

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و سوم، شماره یک، فروردین ماه ۱۴۰۰

ارائه راهکار عملی برای حل مشکلات زیست محیطی ناشی از پسماند (کیک) حاصل از فرایند

تصفیه سرد در فرآیند تولید روی

کیوان شایسته<sup>\*۱</sup>

[K.shayesteh@gmail.com](mailto:K.shayesteh@gmail.com)

پوریا عباسی<sup>۲</sup>

وحید وحید فرد<sup>۲</sup>

مهدی حسینی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۹/۰۴

چکیده

**زمینه و هدف:** در پسماند حاصل از فرایند تصفیه سرد در کارخانه‌های تولیدی روی، حدود ۴۰ تا ۵۰٪ روی و سایر فلزات سنگین مضر مانند کادمیوم و نیکل وجود دارد. کادمیوم و نیکل از جمله فلزات سنگین بوده که در مقادیر بالای غلظت برای سلامتی انسان‌ها مضر است. حذف آلودگی‌های زیستی ناشی از این پسماندها، یکی از دغدغه‌های صنعت روی می‌باشد. هدف از این پژوهش حذف نیکل و کادمیوم به عنوان ناخالصی در فرایند تولید روی با روش سم‌نتاسیون می‌باشد.

**روش بررسی:** روش کار شامل سه مرحله لیچینگ کیک تصفیه سرد، تصفیه ناخالصی‌ها و الکترولیز می‌باشد. ابتدا کیک با اسید سولفوریک لیچ شده و محلول حاصل حاوی یون روی به همراه ناخالصی‌های نیکل و کادمیوم می‌باشد. شرایط بهینه برای حذف ناخالصی‌ها با روش رویه سطح پاسخ (RSM) به دست آمد، سپس توسط روش سم‌نتاسیون فرایند تصفیه انجام و ناخالصی‌ها حذف شد و در پایان محلول جهت تولید روی الکترولیز گردید. با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش (Design Expert (DOE، پارامترهای موثر بر فرآیند تصفیه مانند دما، غلظت پودر روی، زمان ماند و غلظت افزودنی بررسی شد.

**یافته‌ها:** طبق نتایج بیشترین تاثیرگذاری به ترتیب متعلق به زمان ماند، دما، مقدار پودر روی و غلظت افزودنی می‌باشد. همچنین شرایط بهینه برای حذف نیکل و کادمیوم شامل دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۶/۶۳ گرم بر لیتر از پودر روی، زمان ماند ۱۰۰ دقیقه و غلظت ۱۰/۲۹ میلی‌گرم بر لیتر از افزودنی حاصل شد. تحت این شرایط، ناخالصی‌ها به حد مجاز برای الکترولیز رسیده و روی موجود در کیک قابل استحصال/بازیابی می‌باشد.

۱-استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران. \*مسئول مکاتبات)

۲-دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۳-استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ا...بروجردی، بروجرد، ایران.

**نتیجه‌گیری:** با استفاده از روش سمنتاسیون با حذف ناخالصی‌ها و سپس با بازیابی روی، علاوه بر حل بخشی از مشکلات زیست محیطی ناشی از کیک، بازیابی این فلزات از نظر اقتصادی دارای اهمیت زیادی می‌باشد.  
**واژه‌های کلیدی:** تصفیه سرد، حذف نیکل-کادمیوم، فرآیند تولید روی، سمنتاسیون.

# Providing Practical Instruction for Solving Environmental Problems from Residue (cake) of Cold Purification Process in Zinc Production Process

Keyvan Shayesteh<sup>1\*</sup>

[K.shayesteh@gmail.com](mailto:K.shayesteh@gmail.com)

Pourya Abbasi<sup>2</sup>

Vahid Vahidfard<sup>3</sup>

Mehdi Hosseini<sup>3</sup>

Accepted: 2019.05.22

Received: 2018.11.25

## Abstract

**Background and Objective:** In the waste from the cold treatment process in zinc production plants, there is about 40 to 50% of zinc and other harmful heavy metals such as cadmium and nickel. Cadmium and nickel are among the heavy metals that are harmful to human health in high concentrations. Removal of bio-pollutants from these wastes is one of the concerns of the zinc industry. The purpose of this study is to remove nickel and cadmium as impurities in the zinc production process by cementation method.

**Methodology:** The procedure consists of three steps: cold purification cake leaching, impurity purification and electrolysis. The cake is first liquefied with sulfuric acid and the resulting solution contains zinc ions along with nickel and cadmium impurities. Optimal conditions for the removal of impurities were obtained by the surface response method (RSM), then the filtration process was performed by the cementation method and the impurities were removed and finally the solution was electrolyzed to produce zinc. Using Design Expert (DOE) test design software, the parameters affecting the filtration process such as temperature, zinc powder concentration, retention time and additive concentration were investigated.

**Findings:** It was found that most influences related to contact time, temperature, zinc powder amount and additive concentration, respectively. So, optimum conditions for removal of nickel and cadmium containing temperature of 85 centigrade, concentration of 6.63 mg L<sup>-1</sup> of zinc powder, contact time of 100 min and concentration of 10.29 mg L<sup>-1</sup> for additive were obtained. At these conditions, impurities amounts were reached to the allowed limit for electrolysis and zinc in the cake was recovery.

**Conclusions:** Using cementation method by removing impurities and then recovering zinc, in addition to solving some of the environmental problems caused by the cake, the recovery of these metals is of great economic importance.

**Keywords:** Cold-Purification, Removal of Nickel- Cadmium, Zinc Production Process, Cementation

---

1-Assistant Prof., Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering & Technical, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran *\*(Corresponding Author)*

2-M.Sc., Student in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering & Technical, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

3-Assistant Prof. in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran

## مقدمه

استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک افزایش پیدا کند (۲۰۱). فلزات سنگین عناصری با پایداری بالا، غیرقابل تجزیه در بدن و دارای توانایی تجمع زیستی در زنجیره غذایی بوده و قابلیت انتقال به انسان دارند. میزان فلزات سنگین به دلیل فعالیت‌های صنعتی و توسعه تکنولوژی به‌طور مداوم در حال افزایش است و این امر برای محیط زیست و سلامت عمومی بسیار خطرناک است (۳ و ۴). همچنین غلظت‌های بالای این فلزات بر سلامتی انسان عوارضی مانند، تهوع، استفراغ، اسهال، کاهش وزن بدن، صدمه به قلب، کبد، تحریک و حساسیت بالا، آسیب به سیستم عصبی مرکزی و سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی، سرطان و در موارد حاد مرگ را به دنبال دارد (۵ و ۶). یکی از منابع اصلی تولید فلزات سنگین، صنایع تولید سرب و روی است. اغلب روی دنیا به‌روش هیدرومتالورژی تولید می‌شود. چهار مرحله اصلی در روش هیدرومتالورژی شامل فرایندهای لیچینگ اسیدی و خنثی، تصفیه‌های سرد و گرم، الکترولیز و ذوب-ریخته‌گری می‌باشد. از بین این مراحل، پسماند حاصل از تصفیه سرد به دلیل دارا بودن ۴۰ تا ۵۰ درصد روی محتوی، ۱۴ تا ۱۵ درصد کادمیوم و ۴ تا ۶ درصد نیکل نقش مهمی در آلودگی محیط زیست دارد (۷ و ۸).

باتوجه به غلظت بسیار بالای فلز روی در رسوب تصفیه سرد، بررسی راهکارهای عملیاتی برای جلوگیری از انتشار این ناخالصی در محیط زیست و هدر رفت این عنصر استراتژیک از منظر اقتصادی کاملاً ضروری می‌باشد. روش‌های مختلفی مانند زیست پالایی، استفاده از جاذب‌ها، نانوذرات، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، غشا، تبادل یونی، استخراج حلالی و غیره برای حذف/بازیابی یون روی از محلول‌های آبی و پساب‌ها مورد بررسی قرار گرفته است (۹ و ۱۰). سینگ<sup>۱</sup> و همکاران از تری-اگزیل فسفونیوم برومید (Cypohs IL 102) رقیق شده در

تولون به‌عنوان یک ماده جدید برای استخراج روی استفاده کردند (۱۱). وحیدی و همکاران با استفاده از حلال (D<sub>2</sub>EHPA) به بررسی بازیابی روی از پسماندهای صنعتی پرداخته و نتایج نشان دادند که تقریباً تمام روی محلول در شرایط pH=۲/۵ و ۲۰ درصد وزنی-وزنی D<sub>2</sub>EHPA در نفت سفید استخراج شده است (۱۲). در مطالعه انجام شده توسط لیتوا<sup>۲</sup> و همکاران استخراج روی با استفاده از دی‌آکلیل ۲۰۲ بی‌بنزیمیدازول بررسی و برای خوراک حاوی ۲۶ گرم بر لیتر یون‌های روی بیش از ۸۰ درصد استخراج انجام شد (۱۳). کشاورز و همکاران طی انجام پژوهشی به بررسی قابلیت استخراج یون روی از محلول‌های سولفات‌ها محتوی ۱۰ گرم بر-لیتر روی توسط حلال استخراج کننده D<sub>2</sub>EHPA پرداختند (۱۴). با توجه به قیمت بالای حلال‌ها، عملاً استفاده از این روش برای بازگرداندن کامل روی موجود در پسماند تصفیه سرد برای واحدهای تولیدی شمش روی بسیار دشوار است. همچنین رهاسازی مقادیر بالای روی در محیط زیست نیز بسیار خطرناک می‌باشد. پس نیاز به پژوهش‌هایی که راهکارهای عملیاتی‌تر برای استفاده مجدد از روی و کاهش خطرات زیست محیطی ارائه دهد، بسیار مهم است. نیکل و کادمیوم دو ناخالصی اصلی در رسوب حاصل از تصفیه سرد هستند که با حذف آن‌ها می‌توان روی موجود در رسوب را الکترولیز و تبدیل به ورق روی نمود. در واقع با این عمل علاوه بر رفع مشکلات زیست محیطی، یک ارزش افزوده نیز در صنعت روی به علت بازیابی آن و برگرداندن به چرخه تولید ایجاد می‌شود. بهترین روش برای حذف نیکل و کادمیوم سم‌تاسیون با پودر روی می‌باشد (۱۵ و ۱۶). هدف از مطالعه حاضر، حذف ناخالصی‌های نیکل و کادمیوم موجود در رسوب تصفیه سرد حاصل از فرایند تولید روی با روش سم‌تاسیون و استفاده مجدد از روی بازیابی شده در مرحله الکترولیز روی می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> (RSM) برای بهینه‌سازی

یکی از اهداف طراحی آزمایش‌ها<sup>۲</sup> (DOE)، بهینه‌سازی فرآیند و رسیدن به شرایط مطلوب است که برای رسیدن به این هدف از روش‌های سطح پاسخ استفاده شد. DOE یک نرم‌افزار آماری (از شرکت Stat-Ease, Inc.) است که به‌طور خاص به انجام طراحی آزمایش‌ها اختصاص داده می‌شود. منظور از طراحی آزمایش‌ها اینست که می‌توان پارامترها یا متغیرهای موثر بر یک فرایند خاص را به‌طور همزمان و چند متغیره بررسی کرد. این عمل باعث می‌شود که تاثیر هر پارامتر به صورت تکی، دوتایی و چندتایی بر روی عملکرد یک فرایند بررسی و نتیجه در قالب سری معادلات ریاضی، نمودارهای دوبعدی و سه بعدی کاملاً نشان داده شود. روش طراحی آزمایش‌ها نسبت به سایر روش‌های بررسی متغیرها مانند روش معمول یکی-در-یک-زمان این مزیت را دارد که با انجام تعداد کمتری آزمایش به روش فاکتوریل ناقص و سایر مدل‌های محاسباتی سریع‌تر شرایط بهینه برای یک آزمایش را به‌دست آورد.

## روش مرکب مرکزی در طراحی پاسخ سطح

در جدول ۱ طراحی آزمایش به روش طراحی مرکب مرکزی نشان داده شده و نوع نقاط نیز در آن مشخص شده است. در این روش هر عامل در پنج سطح، محوری پایین، فاکتوریل پایین، مرکزی، فاکتوریل بالا و محوری بالا تغییر داده می‌شود. قابل توجه است که این روش، با روش پنج سطحی فاکتوریل متفاوت است. چون در روش پنج سطحی برای دو عامل تعداد<sup>۳</sup> ۵ یعنی ۲۵ آزمایش لازم است. ولی روش طراحی مرکب مرکزی یک روش فاکتوریل دو سطحی است که نقاط محوری و مرکزی به آن اضافه شده است تا رفتار انحنا در مدل به خوبی مشخص شود. به همین صورت اگر قرار بود در این تحقیق از روش فاکتوریلی برای یافتن نقطه‌ی بهینه استفاده شود، با توجه به ۵ سطح و ۴ فاکتور، تعداد آزمایش‌های مورد نیاز ۶۲۵ آزمایش بود. اما طبق طرح‌ریزی که براساس مدل سطح پاسخ انجام شد، این تعداد به ۳۰ آزمایش کاهش یافت و این خود از لحاظ صرفه‌ی اقتصادی در جهت کاهش میزان مواد مصرفی انجام آزمایش‌ها و کاهش زمان آزمایش‌ها بسیار درخور توجه است.

## جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای طراحی مرکب مرکزی

Table 1- Independent variables and their levels for central compound design

فاکتور	متغیر	واحد	سطح +۱	سطح -۱	آلفا -	آلفا +
A	دما	درجه سانتی‌گراد	۸۰	۶۰	۵۰	۹۰
B	زمان	دقیقه	۸	۴	۲	۱۰
C	غلظت پودر روی	گرم بر لیتر	۱۰۵	۴۵	۱۵	۱۳۵
D	غلظت افزودنی	گرم بر لیتر	۶	۸	۴	۲۰

## روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا کیک تصفیه سرد در دمای ۱۱۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد درون آون خشک می‌گردد. سپس نمونه خشک شده درون هاون پودر می‌شود. آن‌گاه ۲۰۰ گرم از نمونه را وزن کرده و به درون بشر ۲ لیتری منتقل نموده و با آب مقطر تا حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانیده می‌شود. اختلاط در دور ۶۵۰ توسط

همزن برقی و در دمای ۸۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد توسط هیتر تنظیم شد. سپس توسط اسید سولفوریک و آب مقطر، اسید یک به یک ساخته شده و حین افزایش دما به محلول افزوده می‌گردد. مقدار pH در محدوده ۱/۵-۱ تثبیت می‌شود. پس از ثابت شدن pH، ۴۵-۶۰ دقیقه به محلول زمان داده می‌شود تا فرایند لیچینگ (آزاد شدن فلزات محتوی کیک به درون

فیلتراسیون انجام شود و محلول زیر صافی جهت تصفیه آماده می‌گردد. طبق طراحی آزمایشی که توسط نرم‌افزار DOE انجام شد، تعداد ۳۰ آزمایش برای یافتن نواحی بهینه پاسخ به-دست آمد. نتایج با توجه به رابطه ۱ به صورت درصد حذف ارائه گردیده است.

$$\text{درصد حذف} = \frac{\text{غلظت ثانویه نیکل و کادمیوم} - \text{غلظت اولیه نیکل و کادمیوم}}{\text{غلظت اولیه نیکل و کادمیوم}} \times 100$$

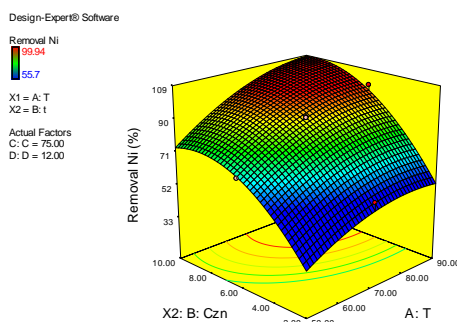
دستگاه جذب اتمی مدل AA-240 (واریان، استرالیا) انجام شد.

#### یافته‌ها

بهترین مدل‌های آماری، توسط نرم افزار با توجه به اطلاعات به دست آمده برای حذف کادمیوم و نیکل مطابق رابطه‌های زیر با ضریب رگرسیونی  $R^2$  برابر ۰/۹۶۱۱ و ۰/۹۵۱۲ برازش خوبی برای داده‌های پاسخ ایجاد کرد.

$$\begin{aligned} \text{Removal Cd} = & +92.75 + 4.47 \times A + 7.29 \times B + 3.85 \times C + 0.32 \times D - 1.41 \times A \times B - 0.55 \times A \times C - 0.096 \times A \times D - \\ & 0.95 \times B \times C - 0.29 \times B \times D - 0.64 \times C \times D - 1.02 \times A^2 - 2.09 \times B^2 - 1.63 \times C^2 + 0.28 \times D^2 \\ \text{Removal Ni} = & +91.10 + 6.71 \times A + 11.90 \times B + 4.31 \times C + 1.55 \times D + 0.94 \times A \times B - 0.48 \times A \times C - 3.750E- \\ & 003 \times A \times D - 0.95 \times B \times C - 0.29 \times B \times D - 0.15 \times C \times D - 1.90 \times A^2 - 4.02 \times B^2 - 3.77 \times C^2 - 1.78 \times D^2 \end{aligned}$$

#### cadmium removal



شکل ۲- اثر همزمان دما و غلظت پودر روی بر میزان حذف نیکل

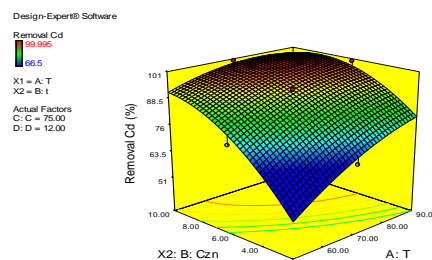
Figure 2- Simultaneous effect of temperature and zinc powder concentration on nickel

محلول به صورت یون) کامل شود. پس از این مرحله توسط آب آهک با غلظت ۲/۵ گرم بر لیتر و افزایش قطره قطره آن، pH محلول بر روی ۳-۳/۵ تثبیت می‌شود. سپس نیم ساعت دیگر به محلول زمان ماند داده می‌شود تا اسید اضافی محلول خنثی و در نهایت توسط قیف، کاغذ صافی و پمپ خلا عملیات (رابطه ۱)

#### دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی آزمایش‌ها در راکتور شیشه‌ای دو لیتری انجام شد. ایجاد شرایط دمایی مطلوب جهت انجام آزمایش‌ها به کمک هیتر-همزن (Heidloph MR 3001 K) صورت گرفت. pH محلول و دمای آن توسط pH متر (مدل WTW multi 9310) تنظیم و در طول انجام آزمایش‌ها کنترل شد. آنالیز و اندازه‌گیری میزان فلزات مورد نظر در این تحقیق توسط

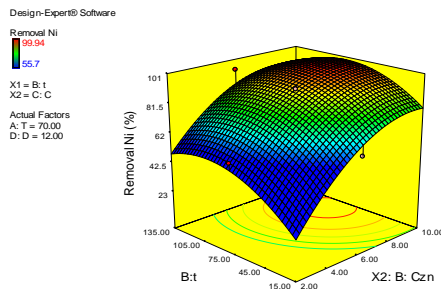
طبق روابط موجود، مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم افزار و مقادیر واقعی هر پارامتر همبستگی بسیار نزدیکی داشتند و این مدل‌ها به خوبی توانسته است این مقادیر را پوشش دهد. در شکل‌های ۱ و ۲ تاثیر همزمان دما و غلظت پودر روی مصرفی به ترتیب بر میزان حذف کادمیوم و نیکل نشان داده شده است.



شکل ۱- اثر همزمان دما و غلظت پودر روی بر میزان حذف کادمیوم

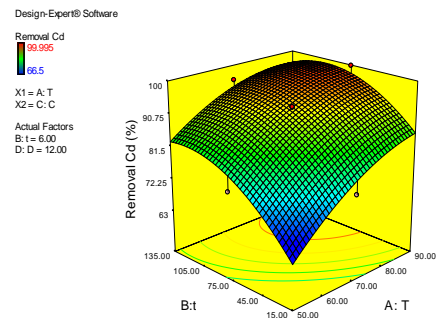
Figure 1- Simultaneous effects of temperature and zinc powder concentration on

شکل‌های ۳ و ۴ اثر همزمان دما و زمان را به ترتیب بر میزان حذف کادمیوم و نیکل نشان می‌دهد.

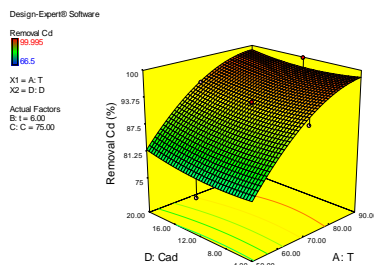


شکل ۶- اثر همزمان زمان و غلظت پودر روی بر میزان حذف نیکل  
Figure 6- Simultaneous effect of time and zinc powder concentration on nickel removal

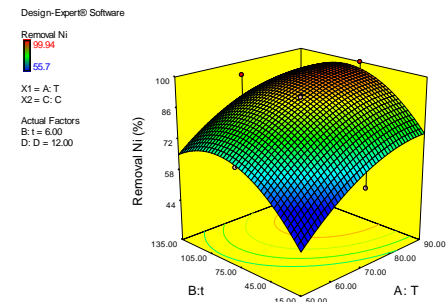
شکل ۷ و ۸ تاثیر همزمان دما و غلظت افزودنی آنتی‌موان‌تری-اکسید به ترتیب بر روی بازده حذف کادمیوم و نیکل آورده شده است.



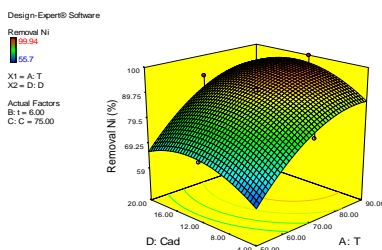
شکل ۳- اثر همزمان دما و زمان بر میزان حذف کادمیوم  
Figure 3- Simultaneous effect of temperature and time on cadmium removal



شکل ۷- اثر همزمان دما و غلظت افزودنی بر میزان حذف کادمیوم  
Figure 7- Simultaneous effect of temperature and additive concentration on cadmium removal



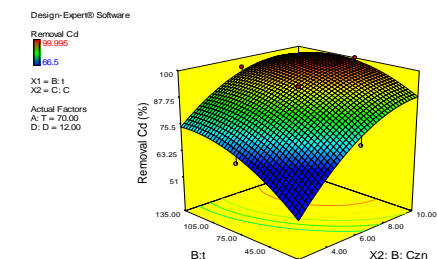
شکل ۴- اثر همزمان دما و زمان بر میزان حذف نیکل  
Figure 4- Simultaneous effect of temperature and time on nickel removal



شکل ۸- اثر همزمان دما و غلظت افزودنی بر میزان حذف نیکل  
Figure 8- Simultaneous effect of temperature and additive concentration on nickel removal

در شکل‌های ۹ و ۱۰ اثر متقابل پارامترهای غلظت افزودنی آنتی‌موان‌تری‌اکسید و غلظت پودر روی به ترتیب بر بازده حذف کادمیوم و نیکل ارائه شده است.

شکل‌های ۵ و ۶ تاثیر متقابل زمان ماند و غلظت پودر روی را به ترتیب بر حذف کادمیوم و نیکل توسط پودر روی نشان می‌دهد.

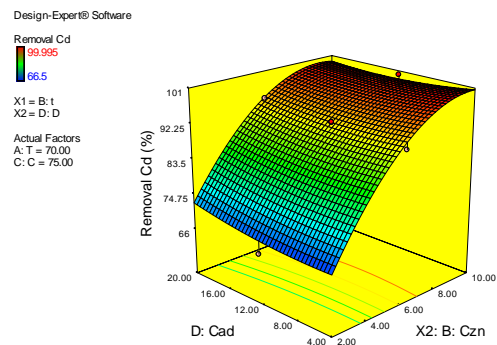


شکل ۵- اثر همزمان زمان و غلظت پودر روی بر میزان حذف کادمیوم  
Figure 5- Simultaneous effect of time and zinc powder concentration on cadmium removal

میزان آن پارامتر میزان حذف افزایش می‌یابد و بالعکس) می‌باشد.

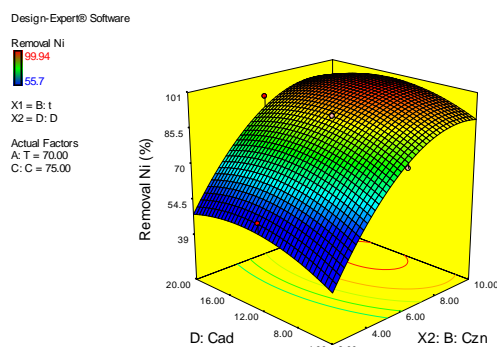
مطابق شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود که در دمای پائین و کمترین میزان غلظت پودر روی، میزان حذف نیکل نزدیک به ۲۰٪ و کادمیوم بیشتر از ۵۰٪ می‌باشد. این موضوع به مبحث انرژی فعال‌سازی کمتر سمنتاسیون کادمیوم نسبت به نیکل بر می‌گردد. یعنی فرایند سمنتاسیون برای یون کادمیوم در جایگزین شدن با فلز روی (پودر روی) راحت‌تر از جایگزین شدن یون نیکل با فلز روی انجام شده و به انرژی فعال‌سازی کمتری نیاز دارد. در واکنش سمنتاسیون نیکل و کادمیوم برای رسیدن به یک غلظت ثابت مشاهده می‌شود که با افزایش دما، میزان پودر روی مصرفی کاهش می‌یابد، زیرا بالا بودن دما، انرژی مورد نیاز فعال‌سازی فرایند سمنتاسیون در مقادیر کم غلظتی پودر روی را تامین کرده و دیگر نیازی به پودر روی اضافی نیست.

طبق شکل ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که بهترین شرایط حذف کادمیوم در دماهای بیشتر از ۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۷۵ دقیقه حاصل شده در حالی که این شرایط برای نیکل دمای بیشتر از ۸۵ و زمان ۱۰۵ دقیقه حاصل شد. به طور کلی افزایش میزان زمان ماند (اختلاط) سبب افزایش میزان برخورد‌ها بین اجزای پودر روی و افزودنی‌ها با یون‌های ناخالص موجود در محلول (نیکل و کادمیوم) شده و در نتیجه میزان راندمان سمنتاسیون را افزایش می‌دهد. در دماهای پایین‌تر میزان حذف نیکل و کادمیوم با افزایش زمان افزایش می‌یابد و بهترین عملکرد در زمان ۱۳۵ دقیقه حاصل می‌شود. در حذف نیکل افزایش دما موجب کاهش زمان ماند می‌شود و با افزایش دما به ۹۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که در مدت زمان کمتر از ۷۵ دقیقه نتیجه مطلوب حاصل می‌شود. افزایش دما سبب افزایش میزان انرژی جنبشی ذرات واکنش دهنده و تامین انرژی مورد نیاز برای انجام فرایند سمنتاسیون می‌شود. چون که فرایند سمنتاسیون از نظر ترموشیمی فرایندی گرماگیر است، یعنی جانمایی ذرات جامد با یون‌های محلول نیازمند اعمال حرارت و انرژی می‌باشد.



شکل ۹- اثر همزمان غلظت افزودنی و غلظت پودر روی بر میزان حذف کادمیوم

Figure 9- Simultaneous effect of additive and zinc powder concentration on cadmium removal



شکل ۱۰- اثر همزمان غلظت افزودنی و غلظت پودر روی بر میزان حذف نیکل

Figure 10- Simultaneous effect of additive and zinc powder concentration on nickel removal

### بحث و نتیجه‌گیری

روابط یا معادلات مدل‌های چند جمله‌ای برازش شده توسط نرم‌افزار برای کادمیوم و نیکل را نشان می‌دهد که بیشترین تاثیر گذاری در مدل‌ها به ترتیب متعلق به زمان ماند، دما، مقدار پودر روی و مقدار افزودنی می‌باشد. بدین صورت که هر عبارت انگلیسی در روابط (A, B, C و ...) نشان دهنده یک پارامتر (مانند دما، زمان ماند، غلظت افزودنی و...) بوده که اگر ضریب آن علامت منفی باشد، یعنی آن پارامتر دارای تاثیر منفی در میزان حذف بوده (با افزایش در میزان آن پارامتر میزان حذف کاهش می‌یابد و بالعکس) و اگر علامت مثبت باشد یعنی دارای تاثیر مثبت بر روی میزان حذف (با افزایش در



فعال‌سازی واکنش سمنتاسیون کادمیوم نسبت به نیکل می‌شود.

مطابق شکل ۹ دیده می‌شود که در یک غلظت ثابت از افزودنی، با افزایش پودر روی به دلیل افزایش سطح (تعداد سایت‌های فعال) در دسترس برای واکنش سمنتاسیون، میزان حذف ناخالصی‌ها افزایش می‌یابد. در غلظت‌های پایین پودر روی، میزان حذف کادمیوم به مراتب بیشتر از نیکل می‌باشد؛ اما هرچه غلظت پودر روی افزایش می‌یابد، بازده واکنش سمنتاسیون نیکل و کادمیوم به هم نزدیک‌تر می‌شود. واکنش سمنتاسیون نیکل در سطوحی از پودر روی که توسط آنتیموان تری‌اکسید فعال شده باشد بهتر انجام می‌شود، زیرا اضافه شدن افزودنی میزان انرژی فعال‌سازی نیکل را بیشتر کاهش دهد و واکنش راحت‌تر انجام می‌شود.

مطابق شکل ۱۰ در غلظت‌های بالای پودر روی و مقادیر کم آنتیموان تری‌اکسید، بازده حذف نیکل بالا می‌باشد. در واقع با افزایش غلظت پودر روی در یک میزان ثابت از افزودنی احتمال ایجاد سطوح فعال بیشتر می‌شود که نیاز به ماده فعال‌کننده، کاهش می‌یابد.

پس از بررسی تاثیر پارامترهای مهم موثر بر فرایند سمنتاسیون کادمیوم و نیکل با روی، برای دستیابی به بهترین شرایط ممکن با استفاده از نرم افزار DOE بهینه‌سازی پارامترها انجام شد. در واقع هدف از بهینه‌سازی دستیابی به درصد حذف بیشتر از ۹۹/۹۱ برای نیکل و ۹۹/۹۷ برای کادمیوم در شرایط بهینه از نظر میزان کم مصرف افزودنی‌ها، پودر روی، دما و زمان می‌باشد.

با توجه به شرایط بهینه به دست آمده ۵ آزمایش انجام شد که میانگین غلظت ناخالصی‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت تمام ناخالصی‌های مزاحم فرایند الکترولیز کمتر از ۲ میلی‌گرم بر لیتر است که حد مجاز تعریف شده برای الکترولیز در صنعت روی ایران می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۵ و ۶ مشخص است با افزایش غلظت پودر روی و زمان ماند بازده حذف کادمیوم و نیکل به شدت افزایش می‌یابد زیرا افزایش میزان غلظت پودر روی در واقع سبب افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای انجام بهتر جانشینی یون‌ها (پودر روی با یون‌های ناخالص موجود در محلول) و انجام فرایند سمنتاسیون می‌شود و همچنین افزایش زمان ماند سبب افزایش میزان برخوردها و برهمکنش پودر روی با یون‌های ناخالص موجود در محلول می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش میزان پودر مصرفی می‌توان در زمان‌های پایین‌تر به حد بالاتری از حذف ناخالصی‌ها دست یافت.

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، میزان حذف کادمیوم در یک دمای ثابت با افزایش افزودنی تغییری نکرده است، یا به عبارتی دیگر، افزایش در مقدار افزودنی آنتی‌موان-تری‌اکسید در دمای ثابت تاثیر چندانی بر بازده فرایند سمنتاسیون کادمیوم ندارد زیرا در صورت کافی نبودن انرژی مورد نیاز انجام فرایند حتی با وجود فراهم بودن مواد واکنش دهنده و سطح فعال و در دسترس، از نظر ترمودینامیکی احتمال رخداد فرایند کم می‌باشد. افزودنی آنتی‌موان تری‌اکسید میزان انرژی فعال‌سازی سمنتاسیون کادمیوم را کاهش داده تا جایگزینی یون با پودر روی بیشتر محقق شود.

با توجه به شکل ۸ مشاهده شده که با افزایش غلظت افزودنی آنتیموان تری‌اکسید تا ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر میزان حذف نیکل افزایش می‌یابد، اما غلظت‌های بالاتر از ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر تاثیر چندانی بر افزایش حذف نیکل ندارد. کادمیوم به دلیل عدد اتمی بالاتر و شعاع اتمی کمتر نسبت به نیکل بار موثر هسته‌ای آن کمتر می‌باشد، یعنی میزان بار مثبت پخش شده موجود بر روی سطح اتم کادمیوم به علت خنثی شدن بیشتر با الکترون‌های موجود در لایه‌های اتمی آن به علت فاصله نزدیکتر با هسته کمتر می‌باشد. به همین دلیل انرژی آب‌پوشی یون‌های کادمیوم نسبت به نیکل کمتر است که موجب کاهش انرژی

## جدول ۲- میانگین غلظت ناخالصی‌ها پس از تصفیه در شرایط بهینه

Table 2- Average concentration of impurities after refining in optimal conditions

یون فلزی	روی	کادمیوم	نیکل	کبالت	آرسنیک	آنتیموان	سرب	مس	آهن	قلع	ژرمانیم
غلظت (mg/L)	۹۱/۱۵	۱/۳	۱/۵	۰/۹	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۱

wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource technology*, Vol. 76, pp. 63-65.

- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, Vol. 92, pp. 407-418.
- Dąbrowski, A. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 91-106.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. 2001. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of hazardous materials*, Vol. 85, pp. 111-125.
- Rana, S. 2006. Environmental pollution: Health and toxicology. Alpha Science Int'l Ltd.
- Liu, Y.G. 2006. Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by living *Aspergillus niger*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 681-686.
- Safarzadeh, M.S. 2011. Reductive leaching of cobalt from zinc plant purification residues. *Hydrometallurgy*, Vol. 106, pp. 51-57.
- Fattahi, A., Rashchi, F., Abkhoshk, E. 2016. Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant

در مطالعات انجام شده در این زمینه جهت قیاس با کار حاضر نتایج زیر وجود دارد. گستره مصرف صنعتی پودر روی در دنیا، بین ۴ تا ۶ گرم بر لیتر است. دلیل اختلاف غلظت پودر روی مورد استفاده در این کار با مقدار مصرف جهانی، بالا بودن غلظت نیکل و کادمیوم است. دمای جذب نیکل و کبالت، ۸۰ درجه سانتی‌گراد است. بیشترین میزان سم‌نتاسیون کبالت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. بیشترین میزان حذف کبالت در زمان ماند ۷۵ تا ۹۰ دقیقه انجام شده است. حذف همزمان نیکل و کبالت در دماهای ۷۵، ۸۰ و ۸۵ مورد بررسی قرار گرفته که در هر سه دما بعد از مدت زمان ۷۵ دقیقه بازگشت‌پذیری نیکل مشاهده شد. غلظت بهینه آنتیموان تری‌اکسید بین ۱ تا ۳ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. به طور خلاصه می‌توان گفت که با استخراج نیکل و کادمیوم محتوی رسوب حاصل از پسماند (کیک) فرایند تصفیه سرد کارخانجات روی، روی به عنوان فلز با ارزش استراتژیک و ارزشمند از نظر اقتصادی با تکنیک سم‌نتاسیون قابل بازیابی است. با استفاده از نرم افزار DOE پارامترهای موثر بر فرآیند به طور همزمان بررسی و بهینه شدند. شرایط بهینه برای حذف نیکل و کادمیوم شامل دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۶/۶۳ گرم بر لیتر از پودر روی، مدت زمان ماند ۱۰۰ دقیقه و غلظت ۱۰/۲۹ میلی‌گرم بر لیتر از آنتی‌موان تری‌اکسید تعیین شد. در نهایت، در مقیاس آزمایشگاهی از محلول میک-آپ تصفیه شده به روش سم‌نتاسیون برای الکترولیز استفاده و روق روی با خلوص بالا تولید شد

## مراجع

- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. 2001. Removal of heavy metals from industrial

13. Madrzak-Litwa, I., Borowiak-Resterna, A. 2018. Solvent extraction of zinc from chloride solutions using dialkyl derivatives of 2,2'-bibenzimidazole as extractants. *Hydrometallurgy*, Vol. 182, pp. 8-20.
14. Keshavar-Alamdari, E. 2000. Solvent extraction of zinc from sulfuric acid aqueous media using organophosphorus solvents. *Annaly 4<sup>th</sup> congress of Iranian Metallurgical Engineers*.
15. Friedrich, B., Kruger, J., Mendez-Bernal, G., 2002. Alternative solution purification in the hydrometallurgical zinc production. *Metalurgija*, Vol. 8, pp. 85-101.
16. Makhloufi, L. 1998. Cementation of Ni<sup>2+</sup> ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc. *Electrochimica acta*, Vol. 43, pp. 3159-3164.
9. Agarwal, M., Singh, K. 2017. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, Vol. 7, pp. 387-419.
10. Azimi, A. 2017. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *Chemical and Biochemical Engineering Reviews*, Vol. 4, pp. 37-59.
11. Singh, R., Mahandra, H., Gupta, B. 2017. Solvent extraction studies on cadmium and zinc using Cyphos IL 102 and recovery of zinc from zinc-plating mud. *Hydrometallurgy*, Vol. 172, pp. 11-18.
12. Vahidi, E., Rashchi, F., Moradkhani, D. 2009. Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA. *Minerals Engineering*, Vol. 22, pp. 204-206.