

مقایسه نتایج دو روش مدل سازی سطح پاسخ و شبکه عصبی مصنوعی با نتایج تجربی پارامترهای موثر در الکترووینینگ کبالت

مهدی اسدالله زاده*، رضوان ترکمان

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده: در این مطالعه، فرآیند الکترووینینگ در تولید کبالت فلزی در غلظت‌های پایین در محیط کلریدی با دو روش مدل سازی سطح پاسخ و شبکه عصبی مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. نخست، فرآیند استخراج حلالی برای بازیابی کبالت از دو خوراک متفاوت با استخراج کننده دی‌تیوفسفونیک اسید به فاز آلی و انتقال به فاز آبی با محلول HCl یک مولار انجام شد. سپس، فرآیند تولید فلز با استفاده از روش الکترووینینگ و با بررسی پارامترهای موثر مانند زمان، pH محلول، غلظت یون‌ها و شدت جریان انجام شد. شرایط عملیاتی نقطه بهینه به ترتیب برای pH محلول آبی، زمان، غلظت اولیه فلز کبالت، شدت جریان به ترتیب برابر با ۴، ۴۰ دقیقه، ۰/۰۰۸ مول بر لیتر و ۱ آمپر، بدست آمد. نتایج نشان داد که دمای ۱۵°C برای انجام فرآیند مطلوب تر است و افزایش شدت جریان، زمان و غلظت یون‌ها در محلول به بالا بردن جریان موثر کمک می‌کند. مقادیر اسیدیته محلول برای فرآیند الکترووینینگ بسیار مهم است و به شرایط سیستم وابسته است. نتایج آنالیزهای EDX و XRF نشان داد که در شرایط بهینه، کبالت فلزی با خلوص بالای ۹۹٫۸٪ بر روی سطح کاتد تجمع یافته است. نتایج حاصل از مدل سازی دو روش نشان داد که شبکه عصبی مصنوعی در توافقی بهتری با نتایج تجربی نسبت به روش سطح پاسخ است.

کلمات کلیدی: کبالت فلزی، فرآیند الکترووینینگ، درصد جریان موثر، شبکه عصبی، روش سطح پاسخ

KEYWORDS: Cobalt Metal, Electrowinning Process, Current Efficiency, Neural Network, Response Surface Methodology

مقدمه

تقریباً در همه جای زمین و به صورت پراکنده به همراه سایر فلزات که عمدتاً نیکل و مس (منابع اولیه) می‌باشند، وجود دارد و به عنوان محصول جانبی این فلزات تولید می‌گردد. گاهی نیز به صورت محصول جانبی از رسوبات و باطله‌های صنعتی سایر فرایندها بازیابی می‌شود [۶-۸]. باتری‌ها، منابع بسیار سودآورتری از معدن‌های زمینی و زیر زمینی کبالت هستند، با یافتن روشی برای استخراج تمام مواد فلزی موجود در باتری‌های قابل شارژ، یک معدن حاوی ۱۰۰ درصد کبالت و دیگر عناصر فلزی با ارزش فراهم می‌گردد و این می‌تواند

کبالت به دلیل استفاده در ساخت آلیاژهای مغناطیسی، آلیاژهای با مقاومت برشی و سایشی بالا و بسیاری از سوپر آلیاژها به عنوان یک فلز استراتژیک محسوب می‌شود [۱]. این فلز دارای ایزوتوپی با نیمه عمر ۵/۳ سال بوده و در هنگام تجزیه شدن، پرتو ۷ ساطع می‌کند [۲، ۳]. از کاربردهای کبالت می‌توان به استفاده در کاتالیست‌ها، خشک کننده‌ها، رنگدانه‌ها، باتری‌های قابل شارژ، نیمه‌هادی‌ها، سنسورهای الکتروشیمیایی و فرایند آبکاری اشاره کرد [۴، ۵]. کبالت حدود ۰/۰۲ درصد از عناصر پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. این فلز

+E-mail: masadollahzadeh@aeoi.org.ir

* عهده‌دار مکاتبات

جایگزین مناسبی به جای سنگ معدنی باشد که حاوی ۲ درصد کبالت است. از دیگر منابع ثانویه، باطله کارخانه‌های فرآوری سرب و روی است. چرا که سرب و روی که در این کارخانه‌ها استحصال می‌شوند، حاوی مقادیری از کبالت و نیکل هستند و بعد از عملیات فرآوری کبالت و نیکل به باطله تبدیل می‌شوند.

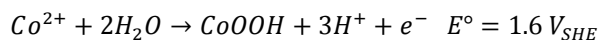
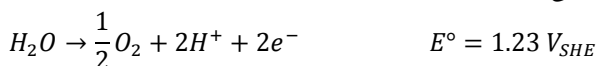
روش‌های گوناگونی در بحث استخراج و خالص‌سازی فلز کبالت از محلول حاصل از فروشویی مانند رسوب‌دهی، تبادل یونی، استخراج حلالی، روش‌های استخراج به کمک غشاء مانند غشاهای تثبیت شده بر روی پایه، غشاهای پلیمری، جاذب‌ها و جلبک‌های طبیعی به کار گرفته شده‌اند، که استفاده از روش‌های ذکر شده به نوع کانی، نوع محلول اسیدی و ناخالصی‌های موجود در آن وابسته می‌باشد. از میان روش‌های ذکر شده، روش رسوب‌دهی علیرغم کاربرد در موارد صنعتی برای استخراج کبالت چندان مناسب نمی‌باشد، به جهت آن‌که در صورت حضور آلومینیوم و یا فلزات مشابه در محلول، رسوب‌دهی هم‌زمان فلزات به همراه کبالت اتفاق می‌افتد. روش تبلور جزء به جزء نیز بسیار کند بوده و به تعداد زیادی از مراحل تبلور برای رسیدن به خلوص بالا مورد نیاز است. روش تبادل یونی هم به دلیل سادگی و درجه خلوص محصول حاصل از آن، به طور وسیعی در جداسازی عنصر کبالت استفاده می‌شود، اما این فرآیند کند بوده و به طور پیوسته نمی‌تواند مورد استفاده قرار گیرد و با هزینه‌های بسیاری در فرآیندهای پیوسته مواجه است. استخراج حلالی روشی مؤثر و کارآمد بوده که هم‌اکنون به‌طور گسترده برای استخراج و خالص‌سازی فلز کبالت استفاده می‌شود. در اکثر فرآیندهای استخراج حلالی، کبالت توسط آمین نوع سوم و یا استخراج‌کننده‌های اسیدی از نوع فسفریک یا فسفینیک اسیدها از محلول‌های کلریدی استخراج می‌شود. محلول آلی حاصله سپس توسط اسید هیدروکلریک بازیابی می‌شود و در ادامه تحت فرآیند الکترووینینگ^۱ قرار می‌گیرد [۹-۱۱].

فرآیند الکترووینینگ به منظور تولید کبالت با خلوص بالا از طریق جریان الکتریکی مستقیم درون محلول کلرید یا سولفات انجام می‌شود. مهمترین واکنش‌های انجام شده در روش الکترووینینگ عبارتند از:

واکنش‌های کاتدی:



واکنش‌های آندی:



از کاتدهای استیل در محلول‌های سولفات و از کاتدهای جنس تیتانیوم به طور معمول در محلول‌های کلریدی استفاده می‌شود. آلیاژ سرب با آنتیموان ۶٪ به عنوان آند در محلول‌های سولفات به کار می‌رود. در واحدهای فرآوری آفریقا از آلیاژ کبالت خنثی (کبالت ۸۲٪، سیلیس ۱۴٪، منگنز ۴٪) به عنوان آند استفاده می‌کنند. آلودگی سربی محصولات کبالت در اثر استفاده از آند آلیاژ سرب، اجتناب‌ناپذیر است، آندها با مقاومت الکتریکی بالاتر و شکنندگی کمتر، به دلیل گران بودن کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در محلول‌های کلریدی، از آندهای گرافیتی استفاده می‌شود که امروزه این آندها با آندهای DSA® جایگزین شده‌اند.

الکترووینینگ کبالت از محلول‌های کلریدی به دلیل هدایت الکترولیتی بالا، ویسکوزیته الکترولیتی کم، پتانسیل آندی و کاتدی کم، یکنواختی زیاد، تشکیل رسوب در دانسیته جریان بالا و فعالیت زیاد یون‌های کبالت در حساسیت کمتر ناشی از نوسانات الکترولیتی pH، در مقایسه با محلول‌های سولفات بهتر انجام می‌شود [۱۲-۱۴]. حلالیت بالاتر الکترولیت کلریدی، امکان‌پذیری فرآیند را در همه غلظت‌های محلول فراهم می‌کند. اگرچه، طراحی سل مناسب برای جلوگیری از خروج گازهای آزاد شده کلر در قسمت آند ضروری است. کاتدهای کبالتی منسجم و صاف از محلول الکترولیتی خالص کبالت بدون اضافه کردن ماده افزودنی تولید می‌شوند. در حالی که در فرآیند الکترووینینگ تولید فلز نیکل، فلزات دیگر مانند مس، روی نیز در تشکیل پودر به دلیل پلاریزاسیون کم محلول‌های کلریدی، شرکت می‌کنند [۱۵]. یکی از پارامترهای اثرگذار در فرآیند الکترووینینگ کبالت، غلظت کبالت موجود در محلول می‌باشد، نتایج مطالعات داس و سوپایه^۲ نشان داده است که با افزایش غلظت کبالت در محلول، بازده جریان افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر میزان توان مصرفی (برق مصرفی) کاهش می‌یابد، ولتاژ کمتر به سبب هدایت بالاتر در غلظت‌های بیشتر کبالت و با افزایش بازده جریان مورد نیاز است [۱۶]. دما از دیگر پارامترهای مهم در فرآیند الکترووینینگ کبالت است، بازده جریان و انرژی مورد نیاز به دمای فرآیند وابسته است. مطالعات و تحقیقات شارما^۳ و همکاران نشان داده است

(۱) Electrowinning

(۳) Sharma et al.

(۲) Das & Subbaiah

از مواد افزودنی مانند تری‌اتیل بنزیل آمونیوم کلراید، سولفات آمونیوم و ترکیبات آلی هم استفاده کرد تا عملکرد هر دو الکترود بهبود پیدا نماید. افزایش یون‌های کلر، یک روش عمومی است و در صورت لزوم، نباید از افزایش مواد افزودنی آلی که کیفیت ترسیب کاتدی را بهبود می‌بخشد، خودداری کرد [۲۵]. از آنجا که برخی از مواد آلی در ترسیب‌های الکترولیتی حضور پیدا کرده و باعث ناخالصی می‌شوند، بنابراین در مصرف مواد افزودنی هم باید دقت نمود.

با توجه به اینکه فرآیند الکترودپولینگ یک مرحله مهم در تولید و استخراج فلزات می‌باشد، بررسی و شناسایی پارامترهای مهم در این فرآیند بسیار مهم هستند. تاکنون در مقالات به اثرات تمامی پارامترها و برهم‌کنش بین آنها بر روی تولید کبالت فلزی به روش الکترودپولینگ پرداخته نشده است و مطالعاتی در مدل‌سازی این فرآیند به کمک شبکه عصبی مصنوعی انجام نشده است. و در این کار شرایط بهینه برای تولید کبالت فلزی مشخص و خلوص محصول تولیدی با آنالیزهای گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت.

شبکه عصبی مصنوعی

شبکه‌های عصبی مصنوعی با پردازش روی داده‌های تجربی، دانش و قانون نهفته در ورای داده‌ها را به ساختار شبکه انتقال می‌دهند، به همین دلیل به این سیستم‌ها هوشمند گفته می‌شود. چرا که براساس محاسبات روی داده‌های عددی یا مثال‌ها، قوانین کلی را فرا می‌گیرند. در ساختار این سیستم‌ها پارامترهایی وجود دارند که قابل تنظیم می‌باشند، تنظیم این پارامترها برای آنکه سیستم رفتار مطلوبی در برابر تحریکات و اطلاعات خارجی از خود نشان دهد را آموزش آن سیستم گویند، پس در واقع این سیستم‌ها قادرند یاد بگیرند و از راه یادگیری دانش لازم برای برخورد مناسب با یک پدیده را جمع‌آوری نمایند و از آن دانش به هنگام نیاز بهره ببرند [۲۷، ۲۸]. شبکه‌های عصبی مصنوعی از سه لایه ورودی، خروجی و پنهان تشکیل شده‌اند. این لایه‌ها با اتصالات و وزن‌های گوناگون با هم در ارتباط هستند. خروجی هر لایه به لایه بعدی انتقال می‌یابد و عملیات اصلی یک شبکه عصبی مشتمل بر جمع ورودی‌های وزن‌دار شده و اعمال تابع تحریک به این مجموعه برای تعیین خروجی شبکه می‌باشد [۲۹].

عموماً برای تمامی نرون‌های یک لایه تابع تحریک یکسان انتخاب می‌گردد، اگر چه چنین شرطی لزوماً برقرار نیست، در اکثر موارد یک تابع تحریک غیرخطی به کار گرفته می‌شود، با در نظر گرفتن

که دمای 65°C بهترین دمای عملیاتی برای انجام آزمایشات است [۱۷]. الکترودپولینگ کبالت در محلول سولفات - سولفات کبالت با رقابت بین یون کبالت و تولید هیدروژن و میزان اسیدیته محلول الکترولیت کنترل می‌شود. اسیدیته محلول یکی از فاکتورهای تاثیرگذار است تا بازده لازم برای تشکیل رسوب کبالت فلزی فراهم شود. سرعت تولید هیدروژن‌ها با افزایش pH کاهش می‌یابد و در نتیجه بازده جریان با افزایش pH افزایش می‌یابد [۱۷]. اثر مدت زمان بر روی الکترودپولینگ کبالت در دماهای گوناگون $30-75^{\circ}\text{C}$ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که در هر سه دما، بازده جریان با افزایش مدت زمان الکترولیز، کاهش می‌یابد [۱۶]. *پرادمان* و *همکاران*، به مطالعه اثر حضور یون کلرید در محلول‌های سولفیدی جهت تولید کبالت به روش الکترودپولینگ پرداختند. مطالعات آنان نشان داد که حضور Cl^- در محلول، اثری بر روی پتانسیل کاتد، بازده جریان و جهت رشد کریستال‌ها ندارد [۱۴]. در مطالعات *سونگ*^۲ و *همکاران*، تکنیک ترکیبی استفاده از حباب‌های جریان در بررسی فرآیند الکترودپولینگ انجام شد و نتایج نشان داد که رسوبات با دانسیته بالاتر و کریستال‌های بزرگتر در طول فرآیند می‌توانند تولید شوند [۱۸، ۱۹]. نتایج حاصل از بررسی فرآیند الکترودپولینگ در استخراج کبالت از باتری‌های لیتیومی مستعمل شده نشان داد که فرآیند تولید کبالت فلزی در حضور ناخالصی‌ها با خلوص ۶۲٪ امکان‌پذیر است، اما با حذف ناخالصی‌ها، تولید کبالت فلزی با خلوص ۹۹٪ فراهم می‌گردد [۲۰]. علاوه بر این، ریخت‌شناسی سطح کبالت بر مبنای نمک تجاری موجود در محلول یا حضور ناخالصی‌ها و افزودنی‌ها قابل تغییر است [۲۱]. وجود کاتیون‌های روی و آهن در الکترولیت یک اثر قطبی‌کننده ایجاد می‌کند. کاتیون‌های مس اثر مخربی بر میزان بازدهی جریان، ریخت‌شناسی و خلوص محصول ایجاد می‌کند [۲۲]. حضور منیزیم در محلول الکترولیت کبالت، موجب افزایش درصد جریان موثر با اکسیداسیون در بخش آند می‌گردد [۲۳]. الکترودپولینگ نیکل مانند کبالت نیز با خواص ساختاری مشابه و تحت شرایط یکسان تحقق می‌یابد، حضور ناخالصی‌های بر ریخت‌شناسی سطح کریستال‌ها و بازده جریان بسیار اثرگذار است [۲۴]. شرایط تخلیص الکترودپولینگ برخی از فلزات در جدول ۱ خلاصه شده است. ماهیت الکترولیت و سایر شرایط باید به نحوی انتخاب شوند که انحلال آندی فلز و ترسیب کاتدی فلز با بهره خیلی بالا صورت گیرد، به نحوی که هیچ یک از ناخالصی‌ها نتوانند از آند و کاتد منتقل شوند. قطعی است که آند نباید دچار رکود شود و به علاوه، ترسیب فلز در کاتد باید به صورت دانه‌های متبلور باشد. در صورت لزوم می‌توان

(۱) Pradhan et al

(۲) Song

جدول ۱- مشخصات فرآیندهای تخلیص الکتروشیمیایی فلزات Cu، Ni، Co، Pb و Sn [۲۶]

نوع فلز	ترکیب الکترولیت (گرم بر لیتر)	شدت جریان mA/cm ²	ولتاژ سلول الکترولیز (ولت)	دما °C	بهره جریان، %	ناخالصی‌های فلزی باقیمانده	
						در آنند	در محلول
مس	سولفات مس (۱۴۰-۱۰۰) اسید سولفوریک (۲۵۰-۱۸۰)	۲۰-۱۰	۰/۰-۱۵/۳۰	۶۰	۹۵	Ni, As, Fe, Co	Ag, Au, Ni, Pb, Sb
نیکل	سولفات نیکل (۱۶۰-۱۴۰) سدیم کلرید (۹۰) اسید بوریک (۲۰-۱۰)	۲۰-۱۵	۱/۳-۵/۰	۶۰	۹۸	Co, Cu	Ag, Au, Pt
کیالت	سولفات کیالت (۱۶۰-۱۵۰) سولفات مس (۱۴۰-۱۲۰) سدیم کلرید (۲۰-۱۵) اسید بوریک (۲۰-۱۰)	۲۰-۱۵	۱/۰-۵/۳	۶۰	۸۵-۷۵	Ni, Cu	-
سرب	Pb ²⁺ (۸۰-۶۰) H ₂ SiF ₆ (۱۰۰-۵۰)	۲۵-۱۵	۰/۰-۳/۶	۵۰-۳۰	۹۵	-	Bi, Ag, Au, Sb
قلع	Na ₂ SnO ₃ (۸۰-۴۰) NaOH (۲۰-۸)	۱۵-۵	۰/۰-۳/۶	۶۰-۲۰	۶۵	-	Pb, Sb

جدول ۲- آنالیز ICP نمک صنعتی کلرید کیالت و محلول فروشویی یک کیالت

آنالیز ICP نمک کلرید کیالت صنعتی		آنالیز ICP محلول فروشویی یک کیالت	
اجزا	مقدار	اجزا	مقدار
Co	۱۱/۸ mg/L	Co	۱۲/۱ mg/L
Cu	۰/۰۰۳ mg/L	Fe	۰/۰۲۹ mg/L
Fe	۰/۰۰۴ mg/L	Mn	۰/۱۶۴ mg/L
Ni	۰/۰۳۷ mg/L	Zn	۰/۰۹۷ mg/L
Zn	۰/۰۴۱ mg/L	-	-

در مرحله بعد، یون‌های کیالت انتقال یافته به فاز آلی با محلول اسید کلریدیک بازیابی و به محلول آبی بازگردانده شدند. غلظت یون‌های کیالت در داخل محلول آبی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری UV-VIS (UNICO Model) اندازه‌گیری گردید که منحنی کالیبراسیون آن در شکل ۱ و روش انجام آنالیز آن شامل مراحل زیر می‌باشد: (۱) تهیه محلول تیوسیانات آمونیوم ۵۰٪ وزنی؛ (۲) تهیه محلول اسید آسکوربیک ۱٪؛ (۳) تهیه محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار؛ (۴) اضافه کردن ۱ ml از محلول اسید آسکوربیک ۱٪ به بالن حجمی ۲۵ ml؛ (۵) اضافه کردن ۱ ml از HCl با غلظت ۶ مولار به بالن حجمی ۲۵ ml؛ (۶) اضافه کردن ۱ ml از محلول تیوسیانات آمونیوم به بالن حجمی ۲۵ ml و ایجاد رنگ زرد متمایل به قرمز؛ (۷) اضافه کردن ۱ ml از محلول حاوی یون کیالت به داخل محلول و ایجاد رنگ آبی لاجوردی؛ (۸) به حجم رساندن محلول؛ (۹) آنالیز محلول با دستگاه UV-Vis در طول موج ۶۲۳ nm [۳۲].

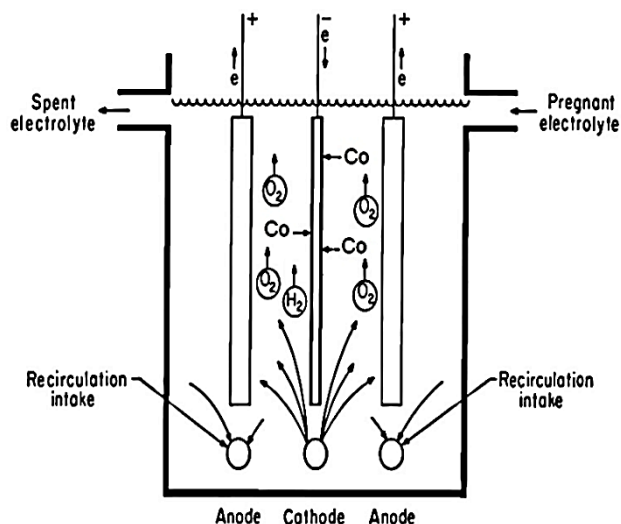
توانایی‌های محدود شبکه‌های تک لایه‌ای برای اینکه حداکثر استفاده از شبکه‌های چندلایه انجام گیرد، نیاز به تابع تحریک غیرخطی می‌باشد، زیرا عبور اطلاعات از دو یا چند لایه که در آنها نرون‌ها با تابع تحریک خطی عمل می‌نمایند، به همان نتیجه‌ای منتهی می‌گردد که با یک شبکه یک لایه میسر است و همانگونه که می‌دانیم ترکیب توابع خطی همواره تابع خطی خواهد بود، پس تابع محرک f می‌تواند خطی یا غیرخطی باشد. یک تابع محرک براساس نیاز خاص حل یک مسئله انتخاب می‌شود [۳۰].

به‌طور معمول در این ساختار از توابع فعالیت زیگموئید و یا تانژانت هیپربولیک استفاده می‌گردد. به طور معمول برای افزایش سرعت آموزش، نرون‌های لایه خروجی خطی انتخاب می‌گردند [۳۱].

بخش تجربی

برای تولید فلز کیالت، ابتدا استخراج و بازیابی کیالت از دو خوراک متفاوت انجام شد. خوراک اول محلول حاصل از انحلال نمک صنعتی کلرید کیالت با خلوص ۹۵٪ (خریداری شده از شرکت آزماصنعت) و خوراک دوم محلول حاصل از فروشویی یک کیالت بودند که مشخصات آنها در جدول ۲ آورده شده است. با استفاده از حلال دی‌تیوفسفونیک اسید (سیانکس ۳۰۱) (خریداری شده از شرکت آلدریج) رقیق شده در حلال کروزن (غلظت‌های گوناگون ۰/۱ تا ۰/۵ مول بر لیتر)، خالص سازی کیالت از محلول آبی هر دو خوراک انجام گردید.

(۱) Cyanex301, bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid



شکل ۲- شماتیک سیستم الکتروکرومینگ جهت انجام آزمایش

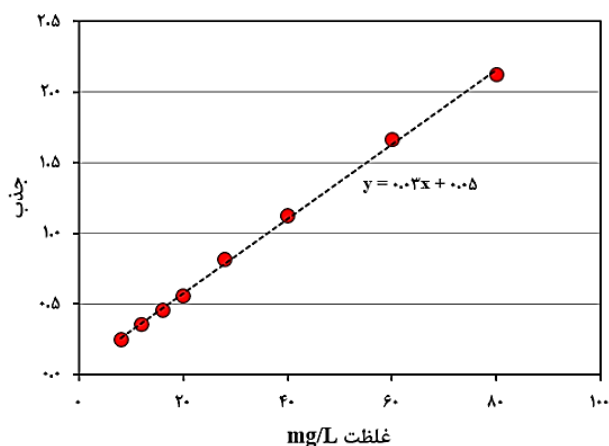
آند تجمع کند. شماتیک فرآیند در شکل ۲ نشان داده شده است، در هر آزمایش، با استفاده از برقراری جریان در مدت زمان مشخص، مقداری از یون های کبالت به فلز تبدیل شدند، که پس از اتمام کار، مقادیر تجمع یافته به کمک الکل شسته و از سطح به کمک اسپاتول جدا شدند و وزن آنها اندازه گیری شد.

جهت انجام آزمایش ها با سیستم الکتروکرومینگ از روش طراحی آزمایش ها استفاده شد که در آزمایش های انتخاب شده، غلظت کبالت در محلول کلریدی، pH محلول، شدت جریان و زمان به عنوان پارامترهای طراحی انتخاب شدند و در پنج سطح با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی^۱ CCD مورد بررسی قرار گرفتند که آزمایش های طراحی شده در جدول ۳ آورده شده است.

پس از انجام تمامی آزمایش های طراحی شده با روش CCD و تعیین میزان مقدار جامد در هر مرحله، درصد جریان موثر از رابطه (۴)، محاسبه و به عنوان پاسخ به نرم افزار داده شد.

$$(4) \quad 100 \times \frac{\text{اختلاف جرم کاتد} \times \text{ثابت فارادی} \times \text{ظرفیت فلز}}{\text{وزن مولکولی} \times \text{آمپر} \times \text{زمان}} = \% \text{ بازده جریان}$$

در رابطه بالا، ثابت فارادی برابر با 96487 C/mol ، وزن مولکولی کبالت برابر با 58.93 g/mol و ظرفیت برابر با دو در نظر گرفته شد. علاوه بر این، تعیین میزان غلظت کبالت موجود در محلول آبی به کمک دستگاه اسپکتروفتومتری بدست آمد. نمونه محصول بدست آمده در هر مرحله از انجام آزمایش ها، فلز بر روی سطح آند تجمع می کند که در پایان زمان هر مرحله به کمک الکل از روی سطح جمع آوری گردید.



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون جذب کبالت با دستگاه UV-Vis

ضریب توزیع (D)، بازده استخراج (%E)، درصد بازیابی فلز از فاز آبی به آلی (%S) به وسیله معادلات زیر محاسبه شدند.

$$(1) \quad D = \frac{[M]_t - [M]_a}{[M]_a}$$

$$(2) \quad \%E = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100$$

$$(3) \quad \%S = \frac{[M]_{aq,a}}{[M]_{org,t}} \times 100$$

در این معادله $[M]_a$ و $[M]_t$ غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی، V_o و V_a حجم های فازهای آلی و آبی هستند. $[M]_{aq,a}$ غلظت تعادلی فلز در محلول اسیدی و $[M]_{org,t}$ غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی است. بعد از مراحل استخراج و بازیابی، روش الکتروکرومینگ برای تولید کبالت فلزی با استفاده از یک منبع تغذیه، الکتروکاتدی از جنس استیل و الکتروآندی از جنس گرافیت انجام شد. در آزمایش ها، از روش برقراری جریان بین الکترودهای کاتد از جنس گرافیت و آند از جنس استیل استفاده شد تا یون کبالت موجود در محلول با گرفتن الکترون از کاتدهای سیستم به فلز تبدیل شده و بر روی کاتد تجمع کند. الکتروآندی از جنس استیل و الکتروکاتدی از جنس گرافیت انجام شد. در آزمایش ها، با برقراری جریان بین الکترودهای کاتد و آند استفاده شد تا یون کبالت موجود در محلول با گرفتن الکترون از آندهای سیستم به فلز تبدیل شده و بر روی

(۱) Central composite design

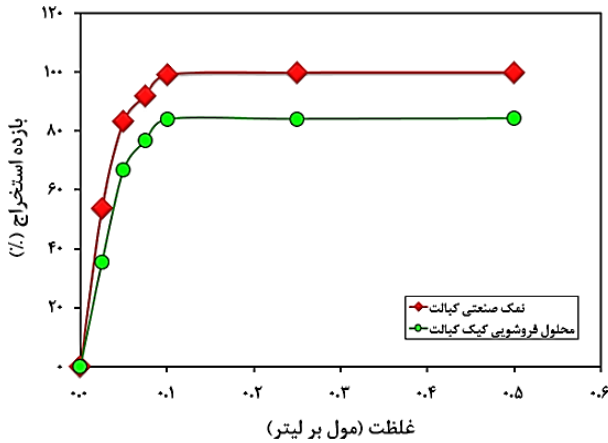
جدول ۳- طراحی آزمایش‌های الکتروپینینگ با روش طراحی مرکب مرکزی

مرتبه آزمایش	pH	زمان (قیقه)	غلظت اولیه فلز (mg/L)	شدت جریان (A)	%CE تجربی	%CE پیش‌بینی شده با روش سطح پاسخ	%CE پیش‌بینی شده با روش شبکه عصبی مصنوعی
۱	۴	۲۰	۰٫۰۰۸	۰٫۷	۵۴٫۱۳	۴۷٫۵۹	۵۴٫۱۹
۲	۴	۴۰	۰٫۰۰۸	۰٫۷	۸۴٫۵۸	۸۱٫۰۹	۸۴٫۵۶
۳	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱٫۶	۷۳٫۹۳	۵۸٫۴۷	۷۳٫۹۰
۴	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۵٫۶۱	۶۴٫۹۹	۶۳٫۱۲
۵	۴	۴۰	۰٫۰۰۴	۰٫۷	۵۲٫۷۰	۶۱٫۷۸	۴۴٫۴۲
۶	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۶٫۸۲	۶۴٫۹۹	۶۳٫۱۲
۷	۷	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۷٫۹۵	۶۸٫۳۰	۷۳٫۴۴
۸	۶	۲۰	۰٫۰۰۴	۱٫۳	۶۸٫۵۱	۵۵٫۲۸	۶۵٫۶۰
۹	۵	۵۰	۰٫۰۰۶	۱	۷۱٫۵۹	۶۸٫۰۶	۷۲٫۳۱
۱۰	۵	۳۰	۰٫۰۰۲	۱	۲۵٫۳۷	۲۶٫۰۰	۲۵٫۳۷
۱۱	۶	۴۰	۰٫۰۰۴	۱٫۳	۴۵٫۶۵	۵۰٫۹۴	۴۵٫۶۶
۱۲	۴	۴۰	۰٫۰۰۴	۱٫۳	۵۵٫۳۶	۵۵٫۷۷	۵۵٫۳۹
۱۳	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۳٫۲۱	۶۴٫۹۹	۶۳٫۱۲
۱۴	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۱٫۱۵	۶۴٫۹۹	۶۳٫۱۲
۱۵	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۱٫۴۸	۶۴٫۹۹	۶۳٫۱۲
۱۶	۴	۲۰	۰٫۰۰۸	۱٫۳	۵۶٫۹۷	۶۱٫۴۵	۶۴٫۷۸
۱۷	۶	۴۰	۰٫۰۰۸	۱٫۳	۶۶٫۶۷	۷۰٫۲۵	۶۶٫۶۳
۱۸	۴	۲۰	۰٫۰۰۴	۱٫۳	۳۹٫۱۰	۴۲٫۱۴	۳۶٫۵۳
۱۹	۵	۳۰	۰٫۰۰۱	۱	۶۷٫۰۶	۶۴٫۶۲	۶۶٫۹۵
۲۰	۶	۲۰	۰٫۰۰۴	۰٫۷	۳۴٫۳۸	۲۳٫۹۹	۳۴٫۳۲
۲۱	۴	۲۰	۰٫۰۰۴	۰٫۷	۳۸٫۸۸	۲۸٫۲۸	۲۵٫۴۸
۲۲	۶	۲۰	۰٫۰۰۸	۰٫۷	۴۱٫۱۸	۴۳٫۳۰	۴۱٫۱۸
۲۳	۵	۱۰	۰٫۰۰۶	۱	۳۷٫۱۹	۳۸٫۹۰	۴۴٫۸۱
۲۴	۶	۴۰	۰٫۰۰۴	۰٫۷	۴۲٫۶۶	۳۹٫۵۲	۴۲٫۳۷
۲۵	۶	۲۰	۰٫۰۰۸	۱٫۳	۷۰٫۲۰	۷۴٫۵۹	۷۰٫۱۴
۲۶	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۴٫۷۱	۶۴٫۹۹	۶۳٫۵۹
۲۷	۶	۴۰	۰٫۰۰۸	۰٫۷	۶۱٫۴۸	۵۸٫۸۳	۶۱٫۳۹
۲۸	۴	۴۰	۰٫۰۰۸	۱٫۳	۷۰٫۴۸	۷۵٫۰۸	۷۰٫۳۸
۲۹	۵	۳۰	۰٫۰۰۶	۰٫۴	۲۳٫۵۵	۲۳٫۱۹	۲۳٫۶۳
۳۰	۳	۳۰	۰٫۰۰۶	۱	۶۹٫۵۹	۶۷٫۴۲	۶۹٫۵۹

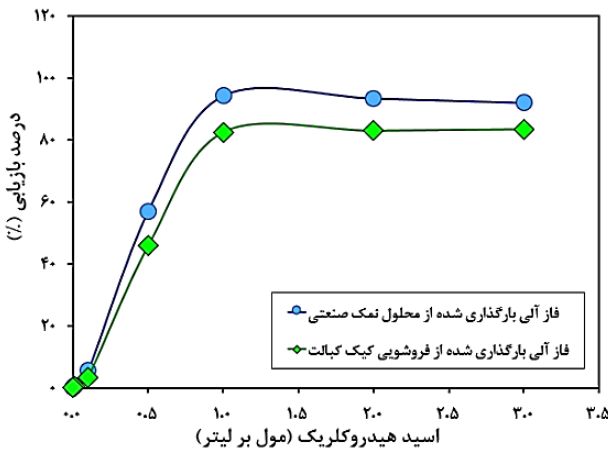
تابع انتقال در لایه پنهان tansigmoid و در لایه خروجی خطی بعد از روش حدس و خطا و بهینه‌سازی لازم در جهت رسیدن به حداقل خطا استفاده گردید. پس از ورود داده‌های ورودی و خروجی، شبکه عصبی، مجموعه داده‌ها را به سه دسته آموزش، تعیین اعتبار و تست تقسیم کرد. شبکه به صورت تصادفی ۷۰٪ داده‌ها را به عنوان داده‌های آموزش، ۱۵٪ را به دسته تعیین اعتبار و ۱۵٪ باقیمانده را به دسته تست تقسیم نمود.

مساحت سطح الکترودی که در هر مرحله به کار گرفته شد، برابر با ۱۰۰ سانتی‌متر مربع (دو طرف الکترو) در نظر گرفته شد. نتایج آزمایشگاهی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی مدل‌سازی گردیدند و نتایج حاصل از شبکه با نتایج واقعی و روش پاسخ سطح مقایسه گردید. در مدل‌سازی، شبکه MLP^۱ با سه لایه اعم از یک لایه ورودی، یک لایه خروجی و یک لایه پنهان مطابق با شکل ۳ در نظر گرفته شد.

(۱) Multi layer perceptron



شکل ۴- اثر غلظت‌های گوناگون استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ در استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی از محلول آبی



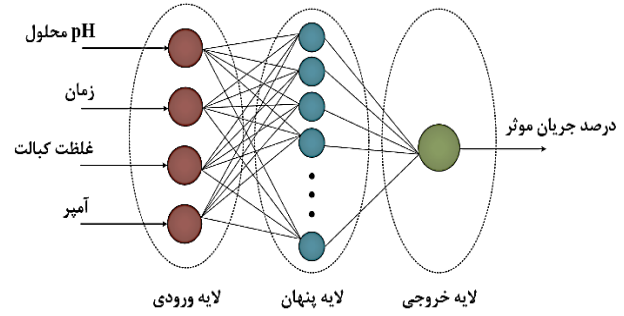
شکل ۵- اثر غلظت‌های گوناگون اسید کلریدریک در بازیابی یون‌های کبالت از فاز آبی حاوی سیانکس ۳۰۱ و باردار شده با یون‌های Co^{2+}

مدل سازی و تجزیه و تحلیل آماری

پس از وارد کردن درصد جریان موثر حاصل از نتایج تجربی در نرم افزار، معادله ۵ ارتباط بین میزان درصد جریان موثر پیش بینی شده با متغیرها را به ترتیب به صورت کد شده نشان می دهد.

$$\begin{aligned} \%Current\ Efficiency = & -114.13 - 23.01X_1 + 19587.42X_2 \\ & + 6.36X_3 + 104.55X_4 - 0.44X_1X_3 + \\ & 14.52X_1X_4 - 1.65X_3X_4 + 1.97X_1^2 \\ & - 1.23 \times 10^6X_2^2 - 0.03X_3^2 - 53.21X_4^2 \end{aligned} \quad (5)$$

در رابطه ۵، X_1 معادل پارامتر pH، X_2 معادل با غلظت کبالت در محلول آبی خوراک، X_3 نشان دهنده زمان واکنش و X_4 معادل



شکل ۳- ساختار شبکه عصبی مصنوعی در مدل سازی فرآیند الکترووینینگ

بحث و نتیجه گیری

استخراج کبالت از محلول آبی

فرآیند استخراج کبالت از نمک صنعتی با غلظت یک گرم بر لیتر از محلول آبی به کمک استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ و در غلظت‌های گوناگون انجام گردید و در ادامه بازیابی آنها از محلول آبی با اسید کلریدریک در غلظت‌های گوناگون انجام گردید که نتایج در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. نتایج در شکل ۴ نشان می دهد که استخراج کننده تیوفسفونیک اسید با غلظت ۰/۱ مولار می تواند با بازدهی بالای ۹۸/۹۶ درصد، یون‌های کبالت را از فاز آبی در محیط اسیدیته با pH برابر با ۶/۵ استخراج کند و بازیابی آنها به فاز آبی مجدداً با محلول اسیدی HCl برابر با ۱ M مولار و درصد بازیابی برابر با ۹۷/۸۴٪ مطابق با شکل ۵، امکان پذیر است.

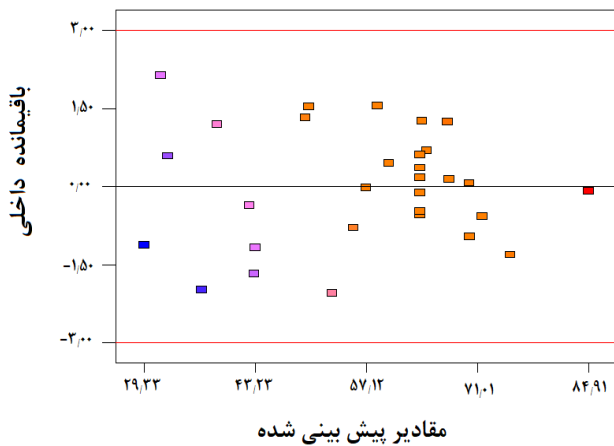
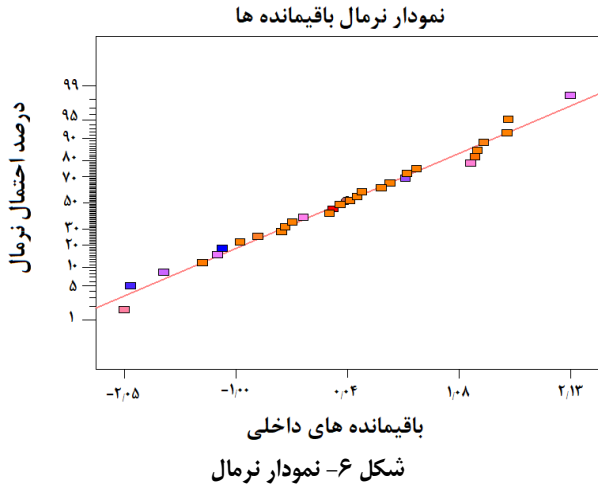
فرآیند استخراج کبالت از محلول فروشویی کبالت نیز در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. مراحل رسوب دهی آهن در pH برابر با ۴، استخراج حلالی روی و جداسازی آن و سرانجام رسوب دهی منگنز انجام شده است تا محلول با خلوص بالا از کبالت مطابق جدول ۲ تهیه گردید. میزان درصد استخراج کبالت در این روش مطابق با شکل ۴ کمتر از استخراج از نمک صنعتی است، زیرا که ناخالصی‌های موجود در محلول، یعنی عناصر روی، منگنز و آهن نیز به فاز آبی انتقال می یابند و درصد استخراج یون‌های کبالت را کاهش می دهند. بنابراین فرآیند الکترووینینگ جهت تولید فلز کبالت با بررسی محلول حاصل از نمک صنعتی کبالت انجام گردید.

الکترووینینگ کبالت با روش طراحی آزمایش‌ها

فرآیند الکترووینینگ کبالت مطابق با جدول ۳ انجام شد و در هر مرحله، میزان جریان موثر با رابطه (۴)، اندازه گیری شد که نتایج آن به عنوان داده‌های نرم افزار طراحی آزمایش Dx7 مورد استفاده قرار گرفتند که در ادامه به شرح آنها پرداخته شده است.

جدول ۴- تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ برای میزان درصد شدت جریان

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	ارزش F	ارزش P
مدل	۷۱۵۷/۶۹	۱۱	۲۴/۲۴	<۰/۰۰۰۱
X ₁	۱۲۴/۸۲	۱	۴/۶۵	۰/۰۴۴۸
X ₂	۲۲۳۹/۳۹	۱	۸۳/۴۱	<۰/۰۰۰۱
X ₃	۱۲۷۶/۶۱	۱	۴۷/۵۵	<۰/۰۰۰۱
X ₄	۹۵۹/۲۷	۱	۳۵/۷۳	<۰/۰۰۰۱
X ₁ X ₃	۳۲۲/۷۸	۱	۱۲/۰۲	۰/۰۰۲۷
X ₁ X ₄	۳۰۳/۷۰	۱	۱۱/۳۱	۰/۰۰۳۵
X ₃ X ₄	۳۹۴/۸۲	۱	۱۴/۷۱	۰/۰۰۱۲
X ₁ ²	۱۰۶/۲۶	۱	۳/۹۶	۰/۰۶۲۱
X ₂ ²	۶۶۳/۷۳	۱	۲۴/۷۲	<۰/۰۰۰۱
X ₃ ²	۲۲۶/۹۵	۱	۸/۴۵	۰/۰۰۹۴
X ₄ ²	۶۲۹/۰۰	۱	۲۳/۴۳	۰/۰۰۰۱
باقی مانده	۴۸۳/۲۵	۱۸		
عدم برازش	۳۹۱/۴۸	۱۳	۳۰/۱۱	۰/۳۰۵۵
خطای خالص	۹۱/۷۷	۵		
R ²	۰/۹۳۶۸			
R ² تعدیل شده	۰/۸۹۸۱			
R ² پیش بینی شده	۰/۸۱۴۹			

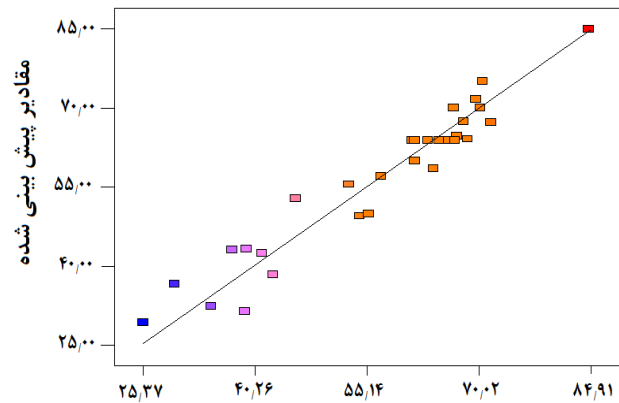


با شدت جریان در نظر گرفته شد. در جدول ۳ مقادیرهای تجربی (رابطه ۴) و پیش بینی شده توسط نرم افزار (رابطه ۵) آورده شده است. اعتبار مدل با آزمون های عدم برازش، ارزش P و ارزش F مورد آزمایش قرار گرفته است. زمانی که ارزش P کوچکتر از ۰/۰۵ و ارزش F زیاد باشد، برای مدل نشان دهنده معنی دار بودن و برای متغیرها نشان دهنده اثرگذار بودن است. جدول ۴، خلاصه ای از نتایج تحلیل واریانس انجام شده توسط نرم افزار را نشان می دهد. مقادیر F و P گزارش شده در جدول ۴ برای مدل بدست آمده نشان می دهد که مدل انتخابی معنی دار است و متغیرهای انتخابی در فرآیند الکترووینینگ اثرگذار هستند. به طور متداول برای بررسی صحت مدل از ضریب تعیین R² و نمودارهای آماری استفاده می شود. از نظر آماری مدلی مناسب می باشد که دارای بالاترین ضریب تعیین و ضریب تعدیل شده^۱ باشد. بنابراین هر چه مقدار R² به عدد یک نزدیکتر باشد، قدرت مدل در توصیف تغییرهای پاسخ به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر است. بر این اساس، مدل در نظر گرفته شده برای درصد جریان موثر در سطح احتمال ۰/۹۴ معنی دار بوده است. نمودار احتمال نرمال نشان می دهد که مانده ها چگونه از یک

(۱) Adjusted R- Squared

کاهش می یابد و در نتیجه بازده جریان با افزایش pH، افزایش می یابد. در pH پایین، غلظت های بیشتر یون H^+ ، گاز هیدروژن بیشتری را تولید کرده و کاهش بازده جریان و کیفیت نامطلوب تر را به دنبال دارد. در pH های بزرگتر از ۵، مقادیر کمی از H^+ در کاتد تخلیه می شوند و افزایش pH در سمت کاتد را به دنبال دارند که موجب تشکیل رسوب های $Co(OH)_2$ می گردد و کیفیت محصول را کاهش می دهد. در pH های کمتر از ۲/۵ بازده جریان خیلی کم است و بازه بین ۳-۴ برای رسیدن به بازه مطلوب مناسب تر است [۱۷].

علاوه بر این، از این شکل مشاهده می شود که در کل بازه تغییرات pH، روند افزایشی درصد جریان موثر با افزایش غلظت کبالت مشاهده می شود. این افزایش غلظت کبالت بر پتانسیل مدار باز (معادله نرنست) و تبادل چگالی جریان (معادله باتلر-ولمر) اثر دارد [۳۳]. در غلظت های کم از یون های کبالت، رسوبات شکننده و تنشی ایجاد می شوند که این رسوبات در حین الکترولیز به راحتی از سطح کاتد جدا می شوند. نتایج مطالعات داس و سابایا^۱ در بررسی تغییرات غلظت کبالت از ۶ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر بر روی بازده جریان و توان مصرفی نشان داد که بازده جریان از ۳۵٪ تا ۷۰٪ افزایش و توان مصرفی از ۱۱/۷ h/kg تا ۴/۸ کاهش می یابد. به تدریج از غلظت های بالاتر از ۱۲ g/L، کبالت تشکیل شده بر روی کاتد، سست شده و به تدریج در محلول رسوب می کنند، به طوری که از غلظت های بالای ۲۵ g/L محلول خاکستری می شود [۱۶]. شکل ۹-ب، اثر pH و زمان را بر میزان درصد جریان موثر نشان می دهد، ملاحظه می شود که با افزایش pH در زمان های کم، افزایش درصد جریان و در زمان های زیاد، روند افزایش pH، کاهش درصد جریان موثر را به دنبال دارد. در کل بازه تغییرات pH، زمان اثری مثبت بر روند درصد جریان داشته و افزایش میزان تولید کبالت فلزی را به دنبال دارد. نمودار تغییرات اثر pH و آمپر جریان بر روی میزان درصد جریان موثر در شکل ۹-ج آورده شده است، مشاهده می شود که مقدار pH محلول آبی اثری متفاوت در شدت جریان های کم و یا زیاد می گذارد، کاهش درصد جریان موثر در شدت جریان های پایین و افزایش آن در شدت جریان های بالا روندی است که با افزایش pH از منحنی مربوطه مشاهده می شود. شدت جریان موثر با افزایش آمپر جریان در محدوده pH مورد تحقیق، افزایش یافته است. ولتاژ کل در داخل سل به سه بخش شامل تجزیه پتانسیل الکترولیت، پلاریزاسیون پتانسیل و پتانسیل قطره به سبب مقاومت اهمی الکترولیت و رابط های الکتریکی مربوط می شود. هر یک از این ولتاژها با متغیرهای گوناگون فرایندی

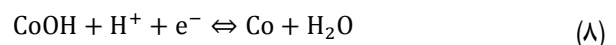
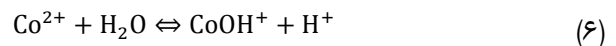


شکل ۸- نمودار پاسخ حاصل از تخمین مدل با مقادیر تجربی میزان درصد استخراج کبالت

در امتداد خط ۴۵ درجه هستند و این بدان معنی می باشد که پاسخ های پیش بینی شده توسط مدل تقریباً نزدیک به پاسخ های تجربی می باشند و صحت مدل انتخاب شده را تأیید می کند.

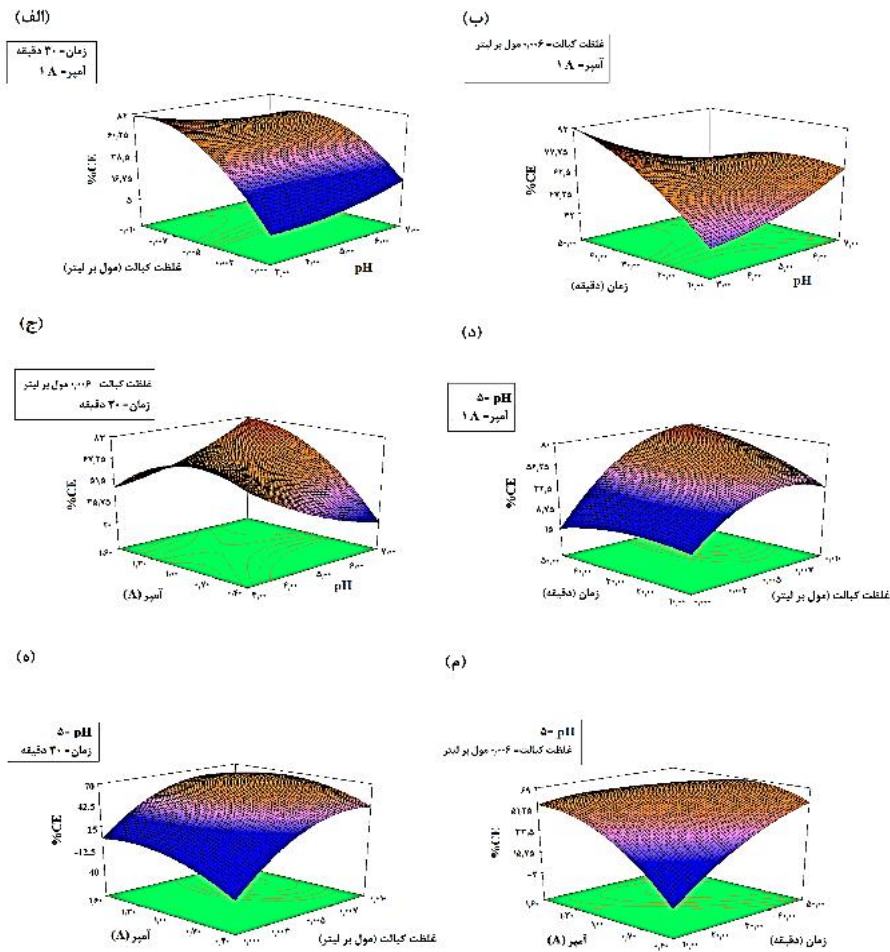
نمودارهای سه بعدی

شکل ۹-الف، اثر pH محلول - غلظت اولیه کبالت موجود در خوراک را بر میزان درصد جریان موثر، نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، در غلظت های پایین کبالت، با افزایش pH، درصد جریان موثر افزایش می یابد، اما در غلظت های بالای کبالت، روند کاهش نسبی در پاسخ مشاهده می شود. این نتیجه با رسوب کبالت که از طریق احیای هیدروکسید کبالت، مانند $CoOH$ رخ می دهد، سازگار است و مرحله محدود کننده احیای $CoOH$ به Co است. درصد جریان موثر به دلیل تشکیل رسوب بیشتر کبالت و کاهش هیدروژن محلول افزایش می یابد. این نتیجه با مطالعات جفری و همکاران، در الکترووینینگ کبالت از محیط سولفاتی مطابقت دارد [۳۳].



الکترووینینگ کبالت در محلول $CoSO_4-H_2SO_4$ با رقابت بین کبالت و تولید هیدروژن و تعیین اسیدیته محلول کنترل می شود. اسیدیته محلول مهمترین فاکتور تاثیر گذار است تا بازده لازم برای تشکیل رسوب کبالت فراهم شود. سرعت ارزیابی هیدروژن ها با افزایش pH

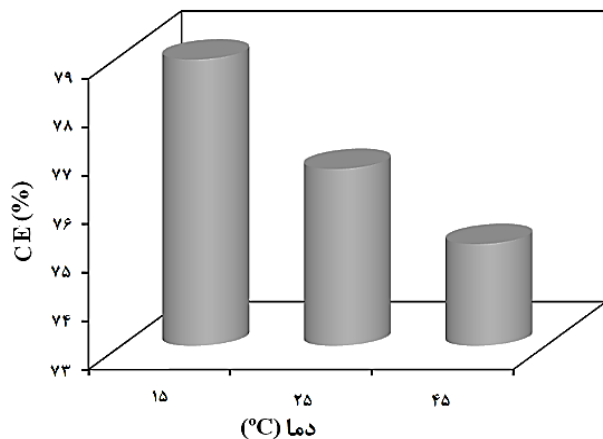
(۱) S. C. Das & T. Subbaiah



شکل ۹- نمودارهای سه بعدی حاصل از اثر پارامترهای فرآیند الکتروپینینگ در استخراج کبالت از محلول آبی

آورده شده است. مشاهده می‌شود که افزایش هر دو عامل اثری مثبت بر روی میزان درصد جریان موثر دارد و با افزایش هر دو پارامترها در کل بازه تغییرات دیگری، افزایش مطلوب در درصد جریان موثر مشاهده می‌شود. نمودار تغییرات اثر شدت جریان و زمان بر روی میزان درصد جریان موثر در شکل ۹-م آورده شده است. مشاهده می‌شود که در شدت جریان کم و یا در زمان کم، درصد جریان موثر با افزایش زمان و یا افزایش شدت جریان، افزایش می‌یابد. اما با بالا رفتن زمان و شدت جریان مقدار درصد جریان موثر رو به کاهش می‌رود، زیرا که در زمان‌های طولانی و یا شدت جریان بالا، خوشه‌هایی از فلز کبالت در لبه‌های الکتروود تجمع می‌کنند و میزان انباشتگی آنها بر روی سطح الکتروود کاهش می‌یابد. این خوشه‌های تجمع یافته در لبه‌های الکتروود، اکثریت در حین خروج از ظرف محلول از سطح الکتروود جدا می‌شوند [۱۷].

مانند دانسیته جریان، ترکیب الکتروولیت، دما، طبیعت کاتد و مواد افزودنی آلی تغییر می‌کند و بنابراین ولتاژ کل سل متاثر و وابسته به شرایط عملیاتی است. افزایش درصد جریان موثر با افزایش آمپر جریان در نتایج کار محققان دیگر نیز مشاهده شده است، دلیل این امر افزایش غلظت یون‌های موثر کبالت در اطراف کاتد در نتیجه تولید گاز هیدروژن می‌باشد. اما از یک حد افزایش بیشتر با کاهش تجمع همراه می‌گردد که کاهش در درصد جریان موثر ایجاد می‌شود [۱۷]. نمودار تغییرات اثر زمان و غلظت کبالت موجود در محلول آبی بر روی میزان درصد جریان موثر در شکل ۹-د آورده شده است. مشاهده می‌شود که افزایش هر دو عامل اثری مثبت بر روی میزان درصد جریان موثر دارد و با افزایش هر دو پارامترها در کل بازه تغییرات دیگری، افزایش مطلوب در درصد جریان موثر مشاهده می‌شود. نمودار تغییرات اثر شدت جریان و غلظت کبالت موجود در محلول آبی بر روی میزان درصد جریان موثر در شکل ۹-ه



شکل ۱۰- اثر دما بر روی میزان درصد جریان موثر و تولید کبالت فلزی

موجب کاهش درصد جریان موثر می‌گردد. در مطالعات مشابه نیز کاهش درصد جریان موثر به دلیل افزایش انحلال پذیری کبالت در محلول با افزایش دما گزارش شده است [۲۲].

بررسی خلوص نقطه بهینه و ریخت شناسی ساختار کبالت فلزی تشکیل شده آنالیز SEM^۲

جهت بررسی ساختاری فلز کبالت تشکیل شده، از نمونه بدست آمده در نقطه بهینه به کمک دستگاه SEM تصویربرداری شد که نتایج آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ذرات کبالت بر روی الکتروود به صورت نانوذرات ۳۰ تا ۵۰ میکرومتر تشکیل شده و تجمع می‌کنند که تجمع آنها بر روی سطح موجب تشکیل یک لایه کاملاً یکنواخت می‌شود که یکنواختی آن در شکل ۱۱، از تصویر SEM نمونه مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDX در شکل ۱۲، از نمونه‌ها نشان داد که به طور متوسط در بخش‌های بسیاری کبالت فلزی با خلوص بالای ۹۹٫۸۷٪ تشکیل شده است.

آنالیز XRF^۳

نتایج آنالیز XRF از نمونه کبالت فلزی بدست آمده در جدول ۶ آورده شده است، مشاهده می‌شود که کبالت فلزی با خلوص ۹۹٫۸٪ از طریق سیستم الکترووینینگ آزمایشگاهی بدست آمده است، ناخالصی آهن موجود در آن به الکتروود گرافیتی مربوط می‌شود، به جهت آنکه این الکتروود در سایر سیستم‌های آزمایشگاهی برای تولید آهن، آلومینیوم فلزی و سایر فلزات به کار گرفته شده است، مقداری ناخالصی وارد محلول فاز آبی کرده که بر روی الکتروود آند وارد شده است.

جدول ۵- انتخاب دامنه تغییرهای متغیرها و مشخص نمودن تابع هدف بهینه‌سازی

متغیر مستقل	هدف	حد پایین	حد بالا
pH	در محدوده بودن	۴	۶
زمان (min)	در محدوده بودن	۲۰	۴۰
غلظت اولیه فلز کبالت (mol/L)	در محدوده بودن	۰٫۰۰۴	۰٫۰۰۸
شدت جریان (A)	کمینه کردن	۰٫۷	۱٫۳
میزان درصد جریان موثر	بیشینه کردن	۴۵٫۳۷	۸۴٫۵۸

بهینه‌سازی آماری

در این مرحله از مطالعه، متغیرهای موردنظر به منظور به دست آوردن بیشترین میزان درصد جریان موثر مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط عملیاتی بهینه، از روش بهینه‌سازی عددی محاسبه شد. برای این منظور، ابتدا هدف از بهینه‌سازی که در واقع رسیدن به بیشینه میزان درصد جریان موثر می‌باشد را مشخص و سپس سطوح پاسخ و متغیرهای مستقل تنظیم شده و با استفاده از شیوه تنظیم دقیق، بهترین پاسخ بدست آمد. در جدول ۵ دامنه تغییرهای هر یک از متغیرهای مستقل و میزان درصد جریان موثر ارائه شده است. با داده‌های جدول ۵، شرایط عملیاتی نقطه بهینه به ترتیب برای pH محلول آبی، غلظت اولیه فلز کبالت، زمان، شدت جریان به ترتیب برابر با ۴، ۰٫۰۰۸ مول بر لیتر، ۴۰ دقیقه و ۱ آمپر، بدست آمد که در نقطه بهینه مقدار درصد جریان موثر برابر با ۸۴٫۲۶٪ پیش بینی شده بود که از طریق آزمایش تجربی برابر با ۷۶٫۶۵٪ بدست آمد که خطای مقدار پیش بینی شده در حدود ۹٫۹۳٪ گزارش شد.

بررسی اثر دما در نقطه بهینه

تغییرات دما در درصد بازده جریان موثر، اثر چشمگیری می‌گذارد، به همین دلیل سه نقطه دمایی، ۱۵، ۲۵ و ۴۵ در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۱۰، آورده شده است. مشاهده می‌شود که دمای پایین‌تر اثر بهتری بر میزان درصد جریان موثر داشته و موجب افزایش تولید کبالت فلزی بر روی سطوح الکتروود می‌شود، از این رو یکی از شرایط دیگر برای بهبود تولید مطلوب، انجام آزمایش‌ها در دمای کاری زیر ۲۵ درجه سلسیوس و حدود ۱۵ درجه سلسیوس خواهد بود. مطالعات جفری^۱ و همکاران نشان داده است که با بالا رفتن دما، جریان موثر به دلیل تکامل هیدروژن و افزایش سرعت واکنش بالا می‌رود [۳۳]. اما در تحقیق حاضر، با افزایش دما، حرکت یون‌ها و تمایل به تشکیل رسوب را بالا می‌برد اما در دماهای بالاتر، رسوب یکنواخت و چسبنده بر روی سطح کاتد تشکیل نمی‌گردد و کاهش رسوب مطلوب بر روی سطح کاتد،

(۱) Jeffrey et al.

(۳) X-ray Fluorescence Spectroscopy

(۲) Scanning Electron Microscopy

جدول ۶-آنالیز XRF نمونه کبات در نقطه بهینه

نمونه ۲			نمونه ۱		
نوع عنصر	مقدار واحد	نوع عنصر	مقدار واحد	نوع عنصر	مقدار واحد
Al ₂ O ₃	۰٫۰۳۱ % W/W	Al ₂ O ₃	۰٫۰۵۱ % W/W	SiO ₂	۰٫۰۳۵ % W/W
SiO ₂	۰٫۰۳۵ % W/W	SiO ₂	۰٫۰۷۱ % W/W	SO ₃	۰٫۰۱۱ % W/W
SO ₃	۰٫۰۱۱ % W/W	SO ₃	۰٫۰۰۸ % W/W	Fe ₂ O ₃	۰٫۱۱۲ % W/W
Fe ₂ O ₃	۰٫۱۱۲ % W/W	Fe ₂ O ₃	۰٫۰۷۹ % W/W	CoO	۹۹٫۸۱۱ % W/W
CoO	۹۹٫۸۱۱ % W/W	CoO	۹۹٫۷۹۱ % W/W		

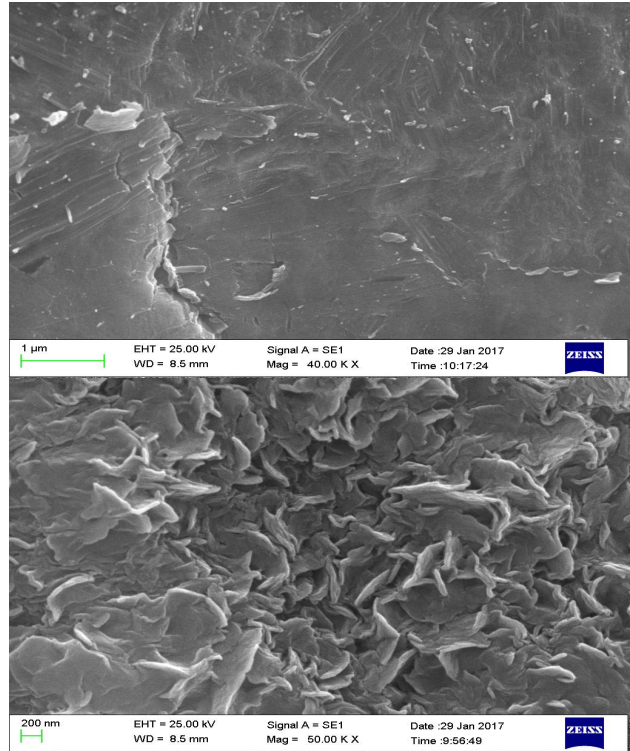
مقایسه نتایج بدست آمده با تحقیقات پیشین

نتایج حاصل از فرآیند الکتروپینینگ در این کار تحقیقاتی با نتایج در مطالعات پیشین مقایسه گردید که داده‌های تجربی گزارش شده در جدول ۷، آورده شده است. مطابق با این جدول مشاهده می‌گردد که در اغلب تحقیقات انجام شده، شرایط یکسانی برای الکتروپینینگ کبات گزارش شده است، محلول با اسیدیتته ۳ تا ۴ برای رسیدن ماکزیمم جریان موثر مطلوب‌تر است. در اغلب تحقیقات محیط سولفات با غلظت بالای کبات بررسی شده است، اما در این تحقیق غلظت‌های پایین از یون‌های کبات در حدود ۰/۰۰۸ M مولار بررسی شده است.

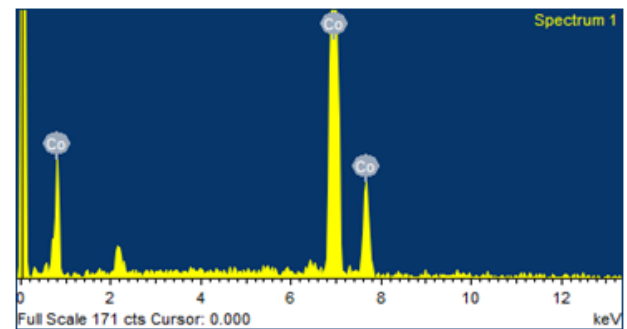
در فرآیند الکتروپینینگ کبات از محلول کلریدی، یک ماده سیاه رنگ بر روی آند به صورت کلریدی رسوب می‌کند، نتایج آنالیز X-ray نشان داد که کبات اکسی هیدروکسید سه ظرفیتی تشکیل شده است که بررسی روش‌های حذف آن در مطالعات کنگشتاین^۱ و همکاران بررسی شده است [۳۷]. در مطالعات انجام شده در این تحقیق، این ماده اکسیدی بر روی آند به دلیل غلظت‌های کم کبات تشکیل نگردید و شرایط مطلوب بهینه پارامترها را بیان می‌کند. در مطالعات هانگ^۲ و همکاران نیز آنها اثر دو محیط کلریدی و سولفاتی به طور هم‌زمان بررسی نمودند، نتایج تحقیقات آنها نشان داد که در بازه غلظت‌های انتخابی کلر در محیط الکترولیت، اثر نامطلوبی بر بازده جریان و تشکیل رسوب سیاه بر روی آند تشکیل نمی‌گردد، اما حضور یون‌های کلر می‌تواند ریخت شناسی و جهت‌دهی کریستال کبات تشکیل شده را تغییر دهند [۳۵].

نتایج مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی

پس از بررسی ساختار شبکه عصبی مصنوعی با یک لایه پنهان مشاهده شد که با افزایش نرون‌ها اعتبار شبکه افزایش می‌یابد و لازم که تعداد نرون در لایه پنهان بهینه شوند. نتایج تغییرات



شکل ۱۱- تصویر SEM از نمونه کبات فلزی تشکیل شده در نقطه بهینه از آزمایشات الکتروپینینگ



Spectrum processing:
 No peaks omitted
 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 1
 Standard :
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Co K	100.0	100
Totals	100.00	

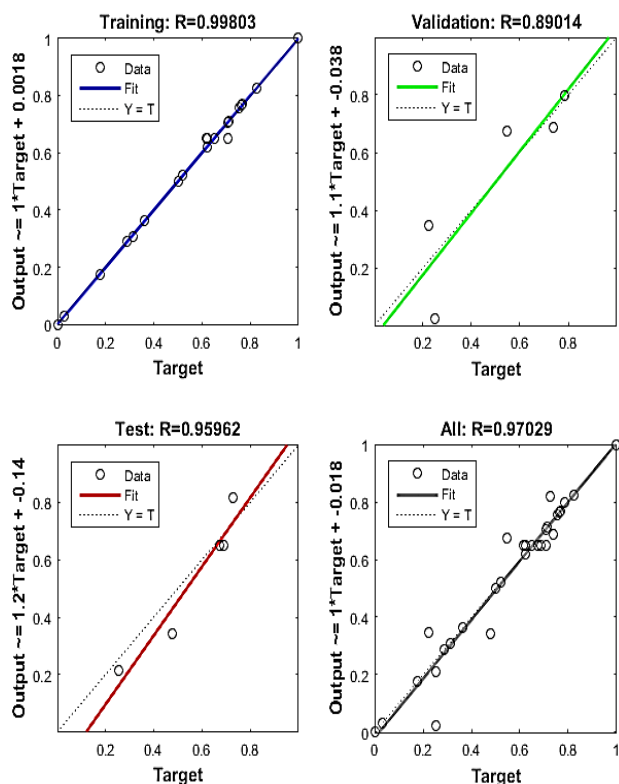
شکل ۱۲- آنالیز EDX از نمونه کبات فلزی تشکیل شده در نقطه بهینه از آزمایشات الکتروپینینگ

(۱) Kongstein

(۲) Huang

جدول ۷- نتایج تحقیقات انجام شده در الکتروپلینگ کبالت از محلول آبی

مراجع	ناخالصی‌ها	دانسیته جریان کاتدی (A/m ²)	دما (°C)	غلظت کبالت (g/l)	pH	محیط واکنش
[۳۳]	روی	۵۰۰	۶۰	۲۹	۴	سولفات
[۱۷]	نیکل	۴۰۰	۶۰	۶۰	۴	سولفات
[۲۲]	روی و مس	۵۰۰	۵۰	۶۰	۴	سولفات
[۱۴]	یون کلرید	۲۵۰	۵۰	۶۰	۳	سولفات
[۱۶]	-	۱۰۰	۶۰	۴۰	۴	سولفات
[۲۳]	منیزیم و بور	۲۰۰	۶۰	۱۰۰	۳	سولفات
[۲۴]	نیکل، منگنز، روی	۲۵۰	۵۰	۶۰	۴	سولفات
[۳۴]	حلال آلی	۲۰۰	۶۰	۶۰	۲٫۵	سولفات
[۳۵]	-	۲۰۰	۶۰	۵۰	۳	سولفات/کلرید
[۳۶]	بوریک اسید	۱۰۰	۷۰	۵۰	۲٫۵	سولفات



شکل ۱۳- نتایج حاصل از مدل سازی نتایج با شبکه عصبی مصنوعی

نشان داد که با افزایش غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱، درصد استخراج کبالت به فاز آلی افزایش می یابد. اما افزایش اسیدیته محلول بازیابی تا غلظت یک مولار در فرآیند بازیابی یون های کبالت مطلوب است و افزایش بیشتر در غلظت اسید کلریدریک موجب کاهش درصد بازیابی یون های کبالت دوظرفیتی می گردد. تولید فلز کبالت با خلوص بالای ۹۹٫۸٪ بعد از مرحله استخراج حالالی با شرایط بهینه محقق شد و تایید خلوص نتایج با آنالیزهای SEM، EDX و XRF

جدول ۸- پارامترهای آموزش شبکه عصبی

مقادیر	پارامترها
Feed-forward back propagation	نوع شبکه
Levenberg-Marquardt	الگوریتم
۴	تعداد نورون های ورودی
۲۷	تعداد نورون های مخفی
۱	تعداد نورون های خروجی
۶	تعداد epochs
۰/۰۰۰۴۵	خطای هدف
۰/۰۰۱	Mu

نورون ها با بهینه شدن و کاهش خطاها انجام گردید که مشخصات شبکه با ۲۷ نورون در لایه پنهان در جدول ۸ آورده شده است. در این شرایط بهینه متوسط مربع خطاها برای داده های آموزش، اعتبارسنجی و تست به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۲، ۰/۰۲۱ و ۰/۰۱۸ بدست آمد. نتایج رگرسیون برای داده های آموزش، اعتبارسنجی، تست و کل داده ها در شکل ۱۳ نشان داده شده است، مشاهده می گردد که شبکه بهینه شده، یک شبکه مطلوب در پیش بینی نتایج است. نتایج شبکه برای آزمایش های گوناگون طراحی در جدول ۲ برای مقایسه با روش سطح پاسخ اضافه شده است و نشان می دهد که پیش بینی نتایج با شبکه عصبی مصنوعی بهتر از روش سطح پاسخ است.

نتیجه گیری

در این مطالعه، فرآیند الکتروپلینگ به کمک روش طراحی آزمایش ها برای تولید کبالت فلزی مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای زمان، pH محلول آبی، غلظت یون کبالت موجود در محلول و شدت جریان با هدف ماکزیمم شدن درصد جریان موثر، بهینه شدند. نتایج آزمایش ها

شبکه عصبی با $R^2=0.9703$ با روش سطح پاسخ با $R^2=0.9368$ نشان می‌دهد که شبکه عصبی مصنوعی داده‌های تجربی را نسبت به روش پاسخ سطح در سطح بهتری پیش‌بینی نموده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۹

انجام شد. آنالیز تحلیل واریانس و نمودارهای آماری نشان دادند که مدل چند جمله‌ای پیش‌بینی شده با روش سطح پاسخ در توصیف درصد جریان موثر از دقت خوبی برخوردار است. در این پژوهش، داده‌های تجربی با شبکه عصبی مصنوعی مدل‌سازی شدند. الگوریتم LM با چهار ورودی و درصد جریان موثر به عنوان خروجی برای آموزش شبکه استفاده گردید. نورون بهینه لایه میانی برای بدست آوردن بهترین نتایج با کمترین خطا برابر با ۲۷ بدست آمد. مقایسه مدل‌سازی

مراجع

- [1] Crundwell, F.K., M. S. Moats, M.S., Ramachandram, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., "Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group", Elsevier, UK (2011).
- [2] Watt, S., "The elements Cobalt", Marshall Cavendish Benchmark, New York (2007).
- [3] Johanson, P., "Understanding the Elements of the Periodic Table Cobalt", RSC Advances, New York (2008).
- [4] Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., Davenport, W.G., "Cobalt – Occurrence, Production, Use and Price," in Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals., Elsevier, New York (2011).
- [5] Moats, M.S., Davenport, W.G., Nickel and Cobalt Production, in "Treatise on Process Metallurgy", Elsevier, New York (2014).
- [6] Swain, B., Cho, S.S., Lee, G.H., Lee, C.G., Uhm, S. Extraction/Separation of Cobalt by Solvent Extraction: A Review, *Applied Chemical Engineering*, **26**: 631-639 (2015).
- [7] Huang, Y., Zhang, Z., Cao, Y., Han, G., Peng, W., Zhu, X., Overview of Cobalt Resources and Comprehensive Analysis of Cobalt Recovery from Zinc Plant Purification Residue- A Review, *Hydrometallurgy*, **193**:105327 (2020).
- [8] Naboychenko, S.S. Murashova, I.B., Neikov, O.D., Production of Cobalt and Cobalt-Alloy Powders, in "Handbook of non-ferrous metal powders", Elsevier, New York (2009).
- [9] Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Zhang, W., Robinson, D.J., Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments," *Solvent Extraction Ion Exchange*, **29**:719-754 (2011).
- [10] Sole, K.C., Parker, J., Cole, P.M., Mooiman, M.B., "Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper-cobalt Hydrometallurgy Circuits," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **40**: 194-206 (2019).
- [11] Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Alamdarib, E.K., Sadrnezhaad, S.K., Halali, M., Synergistic Effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on Separation of Cobalt and Nickel by D2EHPA, *Hydrometallurgy*, **77**: 227-238 (2005).

- [12] Grigorieva, N.A., Fleitlikh, I.Y., [Cobalt Extraction from Sulfate Media with Bis\(2,4,4-Trimethylpentyl\)Dithiophosphinic Acid in the Presence of Electron Donor Additives](#), *Hydrometallurgy*, **138**: 71-78 (2013).
- [13] Huang, J.H., Kargl-Simard, C., Alfantazi, A.M., [Electrowinning of Cobalt from a Sulphate-Chloride Solution](#), *Canadian Metallurgical Quarterly*, **43**: 163-172 (2004).
- [14] Prandhan, N., Singh, P., Tripathy, B.C., Das, S.C., [Electrowinning of Cobalt from Acidic Sulphate Solutions-Effect of Chloride Ion](#), *Minerals Engineering*, **14**: 115-183 (2001).
- [15] Akre, T., "Electrowinning of Cobalt from Chloride Solutions: Anodic Deposition of Cobalt Oxide on DSA®," PhD, Norwegian University of Science and Technology, (2008).
- [16] Das, S.C., Subbaiah T., [Electrowinning of Cobalt, I. Winnig from Pure Sulphate Bath](#), *Hydrometallurgy*, **12**:317-333 (1984).
- [17] Sharma, I.G., Alex, P., Bidaye, A.C., Suri, A.K., [Electrowinning of Cobalt from Sulphate Solutions](#), *Hydrometallurgy*, **80**: 132-138 (2005).
- [18] Song, Q., Zhao, Y., Wang, C., Xie, H., Yin, H., Ning, Z., [Bubble-Assisted Densification of Cobalt Deposit During Electrowinning in CoCl₂ Solution](#), *Hydrometallurgy*, **189**: 10511 (2019).
- [19] Kongstein, O.E., Haarberg, G.M., Thonstad, J. [Current Efficiency and Kinetics of Cobalt Electrodeposition in Acid Chloride Solutions. Part 1: The Influence of Current Density, pH and Temperature](#), *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**: 669-674 (2007).
- [20] Wang, W.Y., Yen, C.H., Lin, J.L., Xu, R.B., [Recovery of High-Purity Metallic Cobalt from Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide \(NMC\)-type Li-Ion Battery](#), *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **21**: 300-307 (2019).
- [21] Lu, J., Dreisinger, D., Glück, T., [Cobalt Electrowinning – A Systematic Investigation for High Quality Electrolytic Cobalt Production](#), *Hydrometallurgy*, **178**: 19-29 (2018).
- [22] Elsherief, A.E., [Effects of Cobalt, Temperature and Certain Impurities Upon Cobalt Electrowinning from Sulfate Solutions](#), *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**: 43-49 (2003).
- [23] Tripathy, B.C., Singh, P., Muir, D. M., [Effect of Manganese\(II\) and Boric Acid on the Electrowinning of Cobalt from Acidic Sulfate Solutions](#), *Metallurgical and Materials Transactions B*, **32**:395-399, (2001).
- [24] Bertuol, D.A., Amado, F.D.R., Veit, H., Ferreira, J.Z., Bernardes, A.M., [Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning](#), *Chemical Engineering and Technology*, **35**: 2084-2092 (2012).
- [25] Lin, H.K., Wu, X.J., Rao, P.D., [The Electrowinning of Copper from a Cupric Chloride Solution](#), *JOM*, **43**: 60-65 (1991).

[۲۶] ج. مفیدی، الکتروشیمی صنعتی، دانشگاه تهران، ۱۳۸۸.

- [27] Hafeez, A., Taqvi, S.A.A., Fazal, T., Javed, F., Khan, Z., Amjad, U.S., [Optimization on Cleaner Intensification of Ozone Production Using Artificial Neural Network and Response Surface](#)

- Methodology: Parametric and Comparative Study, *Journal of Cleaner Production*, **252**: 119833 (2020).
- [28] Uslu, S., Optimization of Diesel Engine Operating Parameters Fueled with Palm Oil-Diesel Blend: Comparative Evaluation Between Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN), *Fuel*, **276**: 117990 (2020).
- [29] Srivastava, A., Nair, A.K.A., Ram, S., Agarwal, S., Ali, J., Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Modelling for the Performance Evaluation of Pilot-Scale Hybrid Nanofiltration (NF) & Reverse Osmosis (RO) Membrane System for the Treatment of Brackish Ground Water, *Journal of Environmental Management*, **278**: 111497 (2021).
- [30] Dantas, T.N.C., Cabral, T.J.O., Neto, A.A.D., Moura, M.C., Enrichment of Patchouli (Pogostemon Cablin) Oil by Molecular Distillation Using Response Surface and Artificial Neural Network Models, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **81**:219-227 (2020).
- [31] Li, L., Zhai, Y., Jin, Y., J. Wang, Wang, H., Ma, M., Stability, Thermal Performance and Artificial Neural Network Modeling of Viscosity and Thermal Conductivity of Al₂O₃-Ethylene Glycol Nanofluids, *Powder Technology*, **363**: 360-368 (2020).
- [32] Marczenko, Z., Balcerzak, M., "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", Elsevier, New York (2000).
- [33] Jeffrey, M.I., Choo, W.L., Breuer, P.L. The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process, *Mineral Engineering*, **13**:1231-1241 (2000).
- [34] Mishra, K.G., Singh, P., Muir, D.M. Electrowinning of Cobalt from Sulphate Solutions Contaminated with Organic Impurities, *Hydrometallurgy*, **65**:97-102 (2002).
- [35] Huang, J.H., Kargl-Simard, C., Alfantazi, A.M. Electrowinning of Cobalt from a Sulfate-Chloride Solution," *Canadian Metallurgical Quarterly*, **43**:163-172 (2004).
- [36] DAS, T.S.S.C, Electrowinning of Cobalt from a Sulphate Bath Containing H₃BO₃ and NaF, *Journal of Applied Electrochemistry*, **17**: 675-683 (1987).
- [37] Kongstein, O.E., Haarberg, G.M., Thonstad, J., Anodic Deposition of Cobalt Oxide during Electrowinning of Cobalt in a Chloride Electrolyte, *Journal of The Electrochemical Society*, **158**: D77 (2011).