تواند با استفاده از معیار درجه رابطه خاکستری،

R می‌باشد، جهت تعیین نسبت S/N برای میزان بازیابی زیرکونیم از معادله‌ی هر چه بزرگ‌تر بهتر (رابطه ۲) و برای تعیین مقدار R ، از معادله‌ی هر چه کوچک‌تر بهتر (رابطه ۱) استفاده شد. در روش تاگوچی، سطوحی از پارامترها که دارای بیش‌ترین مقادیر S/N هستند (بدون توجه به نوع تابع زیان) به عنوان سطوح بهینه معرفی می‌گردند.

پس از تعیین شرایط بهینه آزمایش، آزمون تأییدی با استفاده از ترکیب حالت بهینه انجام شده و با نتایج به دست آمده از پیش‌بینی روش تاگوچی مورد مقایسه قرار می‌گیرد. هدف از انجام آزمایش تأییدی، اعتبار بخشیدن به نتایج و بحث‌های انجام شده در قسمت تجزیه و تحلیل می‌باشد. در روش طراحی آزمایش تاگوچی، بهینه‌سازی تنها برای یک پاسخ انجام می‌گیرد، در صورتی که هدف این پژوهش، بهینه‌سازی دو پاسخ درصد بازیابی زیرکونیم و مقدار R به صورت هم‌زمان می‌باشد. به همین دلیل، تحلیل رابطه‌ای خاکستری که به طور مؤثری در حل مسایل بهینه‌سازی چند متغیره کاربرد دارد، مورد استفاده قرار گرفت [۱۱-۱۳].

۲.۱ تحلیل رابطه‌ای خاکستری^۱

تئوری خاکستری برای نخستین بار توسط دنگ مطرح شد. این تئوری برای حل مسایل مبهم و مسایلی که داده‌های گسسته و اطلاعات ناقص دارند، به کار می‌رود. این تئوری در زمینه‌های بسیار نظیر حل مسایل تصمیم‌گیری چند معیاره، با نام تحلیل رابطه‌ای خاکستری به کار گرفته شده است. تحلیل رابطه‌ای خاکستری جزیی از تئوری خاکستری است و برای حل مسایلی به کار می‌رود که از روابط پیچیده‌ای بین عوامل و متغیرهایشان برخوردار هستند [۱۴-۱۶]. در تحلیل رابطه‌ای خاکستری، در حالتی که واحدهای اندازه‌گیری متغیرهای مختلف با یکدیگر متفاوت است یا دامنه تغییرات برخی از متغیرها بسیار گسترده است، امکان نادیده گرفتن تأثیر برخی از متغیرها وجود دارد. علاوه بر این، اگر هدف یا جهت این متغیرها تفاوت داشته باشند، نتایج نادرستی در تحلیل‌ها به وجود می‌آید [۱۷]. بنابراین باید ارزش‌های عملکردی هر متغیر نرمالیزه شود تا امکان مقایسه بین آن‌ها فراهم شود. نرمالیزه کردن متغیرها در تحلیل رابطه‌ای خاکستری، تولید روابط خاکستری^۲ نامیده می‌شود [۱۶]. از آن‌جا که هدف این پژوهش پیشینه کردن مقادیر S/N مربوط به دو پاسخ درصد بازیابی زیرکونیم و مقدار

3. Grey Relational Coefficient
4. Grey Relational Grade

1. Grey Relational Analysis (GRA)
2. Grey Relational Generating

۱.۲ مواد شیمیایی

کنسانتره‌ی زیرکن مورد استفاده در آزمایش‌ها با اندازه متوسط ۴۴ میکرون بوده و نتیجه آنالیز XRF آن در جدول ۱ ارایه شده است. سدیم‌هیدروکسید، سولفوریک‌اسید، کلریدریک‌اسید و نیتریک‌اسید همگی با خلوص تجزیه‌ای و محصول شرکت مرک بودند.

۲.۲ تجهیزات آزمایش

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش شامل کروزه نیکلی با ظرفیت ۲۵۰ mL، استوانه مدرج، بشر، دستگاه سانتیفریوژ، سیستم رفلکس و کوره الکتریکی با قابلیت گرمادهی تا دمای ۲۰۰۰ °C می‌باشد. نمای از سیستم رفلکس به کار گرفته شده در آزمایش‌های اسیدشویی در شکل ۲ نشان داده شده است. غلظت عناصر موجود در محلول فروشویی اسیدی نیز توسط طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES, VARIAN, LIBERTY150AX TURBO, Australia) تعیین گردید.

جدول ۱. نتایج آنالیز XRF نمونه زیرکن

HfO _۲	TiO _۲	Al _۲ O _۳	SiO _۲	ZrO _۲	ترکیب
۰٫۷۱	۰٫۱۰	۴٫۳۳	۴۰٫۵۹	۵۰٫۶۶	درصد وزنی



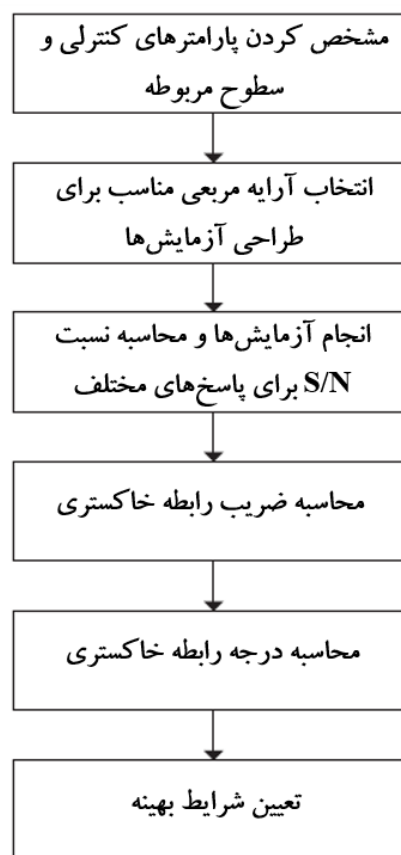
شکل ۲. سیستم رفلکس برای فروشویی اسیدی.

یک راه‌حل جامع به نمایندگی از عملکرد کامل تمام پاسخ‌های سیستم به صورت هم‌زمان ارایه کند.

این روش برای حل مسایل بهینه‌سازی چند متغیره، ابتدا مسئله را برای بهینه‌سازی‌های یک متغیره حل می‌کند. در نهایت با وزن‌دهی پاسخ‌های به دست آمده، راه‌حل نهایی را برای بهینه‌سازی هم‌زمان تمام پاسخ‌ها ارایه می‌دهد. در این رابطه Wz ، وزن شاخص Z است که مقدار آن معمولاً به قضاوت تصمیم‌گیرنده یا به ساختار مسئله پیشنهادی بستگی دارد [۱۷]. در این پژوهش، وزن هر دو پاسخ درصد بازیابی زیرکونیم و مقدار R در ارزیابی نهایی و تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی یکسان در نظر گرفته خواهد شد.

۲. روش تحقیق

در این پژوهش با به کارگیری تحلیل رابطه‌ای خاکستری در روش طراحی آزمایش تاگوچی، روش بهینه‌سازی چند معیاره خاکستری-تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی در فرایند ذوب قلیایی زیرکن ارایه شده است. روند انجام کار توسط روش خاکستری-تاگوچی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. فلوچارت روش خاکستری-تاگوچی.

$$\text{Recovery \%} = \left[\frac{C_2 V_2}{W_1 C_1} \right] \times 100 \quad (9)$$

که در آن W_1 وزن زیرکن، C_1 درصد زیرکونیم در زیرکن، V_2 حجم محلول فروشویی و C_2 غلظت زیرکونیم در محلول فروشویی است.

۳. نتایج

مقادیر متوسط مربوط به غلظت زیرکونیم و سیلیس در محلول فروشویی اسیدی، درصد بازیابی زیرکونیم و مقدار R مربوط به ۹ آزمایش طراحی شده در جدول ۴ ارائه شده است. هم‌چنین مقادیر متوسط درصد بازیابی زیرکونیم و مقدار R برای سطوح مختلف هر پارامتر و میزان تأثیر هر یک از پارامترهای کنترلی بر این دو پاسخ به ترتیب در جدول‌های ۵ و ۶ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۵، پارامترهای مؤثر بر میزان بازیابی زیرکونیم به ترتیب شامل نسبت مایع به جامد، دمای فرایند اسیدشویی، غلظت اسید و نوع اسید می‌باشند. اطلاعات جدول ۶ نیز نشان می‌دهد که پارامترهای نوع اسید، غلظت اسید، نسبت مایع به جامد و دمای فرایند به ترتیب بیش‌ترین تأثیر بر حذف ناخالصی سیلیس در فرایند فروشویی اسیدی دارند.

جدول ۲. پارامترهای کنترلی و سطوح مورد مطالعه

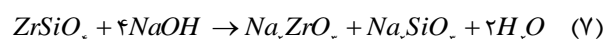
نماد	پارامتر	سطح		
		۱	۲	۳
A	نوع اسید	H_2SO_4	HCl	HNO_3
B	غلظت اسید (M)	۲	۴	۶
C	دمای فرایند ($^{\circ}C$)	۲۵	۶۰	۹۰
D	نسبت جرمی مایع به جامد (L/S)	۱۵	۲۰	۲۵

جدول ۳. آزمایش‌های طراحی شده با روش تاگوچی

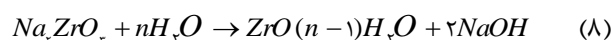
شماره طرح	علامت اختصاری	پارامترهای کنترلی		
		نوع اسید	غلظت اسید (M)	دمای فرایند ($^{\circ}C$)
۱	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁	H_2SO_4	۲	۲۵
۲	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	H_2SO_4	۴	۶۰
۳	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃	H_2SO_4	۶	۹۰
۴	A ₂ B ₁ C ₂ D ₃	HCl	۲	۶۰
۵	A ₂ B ₂ C ₃ D ₁	HCl	۴	۹۰
۶	A ₂ B ₃ C ₁ D ₂	HCl	۶	۲۵
۷	A ₃ B ₁ C ₃ D ₂	HNO_3	۲	۹۰
۸	A ₃ B ₂ C ₁ D ₃	HNO_3	۴	۲۵
۹	A ₃ B ₃ C ₂ D ₁	HNO_3	۶	۶۰

۳.۲ روش آزمایش

ابتدا ۵ گرم زیرکن با ۶.۵ گرم هیدروکسید سدیم (با نسبت مولی ۱ به ۶) مخلوط شده و به داخل کروزه نیکلی انتقال داده شد. سپس کروزه نیکلی داخل کوره الکتریکی قرار گرفته و تا دمای $600^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد تا واکنش ۷ به طور کامل بین زیرکن و هیدروکسید سدیم انجام شود:



در پایان مرحله گرمادهی ترکیب نهایی به دست آمده حالت پودر شده داشت که آب آن از دست رفته بود. در مرحله بعد این ترکیب را با ۳۰۰ mL آب مقطر مخلوط کرده و عملیات آبشویی در دمای محیط و برای مدت زمان ۱ ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی انجام شد. در این مرحله سدیم‌سیلیکات تشکیل شده در آب حل شد و در نتیجه سیلیس از ترکیب جدا شد و در نهایت جامد باقی‌مانده سدیم‌زیرکنات بر اساس واکنش ۸ با آب واکنش داده و در پایان مرحله آبشویی در داخل محلول ته‌نشین شد.



جامد نامحلول به دست آمده از مرحله آبشویی به طور عمده شامل سدیم‌زیرکونات، زیرکونیم‌اکسید هیدراته، سدیم‌سیلیکات باقی‌مانده، سیلیسیک اسید، زیرکن واکنش نداده و سایر ناخالصی‌ها می‌باشد [۱۸]؛ به همین دلیل جهت پرعیارسازی بیش‌تر ترکیبات زیرکونیم و جدایش سیلیس و سایر ناخالصی‌ها، آن را توسط اسید فروشویی می‌کنند. در این پژوهش به منظور یافتن شرایط بهینه‌ی مرحله فروشویی اسیدی، از طرح تاگوچی L_9 برای بررسی چهار پارامتر نوع اسید (A)، غلظت اسید (B)، دمای فرایند (C) و نسبت جرمی مایع به جامد (D) هر کدام در سه سطح استفاده شد. پارامترهای مورد بررسی به همراه سطوح مربوطه در جدول ۲ نشان داده شده است. آزمایش‌های فروشویی اسیدی بر اساس طراحی آزمایش ارائه شده در جدول ۳ و با دو بار تکرار انجام گرفت. تمامی آزمایش‌ها بر روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی و در دماهای مختلف تحت شرایط رفلکس و برای مدت زمان ۱ ساعت انجام شد. دور هم‌زن در تمامی آزمایش‌ها ثابت و برابر با ۲۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. پس از انجام مرحله فروشویی اسیدی، غلظت عناصر مختلف موجود در محلول با استفاده از دستگاه ICP-AES اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز، میزان بازیابی زیرکونیم از رابطه ۹ محاسبه شد:

جدول ۴. نتایج متوسط مربوط به بازیابی زیرکونیم و نسبت سیلیس به زیرکونیم (R)

شماره طرح	علامت اختصاری	غلظت زیرکونیم (میلی گرم بر لیتر)	غلظت سیلیس (میلی گرم بر لیتر)	بازیابی زیرکونیم (%)	نسبت $R=Si/Zr$
۱	A1B1C1D1	۲۲۷۲۴٫۰	۱۲۳۷٫۷	۹۰٫۸۸	۰٫۰۵۴۵
۲	A1B2C2D2	۱۷۳۹۰٫۰	۳۰٫۹	۹۲٫۷۳	۰٫۰۰۱۸
۳	A1B3C3D3	۱۳۰۸۵٫۰	۲۲٫۹	۸۷٫۲۲	۰٫۰۰۱۷
۴	A2B1C2D3	۱۳۸۵۰٫۰	۱۵۵۶٫۲	۹۲٫۳۲	۰٫۱۱۲۴
۵	A2B2C3D1	۲۰۶۶۰٫۰	۱۴۲٫۵	۸۲٫۶۳	۰٫۰۰۶۹
۶	A2B3C1D2	۱۶۸۱۵٫۰	۱۳۴٫۴	۸۹٫۶۷	۰٫۰۰۸۰
۷	A3B1C3D2	۱۷۳۵۰٫۰	۱۹۲۷٫۸	۹۲٫۵۲	۰٫۱۱۱۱
۸	A3B2C1D3	۱۳۹۵۰٫۰	۱۶۸۸٫۹	۹۳٫۰۰	۰٫۱۲۱۱
۹	A3B3C2D1	۲۲۰۵۰٫۰	۲۴۹۴٫۳	۸۸٫۱۹	۰٫۱۱۳۱

همین دلیل مقادیر S/N هر سطح برای میزان بازیابی زیرکونیم و مقدار R به صورت جداگانه محاسبه شده و به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده است. بررسی این شکل‌ها نشان می‌دهد که اگرچه استفاده از نیتریک اسید باعث دستیابی به بیش‌ترین مقدار بازیابی زیرکونیم می‌شود، فروشویی با نیتریک‌اسید و کلریدریک‌اسید به دلیل انحلال مقادیر زیاد سیلیس موفقیت‌آمیز نبوده و وجود سیلیس هیدراته باعث می‌شود که کل محلول به حالت ژله‌ای درآمد و بسیار غلیظ شود؛ در حالی که استفاده از سولفوریک‌اسید باعث کاهش انحلال سیلیس در فرایند فروشویی اسیدی و دستیابی به کم‌ترین مقدار R خواهد شد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش دما و غلظت اسید مصرفی در فرایند فروشویی اسیدی باعث کاهش مقدار R شده ولی مقدار جامد باقی‌مانده پس از مرحله اسیدشویی افزایش پیدا کرده است. این مسئله بازیابی زیرکونیم را با کاهش زیادی مواجه می‌کند. این جامد باقی‌مانده به دلیل شکل‌گیری سیلیس هیدراته در حین فرایند اسیدشویی به صورت ژله‌ای بوده و باعث اختلال در فیلتر کردن محلول اسیدی می‌شود. البته می‌توان با استفاده از غلظت‌های کم اسید و دمای پایین در طول فرایند اسیدشویی از تشکیل ژل سیلیس اجتناب نمود ولی با این کار خلوص محلول زیرکونیم تولیدی نیز کاهش می‌یابد. مشاهدات تجربی و آنالیز شیمیایی محلول به‌دست آمده پس از فرایند اسیدشویی نشان می‌دهد که تشکیل ژل سیلیس در مرحله اسیدشویی باعث افزایش خلوص محلول زیرکونیم نهایی می‌شود ولی بازیابی زیرکونیم را با کاهش مواجه می‌کند. از این‌رو باید غلظت اسید و دمای فرایند به نحوی انتخاب شود که پارامترهای بازیابی و خلوص هم‌زمان با هم بهینه شوند.

جدول ۵. مقادیر متوسط درصد بازیابی زیرکونیم برای سطوح مختلف پارامترهای کنترلی

سطح	پارامتر	نوع اسید			نسبت (L/S)
		غلظت اسید	دمای فرایند	نسبت (L/S)	
۱	۹۰٫۲۸	۹۱٫۹۱	۹۱٫۱۸	۸۷٫۲۳	
۲	۸۸٫۲۱	۸۹٫۴۵	۹۱٫۰۸	۹۱٫۶۴	
۳	۹۱٫۲۴	۸۸٫۳۶	۸۷٫۴۶	۹۰٫۸۵	
دامنه تغییرات	۳٫۰۳	۳٫۵۵	۳٫۷۳	۴٫۴۱	
میزان تأثیر (%)	۲۰٫۵۸	۲۴٫۱۲	۲۵٫۳۴	۲۹٫۹۶	

جدول ۶. مقادیر متوسط نسبت سیلیس به زیرکونیم (R) برای سطوح مختلف پارامترهای کنترلی

سطح	پارامتر	نوع اسید			نسبت (L/S)
		غلظت اسید	دمای فرایند	نسبت (L/S)	
۱	۰٫۱۹۳۳	۰٫۰۹۲۶۷	۰٫۰۶۱۲۰	۰٫۰۵۸۱۷	
۲	۰٫۰۴۲۴۳	۰٫۰۴۳۲۷	۰٫۰۷۵۷۷	۰٫۰۴۰۳۰	
۳	۰٫۱۱۵۱۰	۰٫۰۴۰۹۳	۰٫۰۳۹۹۰	۰٫۰۷۸۴۰	
دامنه تغییرات	۰٫۰۹۵۷۷	۰٫۰۵۱۷۳	۰٫۰۳۵۸۷	۰٫۰۳۸۱۰	
میزان تأثیر (%)	۴۳٫۲۴	۲۳٫۳۶	۱۶٫۲۰	۱۷٫۲۰	

۱.۳ محاسبه نسبت S/N و تحلیل نتایج

به منظور تحلیل بهتر نتایج و تعیین سطوح بهینه برای هر پارامتر، مقادیر S/N مربوط به هر پاسخ محاسبه و در جدول ۷ ارائه شده است. در روش تاگوچی، طرحی که دارای بیش‌ترین مقدار S/N باشد به عنوان طرح بهینه معرفی می‌شود. در جدول ۷ طرح بهینه برای پاسخ‌های مختلف به صورت برجسته نمایش داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، طرح بهینه مربوط به پاسخ‌های مختلف از یک‌دیگر متمایز بوده و نمی‌توان بر اساس آن‌ها طرح بهینه نهایی را تعیین نمود. به

بهترین نسبت مایع به جامد در چرخه فروشویی، معمولاً همان کمترین مقدار است، تا جایی که اجازه سیالیت کافی در مخلوط برای اجتناب از تماس ضعیف بین مایع و جامد داده شود. ویسکوزیته بیش از حد با هم زدن ضعیف باعث می شود که سرعت فروشویی به جای این که با سرعت واکنش های شیمیایی صورت گیرد، با سرعت نفوذ کنترل شود که در این صورت سرعت فروشویی آهسته خواهد بود [۱۹]. نتایج به دست آمده نشان می دهد که افزایش نسبت مایع به جامد در فرایند اسیدشویی منجر به افزایش انحلال زیرکونیم شده به صورتی که تا $L/S=20$ میزان بازیابی زیرکونیم زیاد شده و پس از آن کاهش می یابد. مقدار R نیز با افزایش نسبت مایع به جامد تا $L/S=20$ کاهش یافته و پس از آن زیاد می شود. همان طور که مشخص است، تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان بازیابی زیرکونیم و مقدار R با یکدیگر متفاوت بوده و گاهی متضاد می باشند؛ این امر انتخاب حالت بهینه برای تأمین تمامی پاسخ ها به صورت هم زمان را دچار مشکل می کند. به همین دلیل، در این پژوهش تحلیل رابطه ای خاکستری جهت تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی به کار گرفته شد.

۲.۳ محاسبه ضریب رابطه خاکستری

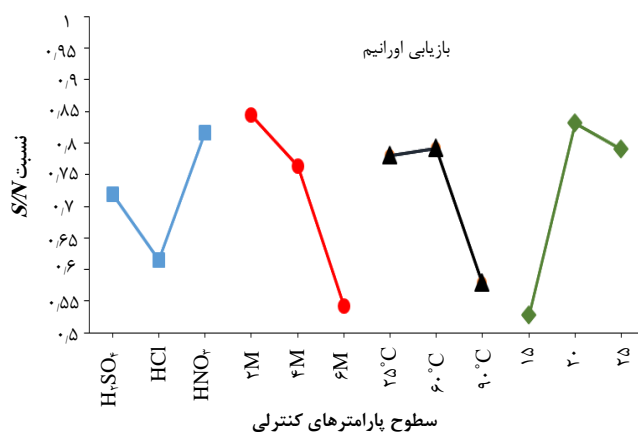
پس از محاسبه نسبت S/N ، مقادیر مربوط به هر پاسخ با استفاده از رابطه ۴ نرمالیزه شده و سپس ضرایب رابطه ای خاکستری توسط رابطه ۵ محاسبه شد. مقادیر متوسط ضرایب رابطه خاکستری هر طرح برای پاسخ های مختلف در جدول ۸ ارائه شده است.

جدول ۸. مقادیر متوسط ضریب رابطه خاکستری

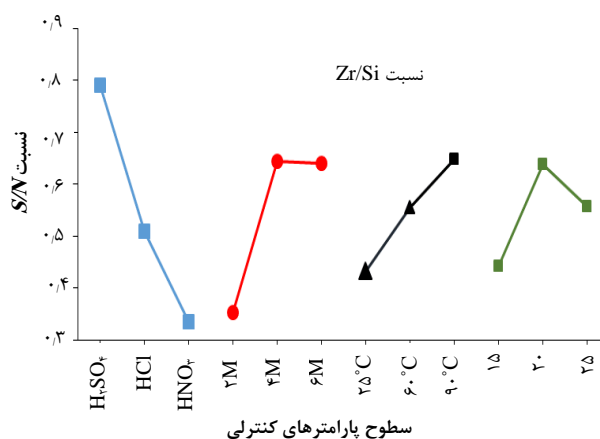
شماره طرح	علامت اختصاری	بازیابی زیرکونیم	نسبت $R = Si/Zr$
۱	A1B1C1D1	۰.۷۲	۰.۳۸
۲	A1B2C2D2	۰.۹۶	۰.۹۹
۳	A1B3C3D3	۰.۴۸	۱.۰۰
۴	A2B1C2D3	۰.۸۹	۰.۳۴
۵	A2B2C3D1	۰.۳۳	۰.۶۱
۶	A2B3C1D2	۰.۶۲	۰.۵۸
۷	A3B1C3D2	۰.۹۲	۰.۳۴
۸	A3B2C1D3	۱.۰۰	۰.۳۳
۹	A3B3C2D1	۰.۵۳	۰.۳۴

جدول ۷. مقادیر S/N متوسط

شماره طرح	علامت اختصاری	بازیابی زیرکونیم	نسبت $R = Si/Zr$
۱	A1B1C1D1	۳۹.۱۷	۲۵.۲۸
۲	A1B2C2D2	۳۹.۳۴	۵۴.۹۹
۳	A1B3C3D3	۳۸.۸۱	۵۵.۱۲
۴	A2B1C2D3	۳۹.۳۱	۱۸.۹۹
۵	A2B2C3D1	۳۸.۳۴	۴۳.۲۳
۶	A2B3C1D2	۳۹.۰۵	۴۱.۹۴
۷	A3B1C3D2	۳۹.۳۲	۱۹.۰۸
۸	A3B2C1D3	۳۹.۳۷	۱۸.۳۴
۹	A3B3C2D1	۳۸.۹۱	۱۸.۹۳



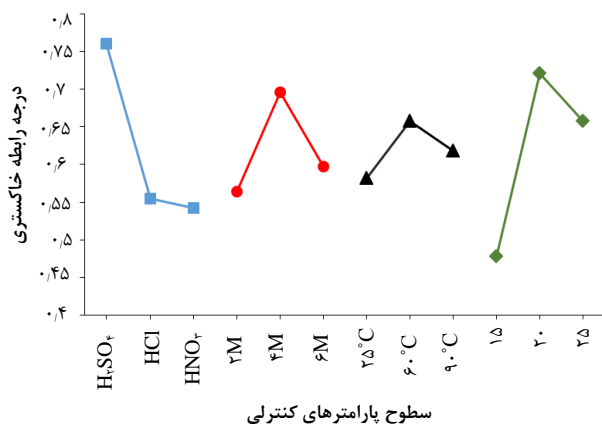
شکل ۳. مقادیر متوسط S/N سطوح مختلف برای پاسخ میزان بازیابی زیرکونیم.



شکل ۴. مقادیر متوسط S/N سطوح مختلف برای پاسخ نسبت $R = Si/Zr$.

جدول ۹. درجه رابطه خاکستری

شماره طرح	علامت اختصاری	درجه رابطه خاکستری
۱	A1B1C1D1	۰.۵۵۰
۲	A1B2C2D2	۰.۹۷۵
۳	A1B3C3D3	۰.۷۴۰
۴	A2B1C2D3	۰.۶۱۵
۵	A2B2C3D1	۰.۴۷۰
۶	A2B3C1D2	۰.۶۰۰
۷	A3B1C3D2	۰.۶۳۰
۸	A3B2C1D3	۰.۶۶۵
۹	A3B3C2D1	۰.۴۳۵



شکل ۵. مقادیر درجه رابطه خاکستری مربوط به سطوح مختلف پارامترهای کنترلی.

جدول ۱۰. مقایسه محصول روش ذوب قلیایی و روش کربوکلیناسیون

نوع روش	غلظت زیرکونیم (میلی گرم بر لیتر)	غلظت سیلیس (میلی گرم بر لیتر)	نسبت $R=Si/Zr$
ذوب	۱۷۳۹۰/۰	۳۰/۹	۰/۰۰۱۸
کربوکلیز	۲۹۰۰۰/۰	۱۹۰/۰	۰/۰۰۶۵

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش روش بهینه سازی خاکستری-تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی در فرایند ذوب قلیایی زیرکن به کار گرفته شد. در این روش پارامترهای نوع اسید، غلظت اسید، دمای فرایند و نسبت جرمی مایع به جامد به عنوان پارامترهای کنترلی برای بررسی میزان بازیابی زیرکونیم و نسبت سیلیس به زیرکونیم ($R=Si/Zr$) انتخاب شد. نتایج به دست آمده نشان داد که می توان وزن پاسخ های

۳.۲ محاسبه درجه رابطه خاکستری و تعیین شرایط بهینه

درجه رابطه خاکستری برای هر طرح آزمایش با استفاده از رابطه ۶ و با در نظر گرفتن وزن یکسان برای هر دو پاسخ میزان بازیابی زیرکونیم و مقدار R محاسبه شده و در جدول ۹ ارایه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، آزمایش شماره ۲ با درجه رابطه خاکستری ۰/۹۷۵، دارای بهترین نتایج در میان ۹ آزمایش طراحی شده می باشد. به منظور بررسی پارامترهای کنترلی در تمامی سطوح مربوطه ($3^4=81$ حالت ممکن)، مقادیر درجه رابطه خاکستری مربوط به سطوح مختلف هر پارامتر محاسبه و در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج این شکل، شرایط بهینه جهت حذف سیلیس در فرایند ذوب قلیایی زیرکن و دستیابی به بیشترین درصد بازیابی زیرکونیم، فروشویی با سولفوریک اسید ۴ مولار با نسبت مایع به جامد ۲۰ در دمای $60^\circ C$ می باشد. در این شرایط بهینه میزان بازیابی زیرکونیم ۹۲/۷۳٪ و مقدار R برابر با ۰/۰۰۱۸ به دست آمد. از آن جا که شرایط بهینه انتخاب شده ($A1B2C2D2$) همان آزمایش شماره ۲ در میان ۹ طرح آزمایش انجام گرفته می باشد، لذا نیازی به انجام آزمایش تأییدی وجود ندارد.

جهت مقایسه روش ذوب قلیایی با روش کربوکلیناسیون که در کارخانه ZPP اصفهان جهت استحصال زیرکونیم از کانی زیرکن به کار گرفته می شود، یک نمونه زیرکونیم کلراید از واحد ZPP اصفهان تهیه و غلظت زیرکونیم و سیلیس موجود در آن با استفاده از دستگاه ICP-AES اندازه گیری شد. در جدول ۱۰ نتایج مربوط به آنالیز ICP محلول زیرکونیم کلراید و محصول به دست آمده از اسیدشویی در شرایط بهینه ارایه شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که میزان سیلیس موجود در محصول به دست آمده از روش ذوب قلیایی بسیار کم تر از محصول روش کربوکلیناسیون بوده و در نتیجه استفاده از آن در فرایند استخراج حلالی جهت جداسازی هافنیم، مشکلات کمتری از نظر تولید ژل سیلیس و گرفتگی دستگاه های استخراج ایجاد می کند.

12. S. Datta, S.S. Mahapatra, *Use of Desirability Function and Principal Component Analysis in Grey-Taguchi Approach to Solve Correlated Multi-Response Optimization in Submerged Arc Welding*, *Journal of Advanced Manufacturing Systems*, **9**, 117-128 (2010).
13. C. Lin, *Use of the Taguchi Method and Grey Relational Analysis to Optimize Turning Operations with Multiple Performance Characteristics*, *Materials and manufacturing processes*, **19**, 209-220 (2004).
14. J.L Deng, *Introduction to Grey System Theory*, *The Journal of grey system*, **1**, 1-24 (1989).
15. Y. Kuo, T. Yang, G.W Huang, *The Use of Grey Relational Analysis in Solving Multiple Attribute Decision-Making Problems*, *Computers & Industrial Engineering*, **55**, 80-93 (2008).
16. J.L Deng, *Control Problems of Grey Systems*, *Systems & Control Letters*, **1**, 288-294 (1982).
17. J.T Huang, Y.S Liao, *Optimization of Machining Parameters of Wire-Edm Based on Grey Relational and Statistical Analyses*, *International Journal of Production Research*, **41**, 1707-1720 (2003).
18. R. Liu, et al, *Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production*, *Ceramics International*, **40**(1), 1431-1438 (2014).
19. J.C. Clayton, Ch.J. Sindlinger, *Method of Recovering Zirconium Values from Zircon*, *United States patent US*, **2**, 962, 347 (1960).

درصد بازیابی زیرکونیم و مقدار R را در ارزیابی نهایی و تعیین شرایط بهینه مرحله فروشویی اسیدی یکسان در نظر گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، استفاده از روش بهینه‌سازی خاکستری-تاگوچی باعث کاهش چشمگیر زمان و هزینه انجام آزمایش‌ها شده و شرایط بهینه فروشویی اسیدی، سولفوریک‌اسید ۴ مولار، نسبت مایع به جامد ۲۰ و دمای 60°C به دست آمد. در این شرایط بهینه درصد بازیابی زیرکونیم ۹۲٫۷۳٪ و مقدار R برابر با ۰٫۰۱۸ بود. هم‌چنین بررسی‌ها نشان داد که محصول به دست آمده از فرایند ذوب قلیایی دارای خلوص بیشتری نسبت به محصول به دست آمده از روش کربوکلریناسیون در واحد ZPP اصفهان می‌باشد.

مراجع

1. G.L. Miller, *Zirconium*, *Industrial Chemistry*, **26** (1950).
2. J. Song, et al, *A two-step zircon decomposition method to produce zirconium oxychloride: alkali fusion and water leaching*, *Rare Metals*, 1-7 (2015).
3. S. Naher, A.S.M.A. Haseeb, *A technical note on the production of zirconia and zircon brick from locally available zircon in Bangladesh*, *Journal of materials processing technology*, **172**(3), 388-393 (2006).
4. R.K. Biswas, et al, *A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Part I: Baking, and fusion with NaOH*, *Hydrometallurgy*, **103**(1), 124-129 (2010).
5. S. Lubbe, R. Munsami, D. Fourie, *Beneficiation of zircon sand in South Africa*, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, **112**, 583-588 (2012).
6. A.M. Abdelkader, A. Daher, E. El-Kashef, *Novel Decomposition Method for Zircon*, *Journal of Alloys and Compounds*, **460**, 577-80 (2008).
7. K.A. El Barawy, S.Z. El Tawil, A.A. Francis, *Alkali fusion of zircon sand*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **109**(1), 49-56 (2000) 49-56.
8. R.K. Biswas, M.A. Habib, M.R. Islam, *A novel method for processing of Bangladeshi zircon: Part II: Leaching of zircon-caustic fused mass by hydrochloric acid*, *Hydrometallurgy*, **103**(1), 130-135 (2010).
9. R.J.F. da Silva, A.J.B. Dutra, J.C. Afonso, *Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate*, *Hydrometallurgy*, **117**, 93-100 (2012).
10. R. Ranjit, *A Primer on the Taguchi Method*, *Van Nostrand Reinhold*, (1990).
11. Y.M. Chiang, H. Hsieh, *The Use of the Taguchi Method with Grey Relational Analysis to Optimize the Thin-Film Sputtering Process with Multiple Quality Characteristic in Color Filter Manufacturing*, *Computers & Industrial Engineering*, **56**, 648-61 (2009).