

# Optimization and thermodynamic modelling of the leaching of nickel, copper, zinc and cadmium from low-grade filter cake: experimental and response surface methodology

Somayeh Kolbadinejad and Ahad Ghaemi <sup>\*+</sup>

*School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.*

## Abstract

Providing resources and reducing pollution in environment are the reasons for recovering metals from secondary sources such as filter cakes. Optimization, thermodynamic and kinetic modeling of effective parameters for the simultaneous leaching of four metals from low-grade filter cakes have been carried out. Temperature, particle size, time, pH, solid-to-liquid ratio and air or ozone injection rate on the leaching process are important. These parameters were checked by response surface methodology at five levels. 84.66% nickel, 85.87% copper, 74.86% cadmium and 86.13% zinc were recovered from filter cakes by endothermic and spontaneous acid leaching process. The optimal conditions are: pH 2.5, time 2.5 hr at 50 °C with 88 mic particles and ratio of solid-to-liquid 0.08 g/ml and without air/ozone injection. Four quadratic equations were proposed to relate the independent parameters for maximum recovery. The nickel and copper extraction were controlled by diffusion mechanism. The leaching of zinc and cadmium were controlled by both chemical reaction and diffusion mechanisms.

**Keywords:** Leaching, filter cake, response surface methodology, thermodynamic modeling, kinetic modeling.

---

+ E- mail: [aghaemi@iust.ac.ir](mailto:aghaemi@iust.ac.ir)

\* Professor, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology

# بهینه‌سازی و مدلسازی ترمودینامیکی فرآیند فروشویی فلزات نیکل، مس، روی و کادمیم از فیلتر کیک کم‌عیار: بررسی آزمایشگاهی و روش سطح پاسخ

سمیه کلبادی نژاد، احد قائمی\*\*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران  
aghaemi@iust.ac.ir

## چکیده

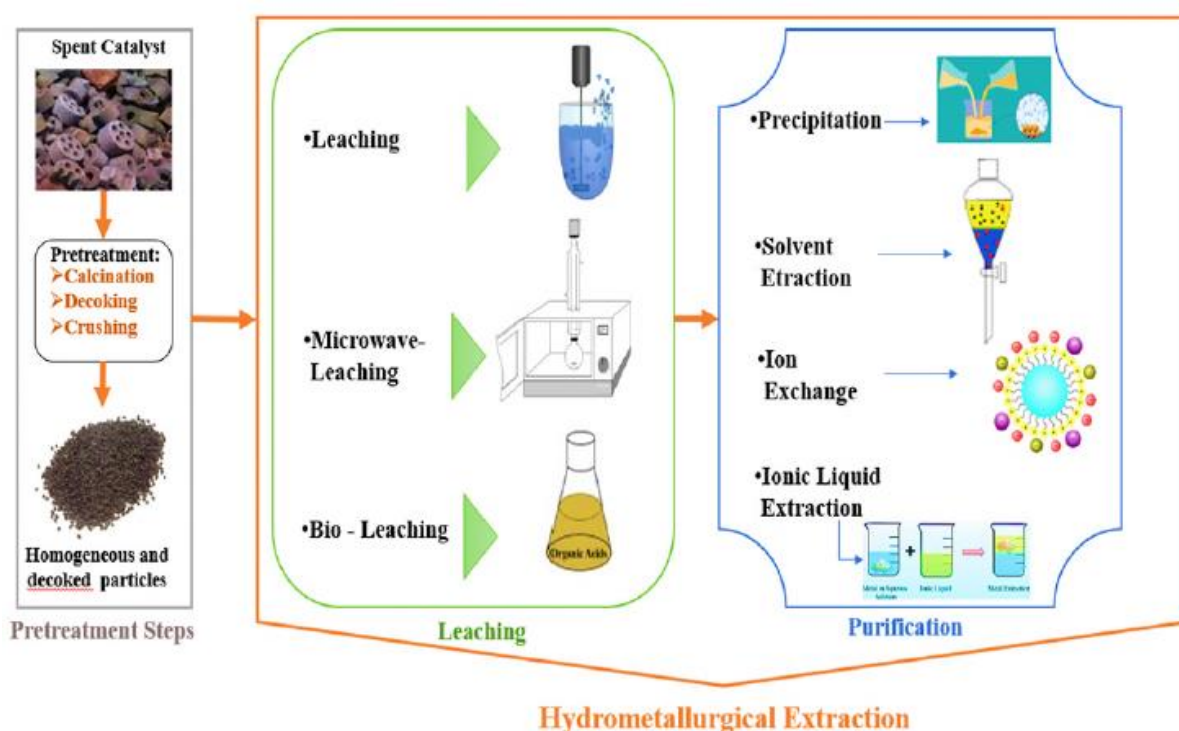
تامین منابع و کاهش آلودگی محیط‌زیستی از دلایل بازیابی فلزات از منابع ثانویه مانند فیلترکیک‌ها می‌باشد. بهینه‌سازی و مدل‌سازی ترمودینامیکی و سینتیکی پارامترها بر فروشویی نیکل، مس، روی و کادمیم از فیلتر کیک کم‌عیار انجام شده است. اثر پارامترهای زمان، دما، اندازه ذرات، pH، نسبت جامد به مایع و میزان تزریق هوا یا ازن بر فروشویی با طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ در پنج سطح بررسی شد. ۸۴/۶۶ درصد نیکل، ۸۵/۸۷ درصد مس، ۷۴/۸۶ درصد کادمیم و ۸۶/۱۳ درصد روی با فروشویی اسیدی گرماگیر و خودبه‌خودی بازیابی شدند. مقدار pH برابر ۲/۵، زمان ۲/۵ ساعت در ۵۰ درجه سانتیگراد و با ذرات ۸۸ میکرونی و نسبت جامد به مایع ۰/۸ گرم بر میلی‌لیتر و بدون تزریق هوا/ازن از شرایط بهینه هستند. چهار معادله درجه دوم برای پارامترهای مستقل حداکثر بازیابی پیشنهاد شدند. در فروشویی، مکانیسم نفوذ برای نیکل و مس و مکانیسم‌های واکنش شیمیایی و نفوذ برای روی و کادمیم کنترل‌کننده بوده‌اند.

**کلمات کلیدی:** فروشویی، فیلتر کیک، روش سطح پاسخ، مدلسازی ترمودینامیکی و مدلسازی سینتیکی.

## ۱- مقدمه

پسماندهای صنعتی و فیلتر کیک‌ها یکی از منابع مهم برای تامین فلزات مورد نیاز صنایع می‌باشند. بازیابی فلزات از این منابع به دلایل اجرای طرح توسعه پایدار و حفظ محیط‌زیست و تامین منابع این فلزات با صرفه اقتصادی، دارای اهمیت می‌باشند. فیلتر کیک کم‌عیار خروجی واحد بازیابی نیکل در کارخانه تولید روی، حاوی مقادیری از نیکل، مس، روی و کادمیم است. دستیابی به روشی مقرون به صرفه و ساده به منظور بازیابی همزمان چند فلز از فیلتر کیک، تا کنون در مطالعات قبلی ارائه نشده است [۱] و [۲]. استخراج فلزات از منابع اولیه برای استفاده در صنایع، بازیابی مجدد فلزات از پسماندهای صنعتی با هدف ارزش افزوده، از مراحل تفکر اقتصاد دایره‌ای پسماندهای صنعتی است [۳]. فرآیندهای اصلی برای بازیابی فلزات از منابع

اولیه یا ثانویه شامل پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی هستند. برای ذوب مواد اولیه در دمای بالا طی فرآیند پیرومتالورژی [۴]، نیاز به استفاده از کوره‌های صنعتی برای تامین دماهای بسیار بالا می‌باشد. این شرایط در واحدهای صنعتی کوچک [۳] به دلیل تولید گازهای سمی و خطرناک [۵] در بازیابی فلزات از منابع کم‌عیار، فرآیند مذکور غیر اقتصادی می‌باشد [۶] و [۷]. اما دما و زمان، دو پارامتر مهم در فرآیند پیرومتالورژی هستند [۸]. در فرآیند هیدرومتالورژی، از محلول‌های آبی یا آلی برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. این فرآیند در مقایسه با فرآیند پیرومتالورژی، با کنترل آسان‌تر، دقیق‌تر و قابل پیش‌بینی‌تر می‌باشد [۹]. همچنین روشی به عنوان اولین گام در فرآیند هیدرومتالورژی، از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی مناسب است [۱۰]. ترکیب فرآیندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی نیز با افزایش مصرف انرژی همراه است [۱۱]. شکل (۱)، نشان‌دهنده مراحل فرآیند هیدرومتالورژی برای بازیابی فلزات می‌باشد [۱۲].



شکل ۱- مراحل فرآیند هیدرومتالورژی برای بازیابی فلزات [۱۲]

Fig. (1). Hydrometallurgical process steps in metal recovery [12]

طی فرآیند فروشویی و به کمک حلال‌های آبی (آب، اسیدها و قلیاها)، ترکیب‌های مختلف فلزات هدف از فاز جامد وارد فاز محلول می‌شوند [۱۳]. استفاده از برخی اسیدهای غیرآلی مانند اسید کلریدریک، سولفوریک و نیتریک [۱۴] و [۱۵] برای انحلال ترکیبات اکسیدی یا سولفیدی فلزات، در فروشویی رایج است. استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون یا فروشویی تحت فشار برای حذف ناخالصی پس از ذوب [۱۶] و استفاده از باکتری در فرآیندهای فروشویی زیستی [۱۷] کاربردی است. تبدیل گاز دی‌اکسید سولفور تولیدی در فرآیند پیرومتالورژی، به اسید سولفوریک یک مزیت است [۱۸]. برخی پارامترها از جمله: انتخاب‌پذیری، هزینه، ماهیت پسماندها، احیا و بازیابی حلال‌ها در انتخاب عامل اکسیداسیون [۱۸] و [۱۹]، میزان pH و نوع

ترکیبات در فرو شویی اسیدی روی و کادمیم [۲۰] و [۲۱] و مس و کروم [۲۲] برای فرآیند فرو شویی مهم می‌باشند. افزایش زمان و هزینه در فرآیندهای زیست فناوری در فرو شویی، اجتناب‌ناپذیر می‌باشند اما برخی روش‌های شیمیایی به افزایش راندمان کمک شایانی می‌کنند [۲۳]. کاهش مصرف آب، اسید و انرژی [۲۴]، افزایش انتخاب‌پذیری حلال‌های آبی و اسیدی [۲۵] و [۲۶] و انتخاب سیستم‌های هم‌افزا [۲۷] از اهداف مهم این فرآیند می‌باشد. پیش‌آمایش ماده اولیه موجب افزایش بازده فرآیند فرو شویی به دلیل تغییرات ساختاری ترکیبات، حذف رطوبت و افزایش تخلخل می‌شود. بخصوص برشته‌کردن<sup>۱</sup> پسماند صنعتی در ۳۰۰ درجه سانتیگراد [۲۸]، کلاسینه کردن سنگ معدن در ۵۴۰ درجه سانتیگراد [۲۹]، برشته‌کردن آلکالی در ۹۴۰ درجه سانتیگراد [۳۰]، ترکیب سنگ معدن با آب در ۲۵ درجه سانتیگراد [۳۱]، استخراج ابتدایی مس با سانتریفوژ [۶] و حذف رطوبت از سنگ معدن در ۶۵۰ درجه سانتیگراد [۳۲]، از نمونه‌های پیش‌آمایش موثر هستند. تزریق هوا به مخلوط اسید سولفوریک و سنگ معدن [۳۳] و [۳۴]، استخراج نیکل از ترکیبات پایه گلی سین [۳۵]، استفاده از اسید کلریدریک [۳۶]، برر سی تغییرات دور همزن [۳۷]، انحلال سولفات نیکل با اسید سولفوریک [۳۸]، کاهش مصرف اسید [۳۹]، انحلال فلز روی با آب [۳۱]، افزودن سدیم کلراید به انحلال [۴۰]، استفاده از گلیسرول و اسید سولفوریک [۴۱] و تبدیل سولفید فلزی به کلرید فلزی به کمک سدیم کلراید و اکسیژن [۴۲]، از نمونه‌های فرو شویی در تحقیقات اخیر می‌باشند.

در این مطالعه، اثر پارامترهای زمان، دما، نسبت جامد به مایع، اندازه ذرات، تزریق اکسیژن و pH بر فرو شویی همزمان نیکل، مس، روی و کادمیم از فیلتریک کم‌عیار با روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفته و بهینه‌سازی شدند. بر اساس نتایج مطالعات قبلی و اثر ناچیز تغییر سرعت همزن بر میزان بازده، سرعت همزن برابر ۴۰۰ دور در دقیقه ثابت در نظر گرفته شد. به دلایل زیست‌محیطی، اسید سولفوریک جایگزین اسید نیتریک و اسید کلریدریک شد. همچنین به دلیل بهینه سازی فرآیند در دمای پایین و زمان کوتاه‌تر، صرفه‌جویی انرژی نیز صورت پذیرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

برای آماده‌سازی، حرارت‌دهی به منظور حذف رطوبت و آماده شدن برای خردایش انجام شد. به همین منظور، ۷۰۰ گرم از فیلتریک کم‌عیار دریافت شده از شرکت مهسان روی دلیجان به مدت ۱۲ ساعت در کوره‌ای با دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد، تحت حرارت قرار گرفت. آسیاب گلوله‌ای برای خرد کردن فیلتریک استفاده شد. الک‌هایی با اندازه‌های ۱۷۷، ۱۴۹، ۸۸، ۶۳ و ۴۴ میکرون برای دانه‌بندی ذرات به کار برده شد. آنالیز اشعه ایکس فلورسانس برای شناسایی عناصر موجود در نمونه فیلتریک انجام شد. در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر و اسید سولفوریک ۹۸ درصد استفاده شد. بنا به دلایل زیست‌محیطی، از اسید کلریدریک و اسید نیتریک فقط به منظور انحلال فیلتریک جهت اندازه‌گیری ترکیب درصد فلزات موجود در آن، استفاده شده است.

<sup>1</sup> Roasting

+ E- mail: aghaemi@iust.ac.ir

\*: عهده دار مکاتبات

## ۱-۲- روش آزمایش

فیلتر کیک آماده شده از مرحله پیش آمایش، برای شروع آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر بر فرآیند فروشویی براساس مطالعات انجام شده و آزمایش‌های غربالگری، انتخاب شدند. شش پارامتر زمان، اندازه ذرات، نسبت جامد به مایع، دما، میزان تزریق هوا/ازن و pH؛ برای بررسی انتخاب شدند. ۵ سطح برای ۶ پارامتر در نرم‌افزار طراحی آزمایش - طراحی مرکب مرکزی، مطابق جدول (۱) در نظر گرفته و ۵۲ آزمایش انجام شد. پارامتر تزریق هوا یا ازن در فروشویی اتمسفریک به منظور انحلال ترکیب سولفید آهن نیکل، مدنظر قرار گرفت. با نرم‌افزار طراحی آزمایش، ۵ سطح برای پارامترهای موثر در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها در سطوح ۱ و ۲، بدون تزریق هوا یا ازن، تزریق هوا در آزمایش‌های سطح سوم و تزریق ازن برای آزمایش‌های سطح ۴ و ۵، انجام شدند.

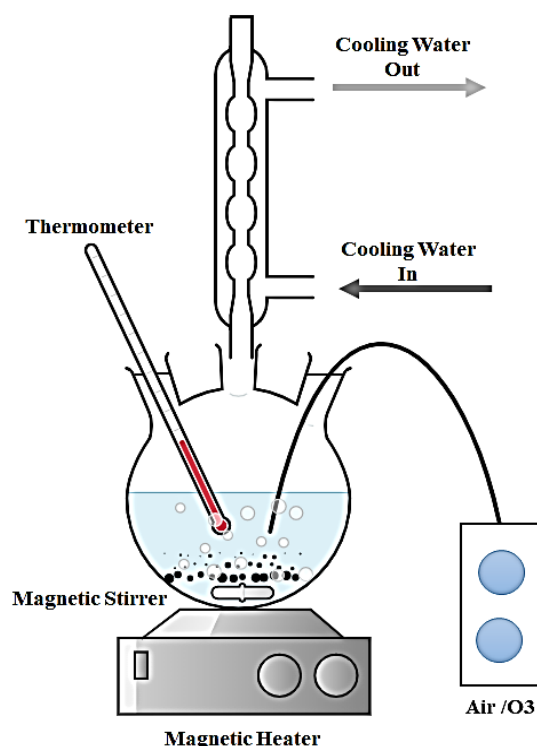
### جدول ۱- پارامترهای عملیاتی و سطوح آن‌ها در فرآیند فروشویی

Table 1. Levels of operating parameters in the leaching process

Level of Parameter	1	2	3	4	5
Time (A) (h)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Temperature (B) (°C)	40	50	60	70	80
Solid/ Liquid (C) (gr/150cc)	7.5	9.0	10.5	12.0	13.5
Particle Size (D) (mic)	177	149	88	63	44
Air/ O <sub>3</sub> injection (E) *	0.0	0.25	0.5	0.75	1.0
pH (F)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5

\*: 0.0 and 0.25: Without injection, 0.5: Air injection, 0.75 and 1.0: O<sub>3</sub> injection.

برای شروع آزمایش‌ها، حجم مشخص ۱۵۰ سی سی از محلول حاوی اسید سولفوریک و آب با pH مشخص باید تهیه شود. تنظیم دقیق مقدار pH با دستگاه pH متر انجام می شود. از بالن سه دهانه شیشه‌ای به عنوان ظرف آزمایش استفاده شده است. دماسنج و همزن در بالن موجود می‌باشند. برای تنظیم دما از گرمکن استفاده گردید (شکل (۲)). مقدار مورد نظر فیلتر کیک برای هر آزمایش، پس از حصول دمای محلول به محلول اضافه می‌شود. هوا یا ازن در صورت نیاز، با شدت جریان مشخص به هر آزمایش تزریق می‌شوند. پس از سپری شدن زمان ترکیب و تکمیل فرآیند برای هر آزمایش، پسماند جامد از محلول با قیف بوختر جداسازی می‌شود. برای اندازه‌گیری میزان فلزات بازیابی شده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله (AAS/مدل: WFX-220B) کمک گرفته شد. تکرار آزمایش‌ها طی سه مرحله به دلیل اطمینان از نتایج انجام شد. میزان خطا طی تکرارها،  $\pm 2\%$  درصد بوده است.



شکل ۲- فرآیند فروشویی فیلترکیک کم عیار

Fig. (2): Low-grade filter cake leaching process

## ۲-۲- نظریه فرآیند

ترکیبات اکسیدی و سولفیدی فلزات موجود در فیلتر کیک به کمک اسید سولفوریک، به ترکیبات سولفات تبدیل می شوند [۴۳]. راندمان بازیابی هر فلز با معادله (۱) محاسبه می شود.

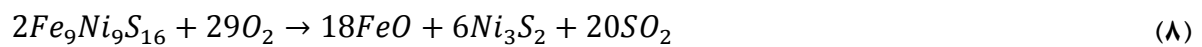
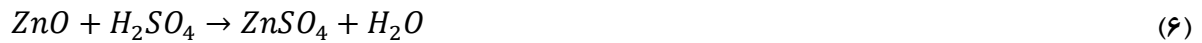
$$\text{Extraction (\%)} = \frac{X_2 - X_1}{X_1} \times 100 \quad (1)$$

$X_1$  مقدار هر فلز قبل از فرآیند فروشویی و  $X_2$  مقدار هر فلز بعد از فرآیند فروشویی هستند. ضریب همبستگی براساس مقادیر واقعی و پیش بینی شده توسط مدل مطابق معادله (۲) محاسبه می شود:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{\text{predicted}} - X_{\text{actual}})^2}{(X_{\text{predicted}} - X_{\text{mean}})^2} \quad (2)$$

$X_{\text{actual}}$  و  $X_{\text{predicted}}$  مقادیر تجربی و پیش‌بینی با طراحی آزمایش،  $X_{\text{mean}}$  مقدار میانگین داده و  $n$  تعداد نقاط داده است.

واکنش بین ترکیبات موجود در فیلتر کیک و اسید سولفوریک به ترتیب، مطابق معادله‌های (۳) تا (۸) است. فروشویی سرب و پنتلاندیت مطابق واکنش‌های (۷) و (۸)، به ترتیب انجام می‌شود [۴۴] و [۴۵]. اما در شرایط فروشویی اتمسفری، این ترکیبات حل نمی‌شوند و نیازمند فروشویی تحت فشار و دمای بالا هستند.



### ۳-۲- ترمودینامیک فرآیند فروشویی

میزان بازیابی فلزات مورد نظر نه تنها تو سطر ترمودینامیک، بلکه تو سطر عوامل جنبشی نیز تعیین می شود. معادلات ذیل برای محاسبه مقادیر سه پارامتر اصلی ترمودینامیکی استفاده شدند.

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (۹)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۱۰)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (۱۱)$$

$\Delta G$ : انرژی آزاد گیبس،  $\Delta H$ : آنتالپی،  $\Delta S$ : آنتروپی، ثابت جهانی گاز (R) برابر با ۸/۳۱۴ ژول بر مول کیلوگرم، T دمای مطلق محلول (K) و ضریب توزیع برابر  $K_d$  است.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- نتایج طراحی آزمایش

مقادیر در صد وزنی ترکیبات و عناصر در فیلتر کیک (اندازه‌گیری شده با آنالیز اشعه ایکس فلورسانس) در جدول (۲) قابل مشاهده است.

جدول (۲): نتایج آنالیز شناسایی عناصر در فیلتر کیک

Table (2): Analysis report of element identification in filter cake

Elements	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CaO	Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cd	Na <sub>2</sub> O	Zn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt %	36.101	24.400	12.676	7.461	7.496	2.593	1.957	1.737	1.536
Elements	Pb	Ni	MgO	Cu	Sr				
Wt %	1.458	1.045	0.734	0.485	0.141				

براساس آنالیز واریانس<sup>۲</sup>، مقدار پی<sup>۳</sup> کمتر از ۰/۰۵ و مقدار عدم تناسب<sup>۴</sup> بزرگتر از ۰/۰۵ برای هر مدل قابل قبول هستند. طبق نتایج مدل در جدول (۳)، شرایط پیش گفته برای هر چهار فلز مورد تایید است. لذا آنالیز واریانس مدل کوادراتیک<sup>۵</sup> و مدل 2FI، مورد تایید است.

جدول (۳): مقادیر آنالیز واریانس برای مدل‌های پیشنهادی فرآیند فروشویی

Table (3): Variance analysis report for proposed leaching process models

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Ni</b>						
Quadratic vs 2FI	66.51	6	11.08	13.27	< 0.0001	<b>Suggested</b>
<b>Cu</b>						
Quadratic vs 2FI	50.60	6	8.43	4.61	0.0030	<b>Suggested</b>
<b>Zn</b>						
Quadratic vs 2FI	151.20	6	25.20	12.76	< 0.0001	<b>Suggested</b>
<b>Cd</b>						
Quadratic vs 2FI	1223.84	6	203.97	180.54	< 0.0001	<b>Suggested</b>

<sup>2</sup> Analysis of variance (ANOVA)

<sup>3</sup> p-value

<sup>4</sup> Lack of fit

<sup>5</sup> Quadratic

بر اساس نتایج مدل، ضریب همبستگی برای نیکل برابر ۰/۹۴۹۷، مس برابر ۰/۹۱۶۴، روی برابر ۰/۹۳۶۸ و کادمیم ۰/۹۸۳۷ به دست آمده است. آنالیز واریانس مدل کوادراتیک مورد تایید برای چهار فلز نیکل، مس، روی و کادمیم در پیوست الف آورده شده است. طبق جداول پیوست الف، بسیاری از پارامترها و در هم کنش‌ها که فاکتور پی آن‌ها بیشتر از ۰/۰۵ است، تاثیرگذار نیستند و در معادلات (۱۲) تا (۱۵) حذف شده‌اند. این معادلات، نشان دهنده اثر پارامترهای بررسی شده بر راندمان بازیابی فلزات هدف هستند. پارامترها کدگذاری شده‌اند که عبارتند از: زمان (A)، دما (B)، اندازه ذرات (C)، pH (D)، نسبت جامد به مایع (E) و تزریق هوا یا ازن (F). مقادیر مثبت برای هر پارامتر، نشان‌دهنده اثر گذاری مثبت و هم‌افزا می‌باشد و بالعکس، مقادیر منفی برای هر پارامتر نشان‌دهنده اثر گذاری منفی و متضاد است. پارامترهای زمان و نسبت جامد به مایع به عنوان اثرگذارترین پارامتر هستند. یعنی با افزایش زمان و میزان جامد در محیط آزمایش، راندمان بازیابی افزایشی خواهد بود.

$$Ni\% = 80.50 + 0.4586A + 2.53C - 0.4609D - 0.4871F - 0.5080BC \quad (12)$$

$$- 0.4661CE + 0.9261B^2 - 0.9147C^2 - 0.4475E^2 - 0.3257F^2$$

$$Cu\% = 80.74 + 2.31C - 2.07F - -0.5459CE + +0.8147B^2 - 0.7549C^2 - \quad (13)$$

$$Cd\% = +73.31 + 0.4667A + 2.88C - 1.14D - 0.5147F - 1.17C^2 - 5.29D^2 \quad (14)$$

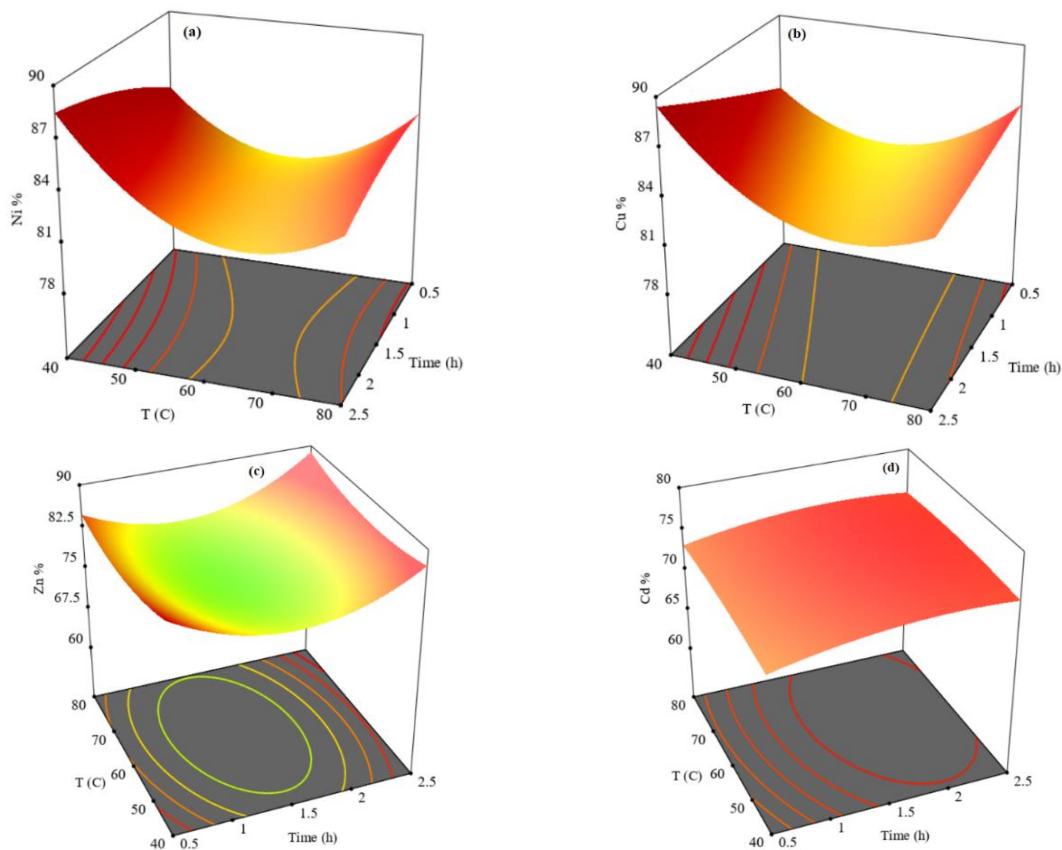
$$- 2.05E^2 - 0.9487F^2$$

$$Zn\% = +77.22 + 0.6709A + 0.6435B + 2.32C - 0.7514F - 1.28AE + 1.15AF \quad (15)$$

$$+ 0.5584BF - 1.79EF + 1.53A^2 + 0.5375B^2 - 0.9194C^2$$

$$- 1.04E^2$$

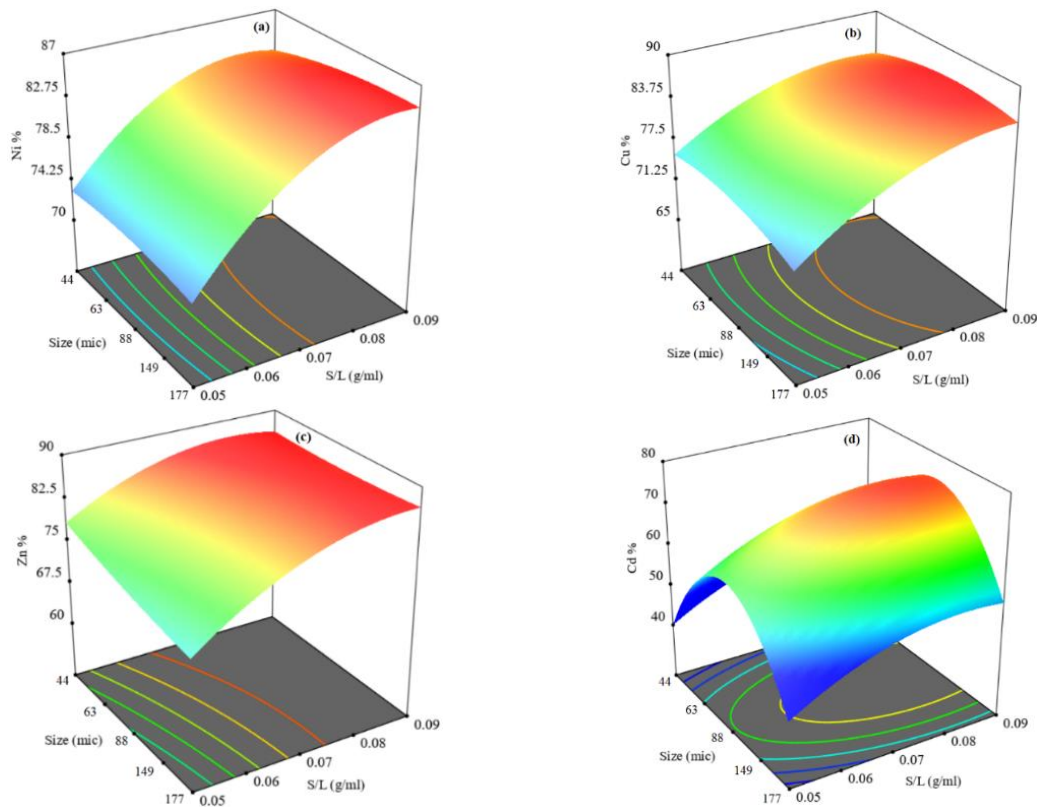
کاهش راندمان فرو شویی به دلیل خرج عامل اکسیدکننده در اثر افزایش دما، اتفاق می‌افتد [۴۶]. بر اساس شکل (۳)، حداکثر راندمان بازیابی چهار فلز در شرایطی با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و طی مدت زمان ۲/۵ ساعت، برقرار می‌باشد. انجام فرآیند در دماهای پایین تر به دلیل کاهش مصرف انرژی، مدنظر این تحقیق است [۴۷]. اما با افزایش زمان، فرصت بیشتری برای تماس دو فاز و انتقال جرم فراهم می‌شود و در نتیجه راندمان نیز افزایش می‌یابد [۴۸].



شکل ۳- اثر دو پارامتر زمان و دما بر راندمان بازیابی (a) نیکل، (b) مس، (c) روی و (d) کادمیم

**Fig. (3): Time and temperature effect on recovery of (a) nickel, (b) copper, (c) zinc and (d) cadmium**

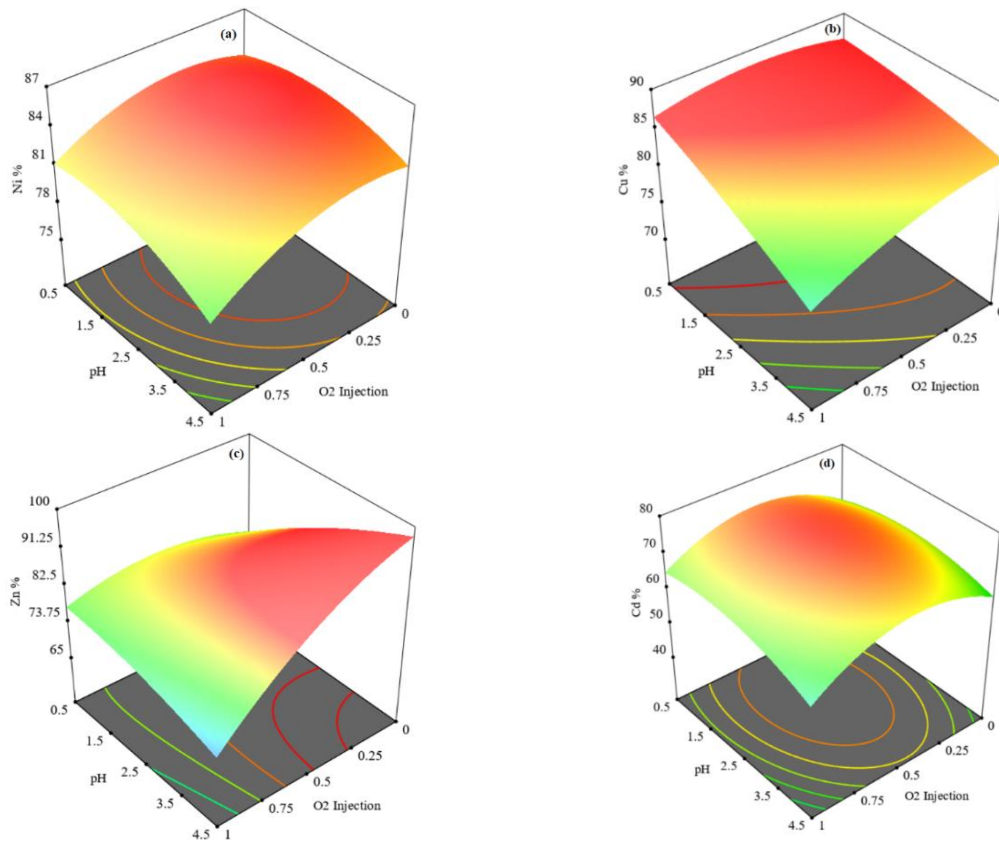
با افزایش سطح تماس به واسطه افزایش نسبت جامد در محیط، شرایط افزایش راندمان بازیابی به دلیل افزایش انتقال جرم فراهم می‌شود. اندازه ذرات، تاثیرات متفاوتی بر راندمان فروشویی دارند. کوچک بودن اندازه به افزایش سطح تماس و در نتیجه افزایش انتقال جرم کمک شایانی می‌نماید [۴۹] و [۵۰]. اما در صورت ریز بودن بیش از حد ذرات، شرایط جداسازی از فاز محلول در پایان فرآیند فروشویی بسیار مشکل خواهد بود. حتی امکان به هم چسبیدن ذرات بسیار ریز و تشکیل گلوله ای ذرات و ایجاد اشکال در هم خوردن محلول نیز وجود دارد [۵۱]. مطابق شکل (۴)، حداکثر راندمان در شرایط نسبت جامد به مایع ۰/۰۸ گرم بر سی‌سی و اندازه ذرات ۸۸ میکرون به دست آمده است.



شکل ۴- اثر نسبت جامد به مایع و اندازه ذرات بر بازیابی فروشویی (a) نیکل، (b) مس، (c) روی و (d) کادمیم

**Fig. (4): Solid-to-liquid ratio and particle size effect on recovery of (a) nickel, (b) copper, (c) zinc and (d) cadmium**

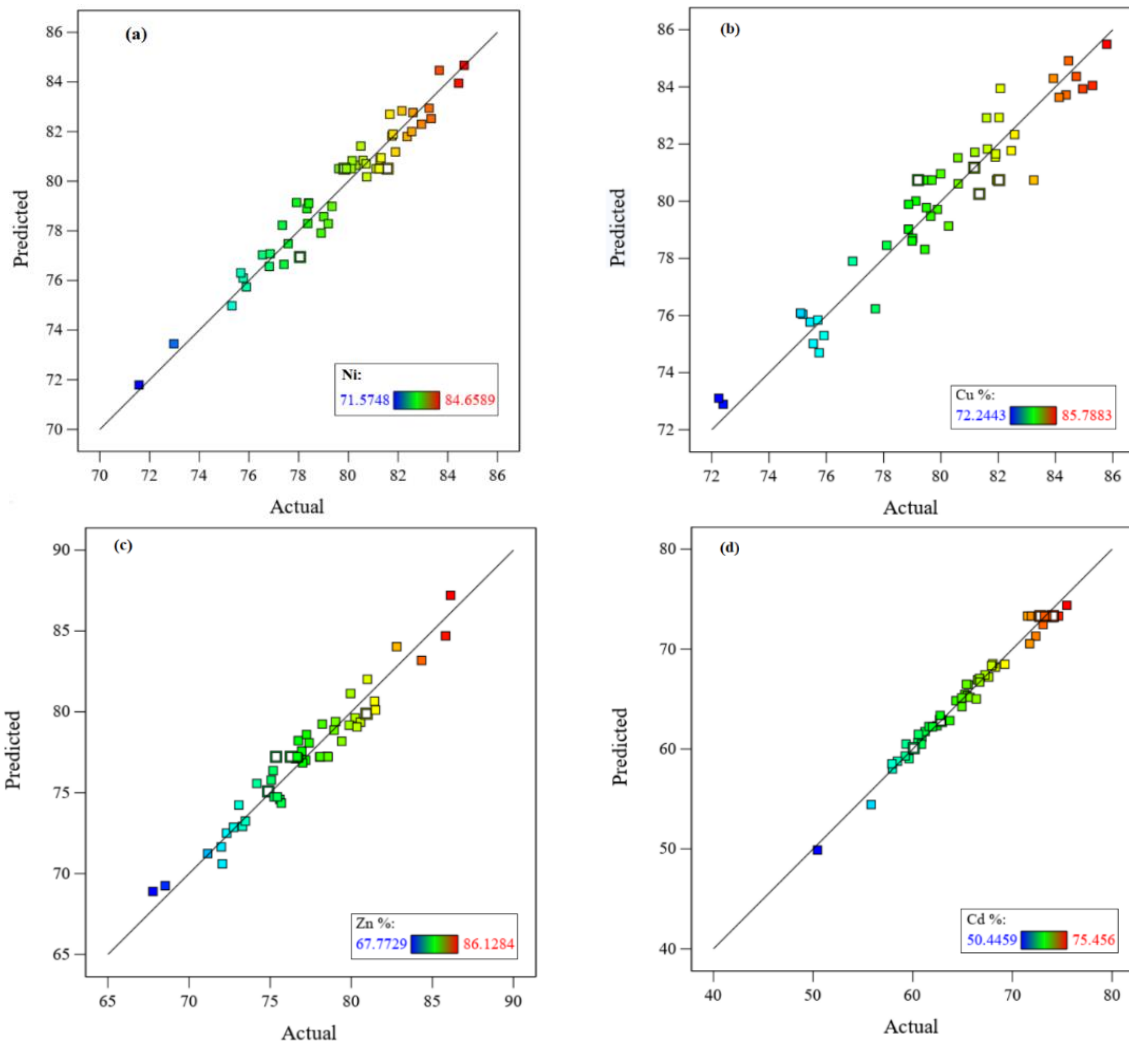
مقدار یون‌های عامل اکسیدکننده با مقدار pH نسبت عکس دارد. یعنی با کاهش مقدار pH، مقدار یون اکسیدکننده در محیط واکنش افزایش یافته و در نتیجه راندمان بازیابی فلزات هدف نیز افزایش می‌یابد. ایجاد تلاطم در محیط آزمایش، منجر به کاهش میزان تماس بین فاز جامد و مایع می‌شود و در نتیجه تزریق هوا یا ازن، محیط را متلاطم و راندمان را کاهش می‌دهد. حضور اکسیژن اضافی در محیط، امکان عبور از میزان اشباع را میسر می‌کند [۵۲]. شکل (۵) نشان می‌دهد که راندمان بازیابی در pH برابر ۲/۵ و بدون تزریق هوا/ازن در بیشترین مقدار می‌باشد.



شکل ۵- تاثیر پارامترهای تزریق هوا/ ازن و pH بر بازیابی (a) نیکل، (b) مس، (c) روی و (d) کادمیم

**Fig. (5): Effect of air/O<sub>3</sub> injection and pH parameters on leaching recovery of (a) nickel, (b) copper, (c) zinc and (d) cadmium**

شکل (۶)، داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل در مقابل داده‌های واقعی را نشان می‌دهد. هر چه داده‌ها به خط ۴۵ درجه نزدیک‌تر باشند، همبستگی بین داده‌های پیش‌بینی شده و واقعی بیشتر است. با توجه به شکل زیر، قابل مشاهده است که مدل درجه دوم معرفی شده برای داده‌های این تحقیق مورد تایید می‌باشد.



شکل ۶- اثر مقادیر پیش‌بینی‌شده - مقادیر واقعی برای (a نیکل، (b مس، (c روی و (d کادمیم

**Fig. (6): Plot of predicted versus actual for recovery of (a) nickel, (b) copper, (c) zinc, and (d) cadmium.**

جدول (۴) نشان‌دهنده مقدار بهینه برای هر پارامتر برای بیشترین میزان بازیابی فلزات نیکل، مس، روی و کادمیم، می‌باشد.

جدول (۴): مقدار بهینه پارامترهای موثر بر بازیابی نیکل، مس، روی و کادمیم

**Table (4): Best parameter values for simultaneous recovery of nickel, copper, zinc and cadmium metals**

Parameter	Time (h)	Temperature (o C)	Solid/Liquid (gr/cc)	Size (mic)	Air/O3	pH	Recovery Percent (%)			
							Ni	Cu	Zn	Cd
Value	2.5	50	0.08	88	Without Injection	2.5	84.67	85.49	86.13	74.86

بهینه‌سازی فرآیند از طریق کاهش انرژی مصرفی و هزینه، یکی از اهداف این پژوهش می‌باشد. لذا انجام فروشویی با کاهش دما و زمان فرآیند، راه نیل به هدف است. به همین منظور دمای فرآیند با کاهش ۱۰ درجه‌ای، یعنی دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، و زمان با کاهش ۳۰ دقیقه‌ای، به مدت ۲ ساعت، برای شرایط کاهش مصرف انرژی و هزینه مدنظر است. در آزمایش جدید با شرایط پیش گفته، راندمان بازیابی دو فلز نیکل و مس، افزایش یافته است اما اثر کاهشی بر راندمان بازیابی دو فلز روی و کادمیم داشته است. نتایج در جدول (۵) قابل مشاهده است.

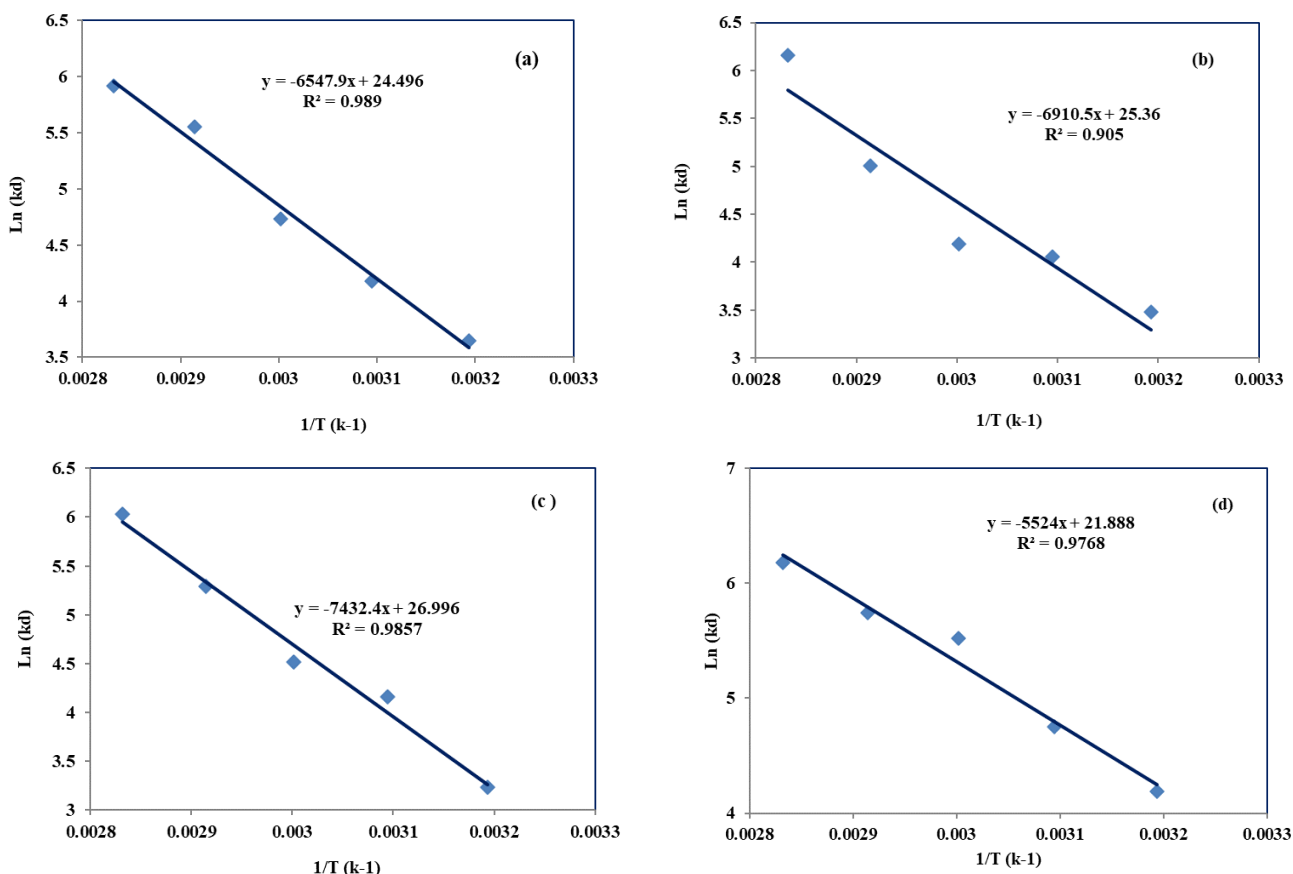
جدول (۵): مقدار پارامترهای موثر با هدف بهینه‌سازی فرآیند

Table (5): Parameter values with the aim of reducing process time and temperature

Parameter	Time (h)	Temperature (o C)	Solid/Liquid (gr/cc)	Size (mic)	Air/O3	pH	Recovery Percent (%)			
							Ni	Cu	Zn	Cd
Value	2	40	0.08	88	Without Injection	2.5	88.55	88.71	83.92	72.86

## ۲-۳- مدل‌سازی ترمودینامیکی

به منظور تخمین پارامترهای ترمودینامیکی، پنج آزمایش در شرایط بهینه مطابق جدول شماره (۴) اما در دماهای ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد، انجام شد. مطابق معادله (۱۱)، تغییرات ثابت تعادل ترمودینامیکی به صورت  $\ln K_d$  در مقابل معکوس دماها در شکل (۷) ترسیم شده است. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی و آنتروپی به ترتیب با استفاده از شیب و بریدگی نمودارهای حاصله امکان‌پذیر است.



شکل ۷- تعیین پارامترهای ترمودینامیکی براساس نمودار وانت هوف (a نیکل، b مس، c کادمیم و d روی

**Fig. (7): Leaching thermodynamic parameters versus Van't Hoff equation for recovery of (a) nickel, (b) copper, (c) cadmium and (d) zinc**

علامت منفی انرژی آزاد گیبس، نشان‌دهنده خودبخودی بودن واکنش می‌باشد. بر همین اساس، فرآیند فروشویی برای چهار فلز منتخب در این تحقیق، خودبخودی است. تغییرات آنتالپی مثبت نیز در بعضی واکنش‌ها، می‌تواند نشانگر خودبخودی بودن واکنش باشد. یعنی فرآیند فرو شویی گرماگیر بوده و با افزایش دما، راندمان بازیابی افزایشی می‌شود [۵۳] و [۵۴] که همراه با پیوند شیمیایی است [۵۵]. مقادیر آنتروپی نیز برای هر چهار فلز، مثبت بوده است. مثبت بودن این پارامتر، نشانگر افزایش حرکت یون‌ها و تمایل به انحلال یون‌ها در فروشویی جذب شیمیایی می‌باشد [۵۶] و [۵۷].

### ۳-۳- نتیجه‌گیری و ارایه پیشنهادها

در این تحقیق، فروشویی نیکل، مس، روی و کادمیم از فیلتر کیک مورد بررسی قرار گرفت. مطابق آنالیزهای انجام شده، فیلتر کیک حاوی چهار فلز هدف می‌باشد. اسید سولفوریک به عنوان حلال و عامل اکسیدکننده در فرآیند فروشویی مورد استفاده قرار گرفت که راندمان بازیابی فلزات مورد تایید است. شش پارامتر: زمان، دما، نسبت جامد به مایع، اندازه ذرات، pH و تزریق هوا یا ازن، به عنوان پارامترهای موثر بر فرآیند فروشویی

در نظر گرفته شدند. پارامتر نسبت جامد به مایع، تاثیرگذارترین پارامتر است. مطابق نتایج طراحی آزمایش‌ها و معادلات به دست آمده، ضریب همبستگی برای نیکل ۰/۹۴۹۷، مس ۰/۹۱۶۴، روی ۰/۹۳۶۸ و کادمیم ۰/۹۸۳۷ می‌باشد. فرآیند از نوع گرماگیر و به صورت خودبخودی است. ادامه و تکمیل این تحقیق نیازمند تحقیقات بیشتر در راستای فرآیندهای ناپیوسته، مطالعه و بررسی اقتصادی فرآیند پیوسته فروشویی، مطالعه و طراحی مقیاس نیمه صنعتی فرآیند می‌باشد.

#### ۴- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از جناب آقای دکتر تقی‌زاده و همکاران محترم شرکت مهسان روی دلیجان به منظور کمک‌های شایان در انجام این تحقیق، کمال تشکر و قدردانی را داریم.

1. Gan, H. S. A., Erdem, M. & Orhan, R. (1998). Heavy Metal Pollution Potential of Zinc Leach Residues Discarded in C inkur Plant. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, vol. 22 167–177.
2. Alipoor, Z. and Pourafshari Chenar, M. (2024). Lithium Extraction Methods from Primary and Secondary Resources: A Review. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 43(4), 1-42. In Persian.
3. Report on critical raw materials and the circular economy. Publications Office. (2018). <https://data.europa.eu/doi/10.2873/167813>.
4. Norgate, T. & Jahanshahi, S. (2010). Low grade ores - Smelt, leach or concentrate? *Minerals Engineering* vol. 23 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.002>.
5. Saguru, C., Ndlovu, S. & Moropeng, D. (2018). A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters. *Hydrometallurgy* 182, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>.
6. Mbaya, R. K. K., Ramakokovhu, M. M. & Thubakgale, C. K. (2013). Atmospheric pressure leaching application for the recovery of copper and nickel from low-grade sources. *South African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference* 255–268. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:119086852>.
7. Xie, Y., Xu, Y., Yan, L. & Yang, R. (2005). Recovery of nickel, copper and cobalt from low-grade Ni-Cu sulfide tailings. *Hydrometallurgy* vol. 80 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.005>
8. Abedi, F., Allahyari, S., Rahemi N., (2023). Treatment of Pharmaceutical Wastewater Using Inexpensive Photocatalysts of Copper Oxide-Ion Exchanged Clinoptilolite Under Visible Light. *Iranian Chemical Engineering Journal*, Vol. 22, No. 128, pp. 135-144, In Persian.
9. Hosseini, S.A., Khalilzade, M.A., Jamshidi, A., Ghabraei, R., (2011). Kinetic study of leaching of spent catalysts from steam reforming units in sulfuric acid environment. *Iranian Chemical Engineering Journal*. Vol. 10 - No. 55. In Persian.
10. Mahmoud, M. H. H. (2003). Leaching Platinum-Group Metals in a Sulfuric Acid / Chloride Solution. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. Vol. 55 - No. 4. 37–40. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0086-y>.
11. Masloboev, V. A., Seleznev, S. G., Svetlov, A. V. & Makarov, D. V. (2018). Hydrometallurgical processing of low-grade sulfide ore and mine waste in the arctic regions: Perspectives and challenges. *Minerals*. vol. 8. <https://doi.org/10.3390/min8100436>.
12. Kolbadinejad, S. & Ghaemi, (2023). A. Recovery and extraction of platinum from spent catalysts: A review. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 7, 100327. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100327>.

13. Ma, Z. yuan, Liu, Y., Zhou, J. kui, Liu, M. dan & Liu, Z. zhen. (2019). Recovery of vanadium and molybdenum from spent petrochemical catalyst by microwave-assisted leaching. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 26, 33–40. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1707-y>.
14. Masloboev, V. A., Seleznev, S. G., Makarov, D. V. & Svetlov, (2014). A. V. Assessment of eco-hazard of copper-nickel ore mining and processing waste. *Journal of Mining Science* vol. 50 559–572. <https://doi.org/10.1134/S106273911403017X>.
15. Abramov, A. & Avdohin, V. M. (1998). Oxidation of Sulfide Minerals in Beneficiation Processes. CRC Press, . ISBN 9056995707, 9789056995706.
16. Harris, G. B. & Lakshmanan, V. I. (2009). Process for the recovery of value metals from base metal sulfide ores, US7968065B2.
17. Riyahi Medvara,, S. & Zare, K. (2024). Bioleaching of Copper Concentrate Using a Mixture of Moderate Thermophilic Bacteria. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 43(4), 241-250. In Persian.
18. Andrew, G. & New, R. (2012). Process for Atmospheric Leaching of Laterite Ores Using Hypersaline Leach Solution. *International search report*. PCT/AU2009/000318.
19. Sulcius, A., Griskonis, E. & Zmuidzinaviciene, N. (2019). Copper Dissolution in Concentrated Sulfuric Acid. *World Journal of Chemical Education*. 7(3):196-202. <https://doi.org/10.12691/wjce-7-3-2>
20. Gharabaghi, M., Irannajad, M. & Azadmehr, A. R. (2012). Leaching behavior of cadmium from hazardous waste. *Separation and Purification Technology*. 86, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.014>.
21. Sumalatha, J., Naveen, B. P. & Malik, R. K. (2019). Efficiency of washing techniques for removal of heavy metals from industrial sludge. *Pollution* 5, 189–198. <https://doi.org/10.22059/poll.2018.264574.507>.
22. Jin, Z., Liu, T., Yang, Y. & Jackson, D. (2014). Leaching of cadmium, chromium, copper, lead, and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 104, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.02.003>.
23. Mahmoudian, M., Ghaemi, A., Shahhosseini, Sh., (2015). Removal of Bayer Process Carbonate Contaminants Using Chemical Methods. *Iranian Chemical Engineering Journal*. Vol. 14 - No. 81. In Persian. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.016>.
24. Kolbadinejad, S. & Ghaemi, A. (2024). Optimization of atmospheric leaching parameters for cadmium and zinc recovery from low-grade waste by response surface methodology (RSM). *Scientific Reports*. 14, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52088-2>.
25. Nguyen, V. T. Riaño, S. Aktan, E. Deferm, C. Fransaeer, J. & Binnemans, K. (2021). Solvometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9, 337–350. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07355>.

26. Binnemans, K. & Jones, P. T. (2017). Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 3, 570–600. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0128-2>.
27. Cheng, C.Y. Boddy, G. Zhang, W. Godfrey, M. Robinson, D.J. Pranolo, Y. Zhu, Z. Wang, W. (2010), Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 - Selection of a synergistic SX system. *Hydrometallurgy* 104, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.009>.
28. Li, J. Li, X. Hu, Q. Wang, Z. Zhou, Y. Zheng, J. Liu, W. Li, L. (2009). Effect of pre-roasting on leaching of laterite. *Hydrometallurgy* 99, 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.006>.
29. Javanshir, S., Mofrad, Z. H. & Azargoon, A. (2018). Atmospheric pressure leaching of nickel from a low-grade nickel-bearing ore. *Physicochem Problems of Mineral Processing*. 54, 890–900. <https://doi.org/10.5277/ppmp1891>.
30. Wulandari, W., Soerawidjaja, T. H., (2018). Alifiani, D. & Rangga, D. A. The effect of pre-treatments to the nickel limonite leaching using dissolved gaseous SO<sub>2</sub>-air. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 285. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/285/1/012006>.
31. Safarzadeh, M. S. & Moradkhani, D. (2010). The effect of heat treatment on selective separation of nickel from Cd-Ni zinc plant residues. *Separation and Purification Technology*. 73, 339–341. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.019>.
32. Zhou, S. *et al.* (2016). Mechanism of sodium chloride in promoting reduction of high-magnesium low-nickel oxide ore. *Scientific Reports*. 6, 1–12. doi: 10.1038/srep29061.
33. Kobayashi, H., Shoji, H., Asano, S. & Imamura, M. (2018). Selective nickel leaching from nickel and cobalt mixed sulfide using sulfuric acid+1. *Material Transactions*. 59, 1458–1464. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018080>.
34. Morcali, M. H., Khajavi, L. T., Aktas, S. & Dreisinger, D. B. (2019). Oxidative dissolution of nickel matte in dilute sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 185, 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.010>.
35. Eksteen, J. J., Oraby, E. A. & Nguyen, V. (2020). Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine-rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system. *Mineral Engineering*. 145, 106073. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106073>.
36. Tran, T. T., Liu, Y. & Lee, M. S. (2021). Separation of cobalt, nickel, and copper metal using the mixture of HCl in ethylene glycol and Aliquat 336 in kerosene. *Journal of Materials Research and Technology*. 14, 2333–2344. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.139>.
37. MacCarthy, J., Nosrati, A., Skinner, W. & Addai-Mensah, J. (2016). Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore. *Hydrometallurgy* vol. 160 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.004>.

38. Xiao, W., Chen, X., Liu, X., Zhao, Z. & Li, Y. (2021). A method for extracting valuable metals from low nickel matte by non-oxidative leaching with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Separation Purification Technology*. 270, 118789. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118789>.
39. Sahu, S. K., Razi, M. K., Beuscher, M. & Chagnes, A. (2020). Recovery of metal values from ni-cd cake waste residue of an iranian zinc plant by hydrometallurgical route. *Metals (Basel)*. 10. <https://doi.org/10.3390/met10050655>.
40. Thubakgale, C. K., Mbaya, R. K. K. & Shongwe, M. B. (2019). Characteristics of Leaching of Nickel from a Mafic Overburden in Sulfuric Acid and Sodium Chloride Medium at Atmospheric Pressure. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 71, 4616–4623. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03824-x>.
41. Venkataseetharaman, A., Mishra, G., Ghosh, M. K. & Das, G. K. (2021). Role of Glycerol Oxidation Pathways in the Reductive Acid Leaching Kinetics of Manganese Nodules Using Glycerol. *ACS Omega* 6, 14903–14910. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00730>
42. Imideev, V. A., Aleksandrov, P. V., Medvedev, A. S., Bazhenova, O. V. & Khanapieva, A. R. (2014). Nickel Sulfide Concentrate Processing Using Low-Temperature Roasting with Sodium Chloride. *Metallurgist* 58, 353–359. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9915-1>
43. Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M. O. & Golshan, N. H. (2008). Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Separation Purification Technology*. 58, 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.016>.
44. McDonald, R. G. & Li, J. (2020). The high temperature co-processing of nickel sulfide and nickel laterite sources. *Minerals* 10. <https://doi.org/10.3390/min10040351>.
45. Liu, H. Wang, S. Fu, L. Zhang, G. Zuo, Y. Zhang, L. (2022). Mechanism and kinetics analysis of valuable metals leaching from copper-cadmium slag assisted by ultrasound cavitation. *Journal of Cleaner Production*. 379. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134775>
46. Wang, P., Liu, X., Zeng, G., Ma, J. & Xia, F. (2022). Effects of Temperature on the Leaching Behavior of Pb from Cement Stabilization/Solidification-Treated Contaminated Soil. *Separations* 9. <https://doi.org/10.3390/separations9120402>.
47. Li, C. & Tang, K. H. D. (2023). Effects of pH and Temperature on the Leaching of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate and Di-n-butyl Phthalate from Microplastics in Simulated Marine Environment. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 13, 1–12. <https://doi.org/10.33263/BRIAC133.269>
48. Kassab, W. A. Ebrahim, A. Gawad, E. A., Salah, S. & Salem, A. R. (2023). Modeling and simulation studies for leaching of some valuable metals from Southwestern Sinai, Egypt. *Quest Journal of Research in Environmental and Earth Sciences*. 9, 2348–2532.
49. Zhou, L. Kang, S. Yang, J. Wang, X. Yu, H. Wan, Y. (2023). Effect of particle size on the leaching of a weathered crust elution-deposited rare earth ore. *Hydrometallurgy*. 222. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106200>

50. WANG, X. QIN, W. JIAO, F. Yang, C. LI, W. Zhang, Z. ZHOU, J. GUO, J Zhang, J. (.2022). Review on development of low-grade scheelite recovery from molybdenum tailings in Luanchuan, China: A case study of Luoyang Yulu Mining Company. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 32(3):980-998. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65848-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65848-5).
51. Guan, Q., Sui, Y., Liu, C., Wang, Y., Zeng, C., Yu, W., Gao, Z., Zang, Z., & Chi, R.-a. (2022). Characterization and Leaching Kinetics of Rare Earth Elements from Phosphogypsum in Hydrochloric Acid. *Minerals*, 12(6), 703. <https://doi.org/10.3390/min12060703>.
52. Liu, Z., Kou, J., Xing, Y., Sun, C., Liu, P., & Zhang, Y. (2021). Ozone Ice as an Oxygen Release Reagent for Heap Leaching of Gold Ore. *Minerals*, 11(11), 1251. <https://doi.org/10.3390/min11111251>.
53. Lyubchik, S. Lyubchyk, A. Galushko, O. Tikhonova, L. Vital, J. Fonseca, I. & Lyubchik, S. (2004). Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 242, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.066>.
54. Rahmati, A., Ghaemi, A. & Samadfam, M. (2012). Kinetic and thermodynamic studies of uranium(VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin. *Annals of Nuclear Energy*. 39, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2011.09.006>.
55. Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A. & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*. 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
56. Guo, X. Liu, A. Lu, J. Niu, X. Jiang, M. Ma, Y. Liu, X. & Li, M. (2020). Adsorption mechanism of hexavalent chromium on biochar: Kinetic, thermodynamic, and characterization studies. *ACS Omega* 5, 27323–27331. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03652>.
57. Mohammadi, M., Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M. & Hemmati, A. (2015). Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder. *Desalin. Water Treat.* 53, 149–157. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.836990>.

## پیوست الف - آنالیز واریانس مدل کوادراتیک

جدول (الف-1) آنالیز واریانس مدل کوادراتیک مورد تایید برای فلز نیکل

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	378.23	27	14.01	16.77	< 0.0001	significant
A-Time	8.41	1	8.41	10.07	0.0041	
B-T	0.6728	1	0.6728	0.8056	0.3783	
C-S/L	255.40	1	255.40	305.81	< 0.0001	
D-Size	8.50	1	8.50	10.17	0.0039	
E-E	1.80	1	1.80	2.16	0.1551	
F-pH	9.49	1	9.49	11.37	0.0025	
AB	2.93	1	2.93	3.50	0.0735	
AC	1.01	1	1.01	1.21	0.2822	
AD	0.3741	1	0.3741	0.4479	0.5097	
AE	0.6917	1	0.6917	0.8282	0.3719	
AF	0.0212	1	0.0212	0.0254	0.8747	
BC	8.26	1	8.26	9.89	0.0044	
BD	0.4189	1	0.4189	0.5015	0.4857	
BE	0.2743	1	0.2743	0.3284	0.5719	
BF	1.43	1	1.43	1.72	0.2026	
CD	0.8583	1	0.8583	1.03	0.3208	
CE	6.95	1	6.95	8.32	0.0081	
CF	0.7757	1	0.7757	0.9288	0.3448	
DE	2.38	1	2.38	2.85	0.1041	
DF	0.6156	1	0.6156	0.7371	0.3991	
EF	0.4484	1	0.4484	0.5369	0.4708	
A <sup>2</sup>	0.4748	1	0.4748	0.5685	0.4582	
B <sup>2</sup>	28.33	1	28.33	33.92	< 0.0001	
C <sup>2</sup>	27.64	1	27.64	33.09	< 0.0001	
D <sup>2</sup>	0.7382	1	0.7382	0.8839	0.3565	
E <sup>2</sup>	6.62	1	6.62	7.92	0.0096	
F <sup>2</sup>	3.50	1	3.50	4.20	0.0516	
<b>Residual</b>	20.04	24	0.8352			
Lack of Fit	15.74	17	0.9258	1.51	0.3011	not significant
Pure Error	4.31	7	0.6151			
<b>Cor Total</b>	398.27	51				

جدول (الف-۲) آنالیز واریانس مدل کوادراتیک مورد تایید برای فلز مس

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	481.18	27	17.82	9.74	< 0.0001	significant
A-Time	6.82	1	6.82	3.73	0.0654	
B-T	0.0272	1	0.0272	0.0149	0.9040	
C-S/L	213.00	1	213.00	116.43	< 0.0001	
D-Size	4.32	1	4.32	2.36	0.1373	
E-E	4.10	1	4.10	2.24	0.1472	
F-pH	171.44	1	171.44	93.71	< 0.0001	
AB	4.54	1	4.54	2.48	0.1283	
AC	0.2046	1	0.2046	0.1118	0.7410	
AD	0.9111	1	0.9111	0.4980	0.4872	
AE	0.6949	1	0.6949	0.3798	0.5435	
AF	0.0758	1	0.0758	0.0414	0.8404	
BC	3.43	1	3.43	1.87	0.1839	
BD	0.0492	1	0.0492	0.0269	0.8711	
BE	0.5415	1	0.5415	0.2960	0.5914	
BF	0.1690	1	0.1690	0.0924	0.7638	
CD	1.40	1	1.40	0.7673	0.3897	
CE	9.54	1	9.54	5.21	0.0316	
CF	3.12	1	3.12	1.71	0.2038	
DE	0.6047	1	0.6047	0.3305	0.5707	
DF	0.7877	1	0.7877	0.4305	0.5180	
EF	4.80	1	4.80	2.62	0.1185	
A <sup>2</sup>	0.0179	1	0.0179	0.0098	0.9220	
B <sup>2</sup>	21.92	1	21.92	11.98	0.0020	
C <sup>2</sup>	18.83	1	18.83	10.29	0.0038	
D <sup>2</sup>	5.45	1	5.45	2.98	0.0971	
E <sup>2</sup>	4.60	1	4.60	2.51	0.1259	
F <sup>2</sup>	0.5462	1	0.5462	0.2986	0.5898	
<b>Residual</b>	43.91	24	1.83			
Lack of Fit	26.74	17	1.57	0.6413	0.7858	not significant
Pure Error	17.17	7	2.45			
<b>Cor Total</b>	525.08	51				

جدول (الف-۳) آنالیز واریانس مدل کوادراتیک مورد تایید برای فلز کادمیوم

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	1639.68	27	60.73	53.75	< 0.0001	significant
A-Time	8.71	1	8.71	7.71	0.0105	
B-T	1.79	1	1.79	1.58	0.2206	
C-S/L	332.87	1	332.87	294.63	< 0.0001	
D-Size	51.60	1	51.60	45.68	< 0.0001	
E-E	0.0622	1	0.0622	0.0550	0.8165	
F-pH	10.60	1	10.60	9.38	0.0053	
AB	0.0413	1	0.0413	0.0366	0.8500	
AC	0.0508	1	0.0508	0.0450	0.8339	
AD	0.1254	1	0.1254	0.1110	0.7419	
AE	0.0070	1	0.0070	0.0062	0.9380	
AF	0.8678	1	0.8678	0.7681	0.3895	
BC	0.1249	1	0.1249	0.1105	0.7424	
BD	0.9540	1	0.9540	0.8444	0.3673	
BE	0.0073	1	0.0073	0.0064	0.9367	
BF	0.6489	1	0.6489	0.5743	0.4559	
CD	0.0315	1	0.0315	0.0278	0.8689	
CE	2.53	1	2.53	2.24	0.1474	
CF	0.0506	1	0.0506	0.0448	0.8342	
DE	0.0015	1	0.0015	0.0014	0.9709	
DF	2.39	1	2.39	2.12	0.1584	
EF	2.37	1	2.37	2.10	0.1606	
A <sup>2</sup>	2.42	1	2.42	2.14	0.1563	
B <sup>2</sup>	0.3758	1	0.3758	0.3327	0.5695	
C <sup>2</sup>	45.47	1	45.47	40.25	< 0.0001	
D <sup>2</sup>	922.92	1	922.92	816.90	< 0.0001	
E <sup>2</sup>	139.40	1	139.40	123.39	< 0.0001	
F <sup>2</sup>	29.73	1	29.73	26.31	< 0.0001	
<b>Residual</b>	27.11	24	1.13			
Lack of Fit	22.41	17	1.32	1.96	0.1856	not significant
Pure Error	4.71	7	0.6726			
<b>Cor Total</b>	1666.79	51				

جدول (الف-۴) آنالیز واریانس مدل کوادراتیک مورد تایید برای فلز روی

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
<b>Model</b>	702.15	27	26.01	13.17	< 0.0001	significant
A-Time	18.00	1	18.00	9.12	0.0059	
B-T	16.57	1	16.57	8.39	0.0079	
C-S/L	215.52	1	215.52	109.17	< 0.0001	
D-Size	18.26	1	18.26	9.25	0.0056	
E-E	0.3828	1	0.3828	0.1939	0.6636	
F-pH	22.58	1	22.58	11.44	0.0025	
AB	1.99	1	1.99	1.01	0.3252	
AC	0.0238	1	0.0238	0.0120	0.9136	
AD	6.70	1	6.70	3.39	0.0779	
AE	52.33	1	52.33	26.51	< 0.0001	
AF	42.68	1	42.68	21.62	0.0001	
BC	8.26	1	8.26	4.18	0.0519	
BD	4.09	1	4.09	2.07	0.1629	
BE	0.4215	1	0.4215	0.2135	0.6482	
BF	9.98	1	9.98	5.05	0.0340	
CD	4.80	1	4.80	2.43	0.1319	
CE	10.45	1	10.45	5.30	0.0304	
CF	13.06	1	13.06	6.62	0.0167	
DE	0.5986	1	0.5986	0.3032	0.5870	
DF	1.44	1	1.44	0.7314	0.4009	
EF	102.81	1	102.81	52.08	< 0.0001	
A <sup>2</sup>	77.77	1	77.77	39.39	< 0.0001	
B <sup>2</sup>	9.54	1	9.54	4.83	0.0378	
C <sup>2</sup>	27.92	1	27.92	14.14	0.0010	
D <sup>2</sup>	0.5131	1	0.5131	0.2599	0.6148	
E <sup>2</sup>	35.81	1	35.81	18.14	0.0003	
F <sup>2</sup>	4.50	1	4.50	2.28	0.1443	
<b>Residual</b>	47.38	24	1.97			
Lack of Fit	38.08	17	2.24	1.69	0.2470	not significant
Pure Error	9.30	7	1.33			
<b>Cor Total</b>	749.53	51				