

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن فریمان

نگارنده: بهروز بیاتی

اساتید راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

دکتر محمد کارآموزیان

تیر ۱۳۹۶

تقدیم به

مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا

و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آن‌هاست

تقدیم به پدر و مادر نازنینم.

تقدیر و تشکر

اکنون که به یاری خداوند موفق به گذراندن این دوره از تحصیل خود گشته‌ام بنا بر وظیفه از کلیه کسانی که در این زمینه مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

اساتید راهنمایم جناب آقای دکتر اصغر عزیزی و جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان با نهایت احترام زحمات و رهنمون‌هایی که در تهیه پایان‌نامه‌ام تقبل فرمودید را پاس می‌دارم .

و همچنین از ریاست محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود جناب آقای دکتر علیرضا عرب امیری،

مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس مصطفی نادری که با صبوری و متانت در دوران پژوهش یاریم نمودند.

همچنین صمیمانه‌ترین و خالصانه‌ترین سپاس خود را به پدر و مادر عزیزم که همواره در دوران تحصیل علم و انجام این پروژه مشوق و مسبب دلگرمی اینجانب بوده‌اند و مرا مورد لطف و عنایت خود قرار داده‌اند، تقدیم می‌دارم، که این اندک پیشکشی به جهت بزرگواری‌های آن‌ها و دیگر عزیزانم باشد.

در پایان از تمام کسانی که به هر طریقی در انجام این تحقیق مرا یاری نموده و از هیچ عملی دریغ ننموده‌اند، ولی در اینجا نامی از آن‌ها برده نشده است، ضمن پوزش خالصانه صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم.

تعهدنامه

اینجانب بهروز بیاتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه بهینه سازی پارامترهای عملیاتی موثر بر لیچینگ مس اکسیدی معدن فریمان

متعهد می‌شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء:

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایان‌های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. ین مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش استحصال مس اکسیدی از معدن مس فریمان با استفاده از عوامل مختلف فروشویی شامل کلرید آمونیوم، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک و بویژه اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک فرآیند لیچینگ و تاثیر پارامترهای عملیاتی مهم از قبیل غلظت اسید، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن، زمان و دما بر بازیابی مس بررسی شد. همچنین به منظور بهینه-سازی فرآیند لیچینگ و ارزیابی بر هم کنش‌های بین فاکتورها از روش سطح-پاسخ و طرح مرکب مرکزی استفاده گردید. نتایج نشان داد که اسید سولفوریک مناسب‌ترین عامل فروشویی بود. سینتیک فروشویی مس بر اساس مدل‌های هسته انقباضی نشان داد که مدل‌های نفوذ فیلم مایع و واکنش شیمیایی سطح به ترتیب بالاترین ضرایب همبستگی را بر داده‌های آزمایشگاهی دارند. انرژی فعال‌سازی برای مدل‌های نفوذ فیلم مایع، لایه تولیدی و واکنش شیمیایی سطح به ترتیب $11/47$ ، $26/69$ و $16/25$ کیلوژول بر مول بدست آمد و مشخص گردید که نرخ لیچینگ مس از مدل نفوذ فیلم مایع پیروی می‌کند. ارزیابی فاکتورهای موثر بر لیچینگ مس نشان داد که از بین فاکتورهای مورد بررسی، سرعت همزنی، نسبت مایع به جامد و دمای لیچینگ بیشترین تاثیر را بر بازیابی مس به وسیله‌ی محلول‌های اسید سولفوریک دارند. نتایج مدل‌سازی براساس مدل سطح-پاسخ نیز نشان داد که یک مدل ریاضی درجه دوم بر داده‌های آزمایشگاهی برازش می‌شود و لیچینگ اسید سولفوریک مس بشدت تحت تاثیر اندرکنش‌های دمای لیچینگ با غلظت اسید، سرعت همزنی و نسبت مایع به جامد قرار می‌گیرد. همچنین یافته‌ها نشان داد که شرایط بهینه پیشنهادی بوسیله‌ی نرم افزار Design Expert در سطوح پارامترهای غلظت اسید سولفوریک برابر $12/92$ درصد، سرعت همزنی 600 دور بر دقیقه، نسبت مایع به جامد 10 میلی لیتر بر گرم، دمای محلول 50 درجه سانتی گراد و زمان لیچینگ $79/98$ دقیقه بدست می‌آید. تحت این شرایط بازیابی مس $90/63$ درصد بود. علاوه بر این، تحت شرایط بهینه‌ی پیش‌بینی شده، سه آزمایش برای تایید اعتبار مدل پیشنهادی انجام شد که متوسط بازیابی مس از سه آزمایش، $91/09$ درصد بدست آمد و این نشان از دقت و صحت مدل پیشنهادی است.

کلمات کلیدی: کانه‌ی مس اکسیدی فریمان، فروشویی، سینتیک، مدل هسته انقباضی، انرژی فعال-سازی، روش سطح پاسخ

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات.....	۱
۱-۱- مقدمه و تعریف مساله	۲
۲-۱- روشهای تولید مس	۳
۲-۱-۱- هیدرومتالورژی	۳
۲-۲-۱- لیچینگ به کمک همزن	۴
۳-۱- ضرورت انجام تحقیق	۵
۴-۱- روش تحقیق	۵
۵-۱- ساختار پایان نامه	۶
فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته.....	۷
۱-۲- مروری بر تحقیقات گذشته	۸
۲-۲- جمع بندی.....	۱۲
فصل سوم: بررسی های آزمایشگاهی.....	۱۵
۱-۳- آماده سازی نمونه ها و تهیه نمونه همگن	۱۶
۲-۳- شناسایی کمی نمونه	۱۶
۳-۳- شناسایی کیفی نمونه	۱۶
۴-۳- مواد و روش اجرای آزمایشها.....	۱۸
۱-۴-۳- مواد و تجهیزات مورد نیاز	۱۸
۲-۴-۳- روش انجام آزمایشهای فروشویی	۱۸
فصل چهارم: نتایج و بحث.....	۲۱
۱-۴- مقدمه	۲۲
۲-۴- بررسی لیچینگ مس با استفاده از اسیدها و بازهای مختلف	۲۲
۳-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی اسیدی	۲۳
۱-۳-۴- تاثیر سرعت همزدن	۲۳

۲۴	(L/S) تاثیر نسبت مایع به جامد
۲۵	 تاثیر غلظت اسید
۲۶	 تاثیر دما
۲۷	 بررسی سینتیک فرآیند فروشویی
۳۰	 ۱-۴-۴ انرژی فعالسازی
۳۳	 ۵-۴ مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی اسید سولفوریک
۳۳	 ۱-۵-۴ روش سطح پاسخ(RSM)
۳۵	 ۲-۵-۴ بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی مس با استفاده از اسید سولفوریک
۳۵	 ۱-۲-۵-۴ مدل سازی و تجزیه و تحلیل آماری
۴۰	 ۳-۵-۴ آنالیز خطاهای حاصل از مدل سازی نرخ فروشویی مس
۴۲	 ۴-۵-۴ بررسی تاثیر اندرکنش فاکتورها بر نرخ فروشویی مس
۴۸	 ۶-۴ بهینه سازی پارامترهای فرآیند
۵۱	 فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها
۵۲	 ۱-۵ جمع بندی و نتیجه گیری
۵۴	 ۲-۵ پیشنهادها
۵۷	 منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۳-۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کانه اکسید مس (محور افقی: موقعیت (2θ) (مس (Cu)) محور عمودی: شدت پراش) ۱۷
- شکل ۴-۱. تاثیر سرعت همزنی بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای 30°C درجه سانتیگراد، غلظت اسید سولفوریک 10% و نسبت مایع به جامد 10 میلیلیتر بر گرم. ۲۳
- شکل ۴-۲. تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای 30°C درجه سانتیگراد، غلظت اسید سولفوریک 10% و سرعت همزنی 500 دور بر دقیقه ۲۴
- شکل ۴-۳. تاثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای 30°C درجه سانتیگراد، نسبت مایع به جامد 10 میلیلیتر بر گرم و سرعت همزنی 500 دور بر دقیقه ۲۵
- شکل ۴-۴. تاثیر دما بر انحلال اسیدی مس. شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک 10% و نسبت مایع به جامد 10 میلیلیتر بر گرم و سرعت همزنی 500 دور بر دقیقه ۲۶
- شکل ۴-۵. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم مایع بر داده‌های آزمایشگاهی ۲۸
- شکل ۴-۶. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی بر داده‌های آزمایشگاهی ۲۹
- شکل ۴-۷. نمودار حاصل از برازش مدل واکنش سطحی بر داده‌های آزمایشگاهی ۲۹
- شکل ۴-۸. نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی براساس مدل نفوذ فیلم $(1 - (1-x)^{2/3})$ ۳۱
- شکل ۴-۹. نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی براساس مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی $(1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x))$ ۳۱
- شکل ۴-۱۰. نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی براساس مدل واکنش سطح شیمیایی $(1 - (1-x)^{1/3})$ ۳۲
- شکل ۴-۱۱. تاثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسید (A)، درجه حرارت (B)، سرعت همزدن (C)، نسبت مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)) بر بازیابیهای مس در فروشویی با اسید سولفوریک ۴۰
- شکل ۴-۱۲. نمودار احتمال نرمال باقیماندهها برای مدل نرخ فروشویی مس ۴۱
- شکل ۴-۱۳. نمودار (مانده استیودنتیده بیرونی) برای بررسی مقادیر خارج از رده مربوط به نرخ فروشویی مس ۴۲
- شکل ۴-۱۴. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-دما، هنگامیکه دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند. ۴۳
- شکل ۴-۱۵. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای سرعت همزنی-دما، هنگامیکه دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند. ۴۳
- شکل ۴-۱۶. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای نسبت مایع به جامد-دما، هنگامیکه دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند. ۴۴
- شکل ۴-۱۷. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-سرعت همزنی، هنگامیکه دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند. ۴۴

- شکل ۴-۱۸. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای نسبت مایع به جامد-
 زمان لیچینگ، هنگامیکه دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند ۴۵
- شکل ۴-۱۹. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای نسبت مایع به جامد-
 سرعت همزنی، هنگامیکه دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند. ۴۵
- شکل ۴-۲۰. نمودار اثر متقابل غلظت اسید-دمای لیچینگ بر روی بازیابی مس ۴۶
- شکل ۴-۲۱. نمودار اثر متقابل سرعت همزنی-دمای لیچینگ بر روی بازیابی مس ۴۷
- شکل ۴-۲۲. نمودار اثر متقابل درصد جامد-دمای لیچینگ بر روی بازیابی مس ۴۷

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۳. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانه اکسیدی مس معدن فریمان ۱۶
- جدول ۲-۳. نتایج آنالیز (XRD)، نمونه تهیه شده از معدن مس فریمان (۲۵۰ میکرون) ۱۷
- جدول ۱-۴. شرایط آزمایشهای لیچینگ با استفاده از اسید و بازهای مختلف ۲۲
- جدول ۲-۴. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده برای مدل‌های هسته انقباضی در فروشویی مس از کانه اکسیدی در محلول فروشویی اسید سولفوریک ۳۲
- جدول ۳-۴. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCD در فروشویی اسید سولفوریک ۳۵
- جدول ۴-۴. ماتریس CCD و مقادیر آزمایشگاهی بازیابی مس در فروشویی با استفاده از اسید سولفوریک ۳۶
- جدول ۵-۴. آنالیز آماری داده‌ها و عدم برازش مدلها ۳۸
- جدول ۶-۴. آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای فروشویی مس ۳۹
- جدول ۷-۴. آزمایشهای تعیین شرایط بهینه توسط نرم افزار بر اساس مقادیر کد برای نرخ فروشویی مس ۴۸
- جدول ۸-۴. سطح اپتیمم پیشنهادی برای نرخ فروشویی مس (درصد بازیابی) بوسیله مدل به همراه آزمایشهای اعتبار سنجی مدل بر اساس مقادیر کد و واقعی ۴۹

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه و تعریف مساله

نیاز صنعت به مواد اولیه باعث شد تا بشر پیگیر کشف و استخراج هر چه بیشتر فلزات مورد نیاز خود باشد. در این میان مس فلزی پایه با کاربردهایی گسترده در صنعت است که به دلیل موارد استفاده فراوان بعنوان یک فلز استراتژیک و مهم مطرح است. عنصر مس در طبیعت تقریباً با هر عنصری در جدول تناوبی ترکیب می‌شود و اقدام به تشکیل کانی‌هایی به شکل کربنات‌ها، سیلیکات‌ها، هیدروکسیدها، اکسیدها، کلریدها، سولفات‌ها، فسفات‌ها و سولفیدها می‌نماید. این ویژگی مس سبب شده است کانی‌ها و منابع متنوعی از این عنصر در طبیعت موجود باشد. بیش از ۲۰۰ نوع کانی مس تا به حال شناخته شده است ولی کانی‌های که اهمیت تجاری دارند بیش از ۱۷ مورد نمی‌باشند. از مهم‌ترین این کانیها می‌توان مس فلزی (Cu)، کالکوپریت (CuFeS_2)، بورنیت (CuFeS_4)، کالکوسیت (Cu_2S)، کوولیت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، مالاکیت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ و آزوریت $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ را نام برد. کالکوپریت مهمترین و فراوانترین کانی مس محسوب می‌شود.

خوشبختانه کشور ما هم از این موهبت الهی برخوردار است که بر روی کمر بند ذخایر جهانی مس قرار دارد. از طرفی کاهش منابع پرعیار مس و افزایش قیمت جهانی آن و نیز افزایش تقاضای جهانی برای فلز مس موجب شده که در چند دهه اخیر فرآوری کانه‌های کم عیار و به تبع آن روش‌های هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی مورد توجه قرار گیرد. پیچیدگی‌های کانی شناسی و سنگ شناسی ذخایر کم عیار مس و وجود کانی‌های مصرف کننده اسید در کانسنگ و رفتار متفاوت کانی‌ها با اسید و مصرف و تولید اسید، سبب شده است تا انتخاب عامل لیچینگ و روش مناسب برای لیچینگ کانی‌های اکسیدی و سولفیدی از اهمیت بالایی برخوردار باشد. بویژه زمانی که کانسنگ محتوی مس، اکسیدی باشد به دلیل سهولت و قابلیت انحلال بالای کانی‌های مس در حضور یک حلال مناسب (بطور مثال اسید سولفوریک) اهمیت روش لیچینگ بیشتر می‌شود. از این رو، این تحقیق بر لیچینگ کانسنگ اکسیدی مس و شناخت واکنش‌ها و عوامل موثر بر آن‌ها در جهت پیشبرد اهداف لیچینگ مس متمرکز می‌شود. در نهایت با توجه به پیچیدگی‌های سنگ شناسی و کانی شناسی کانسنگ مورد نظر و ماهیت

شیمیایی واکنش‌های انجام شده در فرآیند لیچینگ، یک استراتژی مناسب برای عمل‌آوری کانسنگ اکسیدی مس انتخاب می‌شود. در این تحقیق از کانسنگ اکسید مس معدن فریمان برای مطالعه موردی استفاده می‌شود.

۲-۱- روش‌های تولید مس

روش‌های تولید مس از سنگ معدن در صنعت، شامل دو روش عمده هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی است. روش پیرومتالورژی شامل مراحل استخراج کانسنگ، پرعیارکردن، ذوب و ریخته‌گری آند و در نهایت پالایش الکترولیزی و دستیابی به مس خالص می‌باشد. روش هیدرومتالورژی شامل مراحل استخراج کانسنگ، خردایش، اگلومراسیون، انحلال و پالایش است. که در این مطلب به روش هیدرومتالورژی پرداخته می‌شود.

۲-۱-۱- هیدرومتالورژی

امروزه جهت‌گیری و رویکرد صنعت تولید مس به سوی روش‌های هیدرومتالورژی می‌باشد. این امر با توجه هزینه‌های سنگین مواد اولیه، سرمایه‌گذاری بالا، نیروی انسانی و وجود مشکلاتی نظیر آلودگی‌های زیست محیطی، مصرف بالای انرژی و عدم امکان استفاده مجدد از مواد مصرفی، روز به روز از اهمیت بیشتری برخوردار می‌شود. آمار و اطلاعات گزارش شده نشان می‌دهد که با پیشرفت و توسعه فرآیندهای هیدرومتالورژی در سال‌های اخیر، روند افزایش تولید مس و سایر فلزات پایه از این روش افزایش چشمگیری داشته است. به طوری که سهم تولید مس به کمک روش هیدرومتالورژی، از ۱۵ درصد در سال ۱۹۹۸ به ۲۰ درصد در سال ۲۰۰۳ افزایش یافته است و بررسی‌ها و پیش‌بینی‌های انجام شده توسط سازمان‌های معتبر بین‌المللی حاکی از استمرار روند صعودی تولید هیدرومتالورژی و کاهش تولید به روش پیرومتالورژی در سال‌های آینده می‌باشد.

در روش هیدرومتالورژی، کانسنگ‌های معدنی پس از استخراج از معدن تحت عملیات خردایش و آگلومراسیون قرار گرفته و با انجام عملیات انحلال (لیچینگ) بر روی آن، محلول حاوی عنصر معدنی حاصل می‌شود. در ادامه فلز مس از این محلول به کمک فرآیندهای پالایش (جدایش با حلال یا تبادل یونی و الکترووینینگ) استحصال می‌شود. روش‌های انحلال عموماً به دو دسته اصلی انحلال بدون کمک میکروارگانسیم و انحلال به کمک میکروارگانسیم‌ها قابل تفکیک می‌باشد.

در طی فرآیند لیچینگ، کانسنگ حاوی کانی‌های عناصر (مانند مس) قابل حل بوسیله‌ی یک عامل شیمیایی (مانند اسید سولفوریک)، با قرار گرفتن در مجاورت محلول آبی حاوی این عامل در شرایط شیمیایی و فیزیکی مناسب، دچار انحلال شده و عناصر مورد نظر در اثر این انحلال به صورت یون درآمده و از آن جدا می‌شوند. روش لیچینگ خود به انواع مختلف شامل لیچینگ توده‌ای، لیچینگ درجا، لیچینگ با همزن، لیچینگ حوضچه‌ای و لیچینگ تحت فشار تقسیم می‌شود. در روش لیچینگ توده‌ای یا هیپ لیچینگ، کانسنگ به صورت توده‌ای در محلی انباشته شده و محلول حاوی عامل شیمیایی از بالا بر روی آن ریخته می‌شود تا در اثر جریان ثقل از میان خلل و فرج موجود در توده کانسنگ عبور کرده و کانی مورد نظر را حل کند. در مورد کانسنگ مس، کانی‌های اصلی مس‌دار شامل کانیهای اکسیدی (مانند ملاکیت یا کربنات مس و...) و کانی‌های سولفیدی (مانند کالکوپیریت یا سولفیدمس و آهن و...) هستند. از بین روش‌های لیچینگ، لیچ همزنی مورد مطالعه است که ادامه تشریح می‌شود.

۱-۲-۲- لیچینگ به کمک همزن

در این روش، عامل لیچینگ به ماده معدنی خام پودر شده اضافه می‌شود و پالپ حاصل نیز در تانک‌های مخصوص هم زده می‌شود تا از ته‌نشین شدن مخلوط جلوگیری شده و فرآیند لیچینگ در کوتاهترین زمان به اتمام برسد. این روش عموماً تحت شرایط ذیل استفاده می‌شود:

- ماده معدنی دارای عیار متوسط تا بالا باشد.

- کانه مفید ریزدانه بوده و در سنگ میزبان بطور پراکنده پخش شده باشد، بطوریکه خرد کردن و پودر کردن کانه جهت افزایش سطح مخصوص و در تماس قرار دادن با عامل لیچینگ ضروری باشد.

- فاز موجود به سختی حل شود و هم زدن شدید پالپ برای افزایش سرعت انحلال ضروری باشد.

تجهیزات مورد استفاده متعدد و گران قیمت بوده و هدف اصلی در آنها افزایش بازیابی فلز از عملیات می باشد. لیچینگ ممکن است در شرایط متوسط و با استفاده از اسید رقیق و دمای محیط صورت پذیرد و یا در شرایط شدید با استفاده از محلول غلیظ (اسید و باز) و در فشار و دمای بالا باشد.

۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

بدون شک مس در حال حاضر از مهمترین فلزات مورد استفاده در صنعت در تمام دنیا به حساب می آید که بسیاری از صنایع به آن وابستگی مستقیم و غیر مستقیم دارند. مصرفی بودن این فلز در دنیا باعث شده که تاثیر مستقیمی از شرایط اقتصادی در دنیا گرفته و با هر تغییر کوچکی در شرایط اقتصادی و آمار اعلامی از اقتصاد جهان با نوسان روبه رو می شود. با توجه به پایین آمدن قیمت مس به صورت جهانی و همچنین اقتصادی نبودن استخراج مس از معدن (معدن مس فریمان) و همچنین وجود کانسنگ کربناته و مصرف بالای اسید باید به دنبال راه کارهایی برای بهبود و به صرفه بودن فرآوری مس بود. بنابراین این پروژه بر شناخت و بررسی پارامترهای موثر بر لیچینگ مس اکسیدی و بهینه سازی آن متمرکز شد.

۱-۴- روش تحقیق

روش و مراحل انجام پروژه عبارت است از:

۱- مروری بر منابع کتابخانه ای، تکمیل مطالعات و انتخاب یک استراتژی مناسب برای لیچینگ مس

۲- نمونه گیری، سنگ شکنی و آسیاکردن نمونه ها بعبارتی آماده سازی نمونه ها

۳- طرح ریزی انجام آزمایش ها و انجام تست های مختلف لیچینگ

۴- تجزیه و تحلیل نتایج اولیه و نگارش مقاله

۵- انجام آزمون‌های تکمیلی، شناخت پارامترهای موثر و بهینه‌سازی پارامترها

۶- تجزیه و تحلیل نهایی نتایج، نگارش و تدوین گزارش نهایی با ارائه پیشنهادهای لازم

۱-۵- ساختار پایان نامه

این پایان نامه مشتمل بر ۵ فصل است که در فصل اول، ابتدا مقدمه ای از تحقیق، ضرورت انجام آن، هدف پایان نامه و معرفی مختصری از ماده معدنی مورد مطالعه، بیان شد. به منظور دستیابی به اهداف تحقیق، در فصل دوم به مروری بر تحقیقات قبلی در مورد افزایش بازیابی مس با بررسی پارامترهای مختلف پرداخته خواهد شد. مواد مورد نیاز و روش انجام آزمایش‌های اولیه در فصل سوم و نتایج و تجزیه و تحلیل آن در فصل چهارم ارائه می‌شوند. در نهایت جمع‌بندی و نتیجه‌گیری به همراه پیشنهادهایی برای تحقیقات آینده در فصل پنجم ارائه می‌گردد.

فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱- مروری بر تحقیقات گذشته

ایران نژاد و همکاران (۱۳۸۳) لیچینگ مخزنی را بر کانسار چیده که دارای عیار مس حدود ۳٪ است، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از روش طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوشی برای بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر مانند ابعاد ذرات، غلظت اسید، زمان لیچینگ و رقت محلول لیچینگ استفاده نمودند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که بهترین شرایط برای لیچینگ عبارت است از: ابعاد ذرات زیر ۳۵۰ میکرون، زمان لیچینگ ۳ ساعت و ۴۵ دقیقه و غلظت اسید سولفوریک ۱۸۵ گرم بر لیتر. همچنین آن‌ها گزارش دادند که در این معدن مقدار اسید سولفوریک به کار برده شده ۱۶۹/۶۴ کیلوگرم بر تن در ابعاد زیر ۱۰۵ میکرون و مقدار اسید سولفوریک به کار برده شده ۱۴۳/۹۴ کیلوگرم بر تن در ابعاد زیر ۳۵۰ میکرون که بازیابی حدود ۹۰ درصد است (ایران نژاد و همکاران، ۱۳۸۳).

دیهیمی و همکاران (۱۳۸۵) لیچینگ کانسار مس ندوشن یزد را مطالعه نمودند. ۱۲ تست ستونی بصورت مدار باز در محدوده ابعادی ذرات کوچکتر از ۱۲/۷ و ۲۵/۴ میلیمتر با دو غلظت ۱۵ و ۴۰ انجام گرفت. آن‌ها گزارش دادند که با استفاده از تست‌های ستونی و بطری غلتان تحت شرایط غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد، درصد جامد ۲۰٪، ابعاد ذرات ۲۱۲-۴۲۵ میلی‌متر و زمان لیچینگ ۸ ساعت، بازیابی مس اکسیدی به ۹۰/۸ خواهد رسید (دیهیمی و همکاران، ۱۳۸۵).

آقا محمدی و همکاران (۱۳۸۶) در بررسی لیچینگ کانسار مس گزارش دادند که بر اساس مطالعات XRD و میکروسکوپی، نمونه معرف کانسار مس اکسیده خاش حاوی مالاکیت و آزوریت، اکسیدهای آهن آبدار، کلریت، سریسیت، تالک، زئولیت، اکسیدهای منگنز، پلاژیوکلاز و کوارتز است. این کانسار در سطح اطمینان ۹۵ درصد حاوی ۴/۹۳ درصد مس است که ۸۵/۹۶ درصد آن در شرایط معمولی به راحتی لیچ می‌شود. همچنین بررسی‌ها نشان داد که با استفاده از لیچینگ همزنی در دانه‌بندی زیر ۳۵۵ میکرون، غلظت ۱۶۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک و زمان دو ساعت، ۸۴/۲۷ درصد مس بازیابی می‌شود. علاوه بر این گزارش دادند که با کاهش درصد جامد و افزایش غلظت اسید، سینتیک انحلال افزایش می‌یابد، ولی در مقیاس صنعتی کاهش بیشتر درصد جامد، باعث افزایش حجم مخازن و

حوضچه‌های لیچینگ و باعث افزایش هزینه‌های سرمایه‌گذاری می‌شود. کاهش دانه‌بندی باعث افزایش سطح آزاد و افزایش بازیابی می‌شود (آقا محمدی و همکاران، ۱۳۸۶).

قرباغی و همکاران (۱۳۹۰) لیچینگ کانه مس مالاکیتی منطقه طارم با عیار اکسید مس ۳/۴ را با استفاده از اسید سولفوریک و استخراج آن را با استفاده از لیکس ۹۸۴ مورد بررسی قرار دادند. بهترین شرایط فروشویی را در دو ساعت، غلظت وزنی ۲۰٪، نسبت جامد به سیال ۱۰ گرم بر میلی لیتر و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بدست آوردند. تحت این شرایط بیشترین مقدار بازیابی ۹۵ درصد بود (قرباغی و همکاران، ۱۳۹۰).

شجاعی و همکاران (۱۳۹۱) در پژوهش بر روی لیچینگ کانسنگ اکسیده مس معدن دره زرشک با عیار مس در حدود ۰/۳۸٪ گزارش دادند که با استفاده از روش بطری غلتان با مصرف اسید ۵۶ کیلوگرم بر تن، بازیابی مس به ۸۶ درصد می‌رسد (شجاعی و همکاران، ۱۳۹۱).

آقا زاده و نبی زاده (۱۳۹۴) به بررسی فروشویی مس اکسیدی معدن قره تپه در شهرستان ماکو استان آذربایجان غربی پرداختند. عیار مس موجود در این معدن ۱/۲۱ درصد با باطله کربناته است. با استفاده از عوامل انحلال آمونیاک و کربنات آمونیوم به فروشویی مس پرداخته و نتایج زیر حاصل گردید. با استفاده از ۳ مول آمونیاک، ۰/۳ مول کربنات آمونیوم، نسبت مایع به جامد ۱۰، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه به بازیابی ۹۴ درصد مس دست یافتند. همچنین مدل سینتیکی مناسب برای آمونیاک ارایه و انرژی فعالسازی ۱۶ کیلوژول بر مول بدست آمد (آقا زاده و نبی زاده، ۱۳۹۴).

عطا و همکاران (۲۰۰۱) در معدنی در ترکیه توانستند با استفاده از دمای ۴۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید ۱۰ درصد، ذرات با ابعاد ۱۰ مش، سرعت هم زدن ۴۸۰ دور در دقیقه و زمان لیچ ۴۵ دقیقه به بازیابی ۱۰۰ درصد برسند (Ata et al., 2001).

بینگول و همکاران (۲۰۰۵) به بررسی فروشویی مالاکیت با استفاده از کربنات آمونیوم پرداختند و مشاهده کردند که آمونیوم در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، نسبت مایع به جامد (ml/g) ۱۰، سرعت

همزنی ۳۰۰ دور بر دقیقه، زمان فروشویی ۱۲۰ دقیقه و اندازه ذرات ۴۵۰ میکرون به بازیابی مس ۹۸ درصد خواهد رسید (Bingöl et al., 2005).

هاج و همکاران (۲۰۰۹) لیچینگ با استفاده از اسیدهای غیر آلی را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه دست یافتند که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در حضور اکسید آلومنیوم به عنوان کاتالیزور تحت شرایط مدت زمان لیچینگ ۱۴ دقیقه، غلظت ۰/۵ مولار اسید و سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه، بازیابی مس به ۹۹/۹۵ درصد می‌رسد. همچنین گزارش دادند که در صورت استفاده از یک اسید آلی مانند اسید سیتریک به عنوان عامل لیچینگ برای دستیابی به همان کارایی لیچینگ اسیدهای معدنی (غیر آلی)، مدت زمان دو ساعت و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد نیاز است (Habache et al., 2009).

لیو ژی و همکاران (۲۰۱۲) به بررسی فروشویی مس با استفاده از سولفات آمونیوم پرداختند و مشاهده نمودند که با افزایش درجه حرارت و غلظت امونیاک و سولفات آمونیوم و با کاهش اندازه ذرات و کاهش نسبت مایع به جامد بازیابی مس افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها سینتیک لیچینگ را مورد بررسی قرار دادند و فهمیدند که مدل نفوذ از خاکستر کنترل کننده نرخ لیچینگ است. در این حالت انرژی فعال‌سازی را مقدار ۲۵/۵۴ کیلو ژول بر مول گزارش دادند (Liu et al., 2012).

دان دان و همکاران (۲۰۱۳) لیچینگ سنگ اکسیده مس را با استفاده از اسید فسفریک به عنوان عامل لیچینگ تحت شرایط نسبت جامد به مایع ۵ گرم، اندازه ذرات ۸۵/۵ میکرون، سرعت همزدن ۸۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد توانستند به ۳۱/۹۸ درصد بازیابی مس دست یابند و با افزایش دما در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به بازیابی ۸۶/۲۷ درصد مس رسیدند (Dandan et al., 2013). کلوتیلده و همکاران (۲۰۱۳) به بررسی لیچینگ مس اکسیدی معدن کنگو پرداختند و نتیجه گرفتند که با استفاده از اسید سولفوریک با غلظت (g/l) ۷۵، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، درصد جامد ۱۳ و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه ۹۸/۱۷ درصد بازیابی مس به دست می‌آید (Clotilde et al., 2013).

کیراز (۲۰۱۴) در بررسی فروشویی مس با استفاده از اسید سولفوریک بر روی معدن مس منطقه دنقاز استان چوروم در ترکیه که عیار مس آن ۴/۲۱ درصد بود، نشان دادند که میزان ۹۰ درصد بازیابی مس با استفاده از غلظت اسید یک نرمال در مدت زمان فروشویی ۳ ساعت بدست می‌آید. در این حالت ۱۰۰ درصد ذرات زیر ۲۵۰ میکرون بودند (Kiraz., 2014).

اکمیک‌یاپار و همکاران (۲۰۱۵) لیچینگ سنگ مالاکیت با استفاده از سولفات آمونیوم را مطالعه کردند و گزارش دادند که در میزان ۴ مول اسید، ۲/۵ گرم در میلی لیتر نسبت جامد به مایع، ۴۰۰ دور در دقیقه سرعت همزدن، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان لیچینگ ۱۵۰ دقیقه برای ذرات با ابعاد ۶۲/۴ میکرون، بازیابی مس ۹۸ درصد می‌رسد (Ekmekyapar et al., 2015).

سوکیک و همکاران (۲۰۱۵) در معدن کرووا در صربستان به بررسی انحلال مس با استفاده از اسید سولفوریک پرداختند که در اسید سولفوریک ۰/۳ مولار و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه توانسته اند ۷۳ درصد مس اکسیدی را بازیابی کنند. غلظت مس در محلول لیچ در محدوده ۱/۲ تا ۱/۷ گرم بود. آن‌ها ترکیب فرآیندهای فروشویی و فلوئاسیون را نیز بکار بردند که در این حالت مقدار بازیابی مس ۷۵ درصد بود (Sokić et al., 2015).

یانگ ژاو و همکاران (۲۰۱۵) انحلال مس با استفاده از اسید سولفوریک را بر روی معدن مس در استان یوننان چین مطالعه نمودند و گزارش دادند که تحت شرایط زمان فروشویی ۳ ساعت، نسبت مایع به جامد ۴ میلی لیتر بر گرم، نسبت وزن اسید به مقدار سنگ معدن ۰/۴ و در دما و فشار طبیعی بازیابی مس ۹۰ درصد بدست می‌آید (Zhao et al., 2015).

ملین لیو و همکاران (۲۰۱۶) در معدن توا که بزرگترین معدن منطقه سین کیانگ است، انحلال مس در اسید سولفوریک را مطالعه نمودند. نتایج بررسی‌های آن‌ها نشان داد که با استفاده از ۲۴/۲ کیلوگرم اسید سولفوریک و مصرف ۰/۱۶۴ تن آب در ازای یک تن سنگ معدن در مدت زمان ۶۸ روز حداکثر مقدار بازیابی مس ۸۵/۸ درصد می‌رسید. این مقادیر بازیابی از کانه مس که عیار آن در حدود ۰/۲۴ تا ۰/۳۷ درصد بود، بدست آمد (Liu et al., 2016).

بوگدانویچ و همکاران (۲۰۱۶) به بررسی فروشویی ستونی مس در معدن کرووا صربستان با استفاده از اسید سولفوریک پرداختند. عیار مس این کانه در حدود ۰/۲ تا ۰/۳ درصد بود که حدود ۱۰ درصد مس آن به صورت مس اکسیدی بود. آن‌ها گزارش دادند که تحت شرایط مختلف غلظت مس محلول لیچینگ بدست آمده ۰/۸ تا ۱/۷۵ گرم بر لیتر است و بازیابی کل مس در مدت زمان فروشویی ۳۰ روزه ۳۰ تا ۵۶ درصد می‌باشد. همچنین در همین مدت زمان فروشویی نرخ بازیابی کانی‌های اکسیدی مس ۶۷ درصد تا ۱۰۰ درصد بدست آورده می‌شود. نتایج بررسی‌ها همچنین نشان داد که با افزایش میزان فاز مایع، بازیابی مس افزایش می‌یابد و کانی‌های اکسیدی مس می‌توانند بطور کامل لیچ گردند (Bogdanović et al., 2016).

تاندا و همکاران (۲۰۱۷) به بررسی رفتار لیچینگ کانی‌های اکسید مس در محلول گلیسین قلیایی پرداختند و به این نتیجه رسیدند که غلظت گلیسین و pH دو پارامتر مهم در بازیابی مس به شمار می‌رود. استخراج کامل مس از آزوریت در مدت زمان لیچینگ کمتر از ۶ ساعت که نسبت مصرف گلیسین به مس ۸ به ۱ بود، بدست آمد. هر چند بررسی‌های بیشتر آن‌ها نشان داد که شرایط اپتیمم لیچینگ کانی‌های اکسیدی مس مقدار pH برابر ۱۱ و نسبت مصرف گلیسین به مس ۴ به ۱ است. تحت این شرایط ماکزیمم بازیابی مس بعد از مدت زمان لیچینگ ۲۴ ساعت برای آزوریت، مالاکیت، کوپریت و کریزوکولا به ترتیب مقدار ۹۵، ۹۱، ۸۳/۸ و ۱۷/۴ درصد بدست آمد. همچنین آن‌ها گزارش دادند که هر چند نرخ انحلال لیچینگ با محلول گلیسین قلیایی کندتر از نرخ لیچینگ با اسید سولفوریک است، اما بدلیل کانی‌های گانگ مصرف کننده اسید عملکرد بسیار بالاتری دارد (Tanda et al., 2017).

۲-۲- جمع بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد اسید سولفوریک بدلیل اقتصادی بودن و سرعت انحلال بالاتر همچنان بعنوان پرمصرف‌ترین عامل لیچینگ است. ضمناً عوامل لیچینگ قلیایی دارای پتانسیل بالایی برای کانی‌های گانگ مصرف کننده اسید هستند. هر چند تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه استحصال

مس از کانی‌های اکسیدی با استفاده از عوامل مختلف لیچینگ انجام شده است، همچنان مستلزم بررسی‌های بیشتر است، چراکه بدلیل پیچیدگی‌های کانی‌شناسی مس از یک کانسار به کانسار شرایط لیچینگ شدیداً تغییر می‌کند.

فصل سوم: بررسی های ازمایشگاهی

۳-۱. آماده سازی نمونه‌ها و تهیه نمونه همگن

نمونه های لازم برای انجام آزمایش ها از معدن مس اکسیدی فریمان تهیه شده است. نمونه پس از دو مرحله خردایش آزمایشگاهی شامل سنگ شکن و آسیا تا رسیدن به ابعاد مورد نظر خرد گردید. ابتدا این نمونه‌ها توسط سنگ شکن فکی خرد شد و سپس با استفاده از آسیا گلوله‌ای چند مرتبه آسیا و سرند (سرند ۶۰ مش) شد تا بالای ۸۰ درصد ذرات کوچکتر از ۲۵۰ میکرون گردند. سپس نمونه‌ها مخلوط و مورد همگن سازی قرار گرفت. پس از همگن سازی نمونه معرف تهیه شده برای آنالیز شیمیایی ارسال گردید.

۳-۲. شناسایی کمی نمونه

تجزیه کمی ترکیب شیمیایی نمونه های معرف توسط فلورسانس اشعه ایکس (XRF) انجام و نتایج در جدول ۳-۱ لیست شد. آنالیز XRF با استفاده از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس فیلیپس زونیک II (۸۰ کیلو وات، ۴۰ میلی امپر، کالیبره شده با استاندارد Si) توسط شرکت دی پترونیک (DP) انجام شد. در جدول ۳-۱، نمونه‌ها با روش نیمه کمی آنالیز شده‌اند. همچنین عناصر سبک تر از سدیم قابل شناسایی و اندازه گیری نبود.

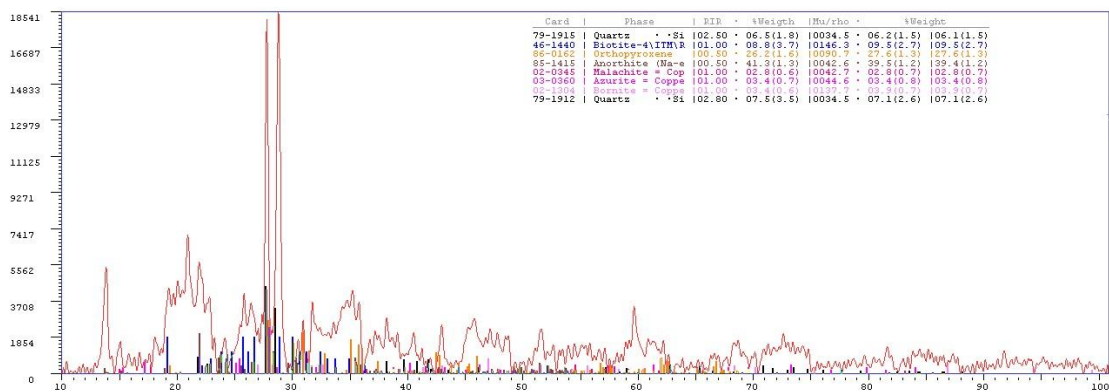
جدول ۳-۱. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانه اکسیدی مس معدن فریمان

ترکیب	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
غلظت (%)	۳۷/۰۴	۸/۵۹	۶/۹۶	۲۴/۲۵	۴/۴۶	۰/۱۴	۲/۰۳	۲/۴۱
ترکیب	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SO ₃	CuO	ZnO	SrO	TiO ₂	ZnO ₂
غلظت (%)	۰/۳۵	۰/۰۵	۴/۴۰	۵/۸۹	۰/۱۹	۲/۲۶	۰/۶۶	۰/۱۹

۳-۳. شناسایی کیفی نمونه

از آنجا که دانستن عیار فلز، به تنهایی در عملیات فرآوری کافی نبوده و باید نوع ترکیب شیمیایی فلز مورد نظر و باطله همراه آن مشخص شود، از این رو مطالعه‌های کانی شناسی، نقش اساسی و پایه‌ای

را ایفا می‌کند. برای شناخت کانی‌های موجود و تخمین مقدار آن‌ها در نمونه تهیه شده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. این آنالیز کمک می‌کند تا چگونگی رفتار کانی‌ها و تغییرات و نتایج به دست آمده در مراحل مختلف آزمایش‌ها قابل مشاهده باشند. آنالیز XRD نمونه با استفاده از یک پراش سنج اشعه ایکس ۱۱۴۰ ایکس پرت پرو پانالیتیکال ($\text{Cu}\alpha=1/\lambda^2$) آنگستروم، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی‌آمپر، کالیبره شده با استاندارد (Si) انجام شد. در شکل ۱-۳ آنالیز XRD نمونه‌ی تهیه شده از معدن فریمان مشاهده می‌شود، که نتایج آن به صورت جدول ۲-۳ آورده شده است.



شکل ۱-۳. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کانه اکسید مس (محور افقی: موقعیت (2θ) (مس (Cu)) محور عمودی: شدت پراش)

جدول ۲-۳. نتایج آنالیز (XRD)، نمونه تهیه شده از معدن مس فریمان (۲۵۰ میکرون)

نام ترکیب	فرمول شیمیایی
مالاکیت	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
پیروکسن	$(\text{mg,Fe})\text{SiO}_3$
کوارتز	SiO_2
بیوتیت	$\text{K}(\text{mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{Fe,OH})_2$
آنورتیت	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
هیدروکسیدهای مس	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
سولفور مس	Cu_2S

۳-۴- مواد و روش اجرای آزمایش‌ها

۳-۴-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

مواد، تجهیزات و وسایل مورد استفاده برای انجام آزمایش‌های لیچینگ در زیر آورده شده است.

✓ بشر ۲۰۰ میلی لیتری،

✓ صفحه داغ یا همزن مغناطیسی (HSD150-03P) سه تایی با کنترل کننده دیجیتال

دمای محلول با دورسنج دیجیتالی (قابل تنظیم در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه)،

✓ ارلن (در حجم‌های مختلف)،

✓ کاغذ صافی از نوع واتمن (۲۲/۰ میکرون)،

✓ استوانه مدرج (۱۰۰ میلی لیتری)،

✓ ظروف پلاستیکی برای نگه داشتن نمونه (۶۰ میلی لیتری)،

✓ پوار دستی (مکنده لاستیکی پیپت)،

✓ قیف شیشه‌ای،

✓ سرنگ جهت نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف برای مطالعه سینتیک،

✓ بالن‌های حجمی ژوژه در حجم‌های مختلف،

✓ پیپت‌های مدرج برای برداشتن نمونه در حجم‌های مختلف،

✓ اسید سولفوریک (درصد وزنی ۹۵-۹۷٪)، اسید هیدروکلریک (درصد وزنی ۳۷٪)، اسید

نیتریک (درصد وزنی ۶۵٪) و اسید سیتریک به عنوان عوامل فروشویی،

۳-۴-۲- روش انجام آزمایش‌های فروشویی

آزمایش‌های لیچینگ بر روی نمونه‌های معرف در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتر که با یک هات پلیت

(صفحه داغ) مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتالی کنترل شده و یک دماسنج برای کنترل درجه

حرارت، گرم می‌شد، تحت شرایط مختلف انجام شد. آزمایش کلی هر تست لیچینگ بدین تریب بود که

۳ گرم نمونه معرف با یک حجم مورد نظر از عوامل لیچینگ بر اساس نسبت جامد به مایع مورد دلخواه به داخل بشر منتقل گردید. سپس بعد از تنظیم دمای محتویات بشر در میزان مورد دلخواه، محلول با یک همزن مغناطیسی با سرعت همزنی مورد نظر در مدت زمان لیچینگ معینی هم زده شد. بعد از پایان زمان لیچینگ، نمونه بوسیله کاغذ فیلتر ۰/۲۲ میکرون فیلتر شد. سپس محلول فیلتر شده به آزمایشگاه جذب اتمی (AAS^۱) برای تعیین میزان غلظت مس ارسال گردید.

پس از اندازه‌گیری محتوی فلز مس وارد شده به فاز مایع بوسیله‌ی طیف‌سنج جذب اتمی، درصد بازیابی‌های مس با استفاده از فرمول (۱-۳) محاسبه شدند.

$$R = \frac{C_1 \times V}{C_0 \times m} \times 100 \quad (1-3)$$

که در آن R درصد بازیابی فلز مس، C_1 غلظت یون فلز موجود در محلول بعد از فروشویی (g/L)، V حجم محلول فروشویی (L)، C_0 محتوی فلز در نمونه کانه اکسیدی (%)، و m جرم نمونه کانه اکسیدی است.

لازم به ذکر است که، در مرحله فروشویی برای اطمینان به صحت نتایج، تکرارپذیری آزمایش‌ها صورت پذیرفت و برای اطمینان بیشتر به نتایج، برخی از نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی دیگری مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین برای مطالعه بخش سینتیک، نمونه‌ها به وسیله‌ی سرنگ در حجم معینی در مدت زمان فروشویی ۷۵ دقیقه در فواصل زمانی معین هر ۱۵ دقیقه برای آنالیز جذب اتمی برداشت می‌شدند.

¹ Atomic Absorption Spectrometry

فصل چہارم: نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

عوامل متعددی در کیفیت فرآیند فروشویی نقش دارند که شناخت، تعیین و میزان تاثیر آنها می‌تواند اطلاعات مفیدی را درباره سیستم مورد مطالعه بدهد. بدین منظور، تاثیر پارامترهای مهم عملیاتی شامل نوع عامل فروشویی (اسید یا باز)، غلظت عامل فروشویی، نسبت مایع به جامد (L/S)، سرعت همزدن و دمای فروشویی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۴-۲- بررسی لیچینگ مس با استفاده از اسیدها و بازهای مختلف

به منظور شناسایی عامل لیچینگ مناسب برای بهینه کردن پارامترهای موثر بر لیچینگ مس یک سری آزمایش‌های اولیه تحت شرایط مطلوب کارهای تحقیقاتی گذشته با استفاده از اسیدها و بازهای مختلف صورت گرفت که نتایج در جدول ۴-۱ گزارش شده است.

جدول ۴-۱. شرایط آزمایش‌های لیچینگ با استفاده از اسید و بازهای مختلف

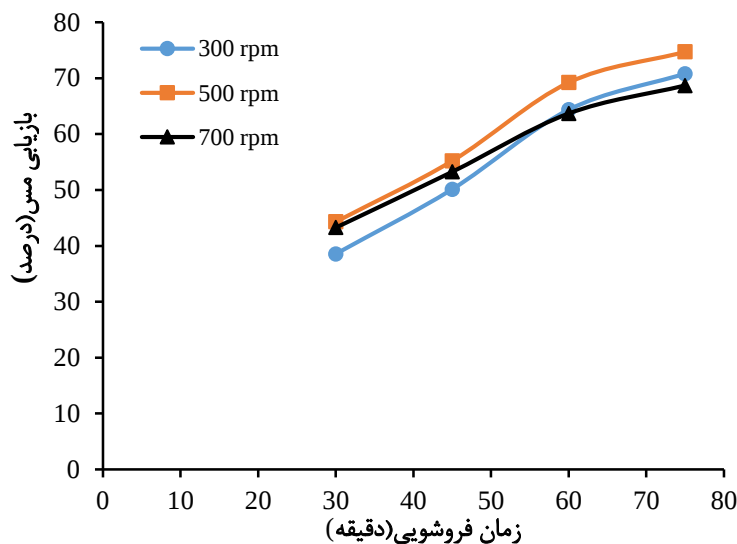
شماره آزمایش	عامل لیچینگ	غلظت عامل فروشویی (%)	دما (سانتی گراد)	سرعت همزنی (rpm)	زمان فروشویی (دقیقه)	بازیابی (%)
۱	اسید نیتریک	۱۰ درصد	۳۰	۵۰۰	۶۰	۷۲/۴۷
۲	اسید سولفوریک	۱۰ درصد	۳۰	۵۰۰	۶۰	۶۹/۲۳
۳	اسید هیدروکلریک	۱۰ درصد	۳۰	۵۰۰	۶۰	۶۹/۹۱
۴	اسید سیتریک	۱۰ درصد	۳۰	۵۰۰	۶۰	۷۰/۴۰
۵	کلرید آمونیوم	۲۰ درصد	۳۰	۵۰۰	۶۰	۱۱/۹۳

همان‌طور که از جدول ملاحظه می‌شود، اسید سولفوریک با توجه به ارزان تر بودن نتایج مطلوب‌تری دارد که با تحقیقات پیشین هم در توافق بسیار خوبی است. بنابراین با توجه به تحقیقات پیشین و نیز نتایج بدست آمده در جدول ۴-۱، اسید سولفوریک به عنوان عامل لیچینگ مناسب‌تر انتخاب شد.

۳-۴-تاثیر پارامترهای مهم بر فروشویی اسیدی

۱-۳-۴-تاثیر سرعت همزدن

تاثیر دور همزن بر میزان استخراج مس موجود در کانه اکسیدی در سه سرعت ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید سولفوریک ۱۰ درصد و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. درصد بازیابی مس به صورت تابعی از زمان در غلظت‌های مختلف اسید در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.



شکل ۱-۴. تاثیر سرعت همزنی بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، غلظت اسید سولفوریک ۱۰٪ و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی لیتر بر گرم.

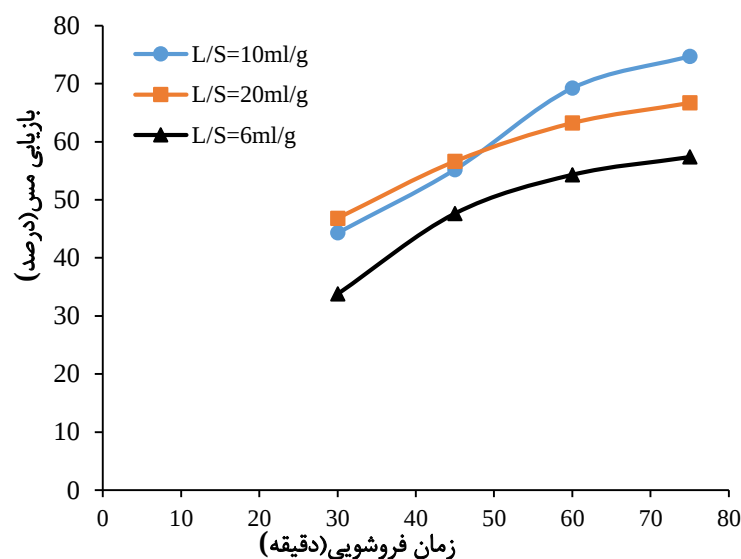
همان‌طور که در شکل ۱-۴ دیده می‌شود دور همزنی بر میزان استخراج تاثیر زیادی دارد و ماکزیمم بازیابی مس برای اسید سولفوریک در دور همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه به دست می‌آید. تحت این شرایط ماکزیمم انحلال مس برای این اسید ۷۴/۷۳ درصد به دست آمد.

افزایش انحلال مس با افزایش سرعت همزنی به این دلیل است که با افزایش در سرعت اختلاط، مقاومت لایه مرزی برای انتقال جرم کاهش یافته و در نتیجه نفوذ اسید از حجم محلول به داخل ذرات جامد افزایش می‌یابد و در نتیجه نرخ انحلال مس از کانه اکسیدی افزایش می‌یابد (Shawabkeh, 2010). هرچند در افزایش سرعت همزنی بیشتر از حد معین (۵۰۰ دور بر دقیقه)، حرکت نسبی میان

ذرات و محلول لیچ افزایش می‌یابد ولی امکان تماس بین ذرات و عامل لیچ کمتر می‌شود و منجر به کاهش بازیابی می‌شود. بنابراین با افزایش سرعت همزدن ۵۰۰ دور بر دقیقه به ۷۰۰ دور بر دقیقه در اسید سولفوریک به دلیل کاهش اثر مکانوشیمیایی همزن مغناطیسی بازیابی نیز کاهش می‌یابد.

۴-۳-۲- تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S)

اثر نسبت فاز مایع به جامد در ۳ نسبت فازی ۶، ۱۰ و ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و غلظت اسیدی ۱۰ درصد اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴-۲ آورده شده‌اند.



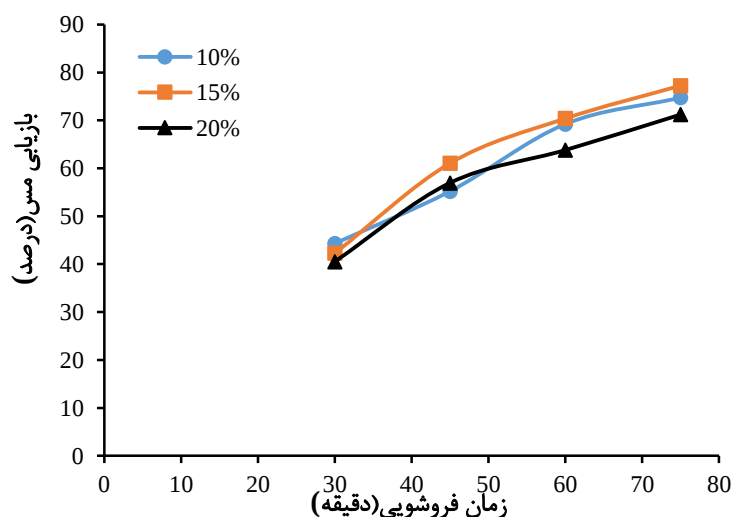
شکل ۴-۲. تاثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت اسید سولفوریک ۱۰٪ و سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه

نتایج نشان می‌دهد که نسبت مایع به جامد اثر قابل ملاحظه‌ای بر انحلال مس به ویژه در زمان‌های طولانی‌تر دارد. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مایع به جامد، انحلال مس تا یک میزان معینی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کاهش پیدا می‌کند. دلیل این تاثیرها می‌تواند بدلیل مقاومت یونی و ویسکوزیته محلول باشد. با افزایش نسبت مایع به جامد دانسیته سوسپانسیون و

نیز ویسکوزیته کل سیستم کاهش می‌یابد در نتیجه مقاومت انتقال جرم در سطح ذره کاهش می‌یابد. به طور کلی با افزایش نسبت مایع به جامد، بدلیل افزایش حجم اسید در دسترس برای هر ذره ماده معدنی نرخ لیچینگ افزایش می‌یابد، اما افزایش زیاد آن سبب می‌شود تا میزان زیادی اسید برای مقدار کمی ماده مصرف شود. در مقابل افزایش خیلی زیاد چگالی پالپ نیز مشکلاتی برای عملیات اختلاط، پمپ و فیلتراسیون دوغاب ایجاد خواهد کرد. بنابراین یک نسبت مایع به جامد بهینه لازم و ضروری است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ماکزیمم بازیابی مس در نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم به دست می‌آید.

۳-۳-۴- تاثیر غلظت اسید

تاثیر غلظت اسید بر نرخ انحلال مس در عامل فروشویی اسید سولفوریک در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. درصد بازیابی مس به صورت تابعی از زمان در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.

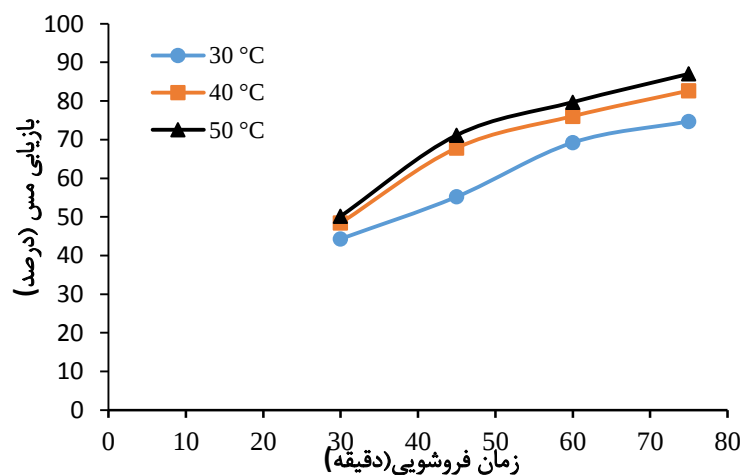


شکل ۳-۴. تاثیر غلظت اسید بر انحلال اسیدی مس تحت شرایط عملیاتی: دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اسید سولفوریک توانایی خوبی در انحلال مس دارد و بعد از ۷۵ دقیقه فروشویی ۷۷/۲۵ درصد مس با غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد استخراج می‌شود. همچنین نمودار نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید تا حدی میزان انحلال مس افزایش می‌یابد ولی در غلظت‌های بالاتر این گونه نیست. این رفتار می‌تواند بدلیل تغییر در مکانیسم لیچینگ در اثر تغییر در غلظت اسید باشد. برای مثال ممکن است کنترل نرخ لیچینگ از مدل شیمیایی سطح به مدل نفوذ تغییر کند. همچنین در غلظت‌ها هر چه زمان فروشویی بیشتر می‌شود، مشاهده می‌گردد که لیچینگ مس بهتر صورت گرفته است.

۴-۳-۴- تاثیر دما

برای مشخص کردن میزان تاثیرگذاری دما، آزمایش‌های فروشویی در ۳ دمای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم انجام شد که نتایج بررسی تاثیر دما در شکل ۴-۴ آورده شده است.



شکل ۴-۴. تاثیر دما بر انحلال اسیدی مس. شرایط عملیاتی: غلظت اسید سولفوریک ۱۰٪ و نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی‌لیتر بر گرم و سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه

همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای فروشویی نقش بسیار مهمی بر انحلال مس دارد. نتایج نشان می‌دهد که در دمای ۵۰ درجه با افزایش زمان فروشویی بازیابی بهتر شده و در ۷۵ دقیقه به بازیابی ۸۷/۰۲ درصد می‌رسد. مسلماً افزایش نرخ لیچینگ به این دلیل است که با افزایش دما، سرعت انحلال افزایش، ویسکوزیته محیط کاهش، ضریب نفوذ عامل لیچینگ افزایش و در مجموع نرخ واکنش افزایش می‌یابد.

۴-۴- بررسی سینتیک فرآیند فروشویی

برای بیان سینتیک^۲ فروشویی مس از معادلات واکنش‌های غیرهمگن سیال-جامد استفاده می‌شود. نظر به این که از میان مدل‌های ارائه شده برای واکنش‌های سیال-جامد، مدل هسته انقباضی (هسته کوچک‌شونده)^۳ در بیشتر موارد نشان‌دهنده وضعیت حقیقی فرآیند فروشویی است. این مدل بر داده‌های آزمایشگاهی برازش شد. در این مدل، لایه نازکی از سیال (محلول عامل فروشویی)، واکنشگر جامد (ذرات کانه) را که به شکل کروی و غیرمتخلخل فرض می‌شود، احاطه می‌کند و انتقال جرم بین جامد و سطح عمده‌ای از فیلم سیال^۴ صورت می‌گیرد. در واقع فرض بر این است که واکنش ابتدا از پوسته خارجی ذرات جامد آغاز می‌شود و سپس به سمت داخل جسم (ذره) جامد حرکت می‌کند و ضمن واکنش، لایه تولیدی^۵ در اطراف هسته غیرواکنشی^۶ تشکیل می‌شود. بنابراین با پیشرفت واکنش، در هر لحظه یک هسته مرکزی تشکیل شده از مواد ترکیب نشده (غیر واکنشی) در ذره (جسم) جامد وجود خواهد داشت، که با افزایش ضخامت لایه تولیدی، کوچک می‌شود (Levenspiel, 1999; Koleini et al., 2011). براساس مدل هسته انقباضی، فرآیند انحلال مس مطابق یکی از معادلات (۲-۴) تا (۴-۴) توصیف می‌شود.

² Kinetics

³ Shrinking core model

⁴ Fluid film

⁵ Product layer

⁶ Unreacted core

اگر نفوذ فیلم (لایه نازک) سیال کنترل کننده نرخ فروشویی (مورد استفاده برای ذرات کوچک در حال حرکت) باشد:

$$1 - (1 - x)^{2/3} = kt \quad \text{معادله (۱-۴)}$$

اگر نفوذ سیال از لایه تولیدی، کنترل کننده واکنش فروشویی باشد:

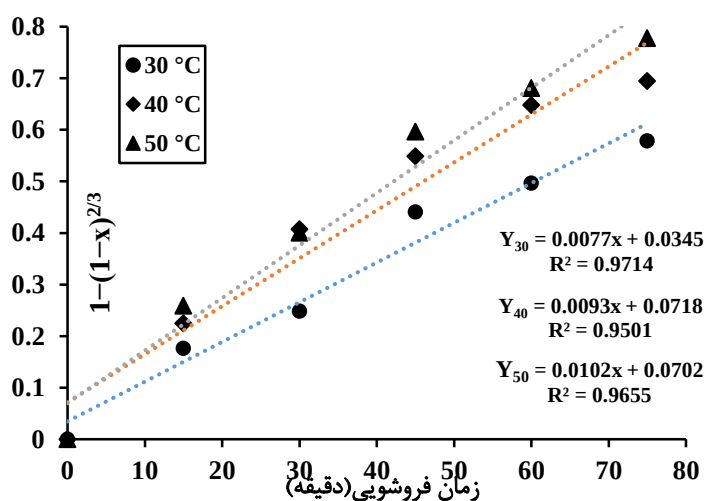
$$1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) = kt \quad \text{معادله (۲-۴)}$$

و اگر واکنش شیمیایی سطحی (واکنش در سطح ذرات جامد)، کنترل کننده پیشرفت واکنش باشد:

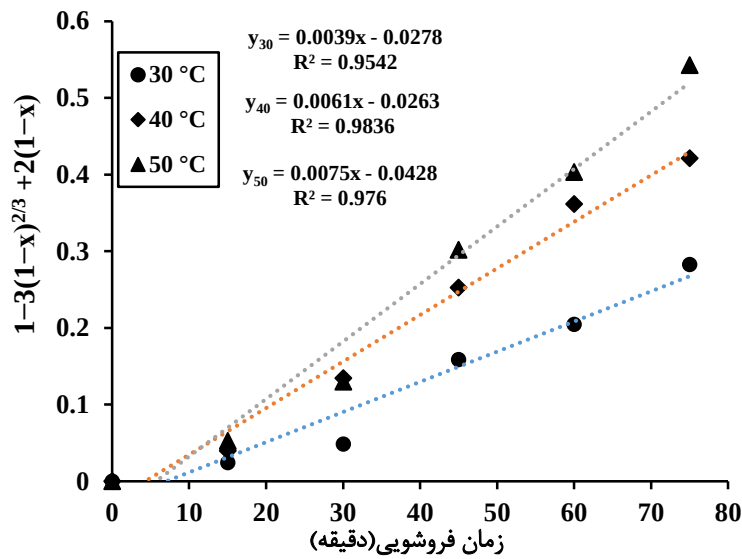
$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt \quad \text{معادله (۳-۴)}$$

در معادله‌های (۱-۴) تا (۳-۴)، x ، k و t ، به ترتیب نمایانگر جزء واکنش داده با عامل فروشویی در زمان معین، ثابت سرعت واکنش (min^{-1}) و زمان (min) هستند.

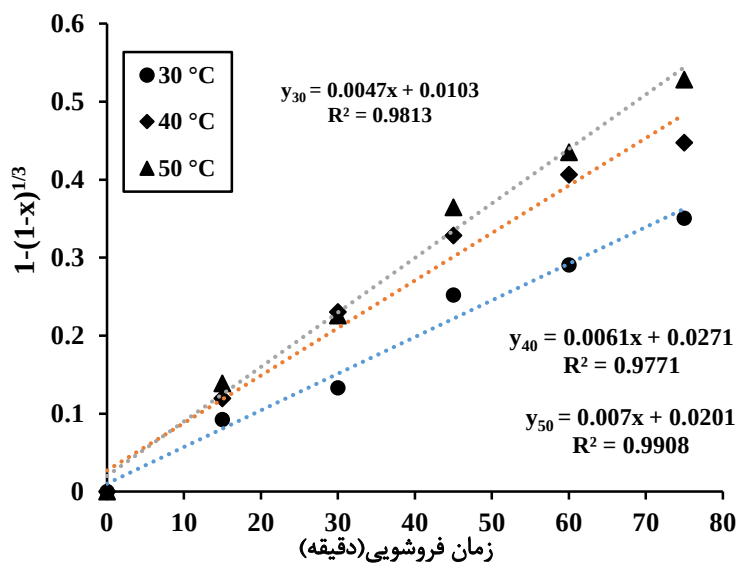
اگر نمودار برحسب مقادیر محاسبه شده در سمت چپ مدل (یعنی معادلات (۱-۴) تا (۳-۴)) برحسب زمان رسم شود و بر داده‌ها معادله خطی برازش شود، آن مدلی که بیشترین ضریب همبستگی را داشته باشد، نشان‌دهنده‌ی این است که آن مدل کنترل کننده‌ی واکنش است. همچنین شیب خط بیانگر میزان سرعت واکنش است (ثابت سینتیک). نتایج حاصل از برازش مدل‌ها بر داده‌های آزمایشگاهی، در شکل‌های ۴-۵ تا ۷-۴ ارائه شده‌اند.



شکل ۴-۵. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ فیلم مایع بر داده‌های آزمایشگاهی



شکل ۴-۶. نمودار حاصل از برازش مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی بر داده‌های آزمایشگاهی



شکل ۴-۷. نمودار حاصل از برازش مدل واکنش سطحی بر داده‌های آزمایشگاهی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، بالاترین مقادیر ضریب همبستگی مربوط به مدل نفوذ فیلم سیال و مدل واکنش شیمیایی سطح است. از طرفی مشاهده می‌شود که مقادیر ضریب همبستگی بین این دو

مدل به هم بسیار نزدیک بوده و تشخیص مدل تعیین کننده نرخ فروشویی مشکل است که این به دلیل اختلاف کم بین این دو مدل است.

به علاوه ثابت شده است که در فرآیند فروشویی نرخ انحلال به انرژی فعال سازی که براساس معادله آرنیوس^۷ محاسبه می شود، وابسته است (Levenspiel et al., 1999) از این رو از انرژی فعال سازی برای تعیین نرخ کنترل کننده ی واکنش فروشویی استفاده شد.

۴-۴-۱- انرژی فعال سازی

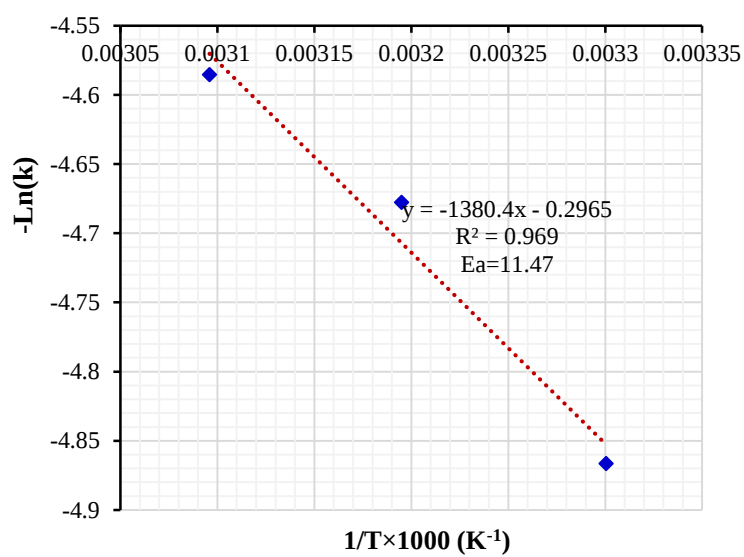
وابستگی ثابت نرخ واکنش به دما را می توان بوسیله ی معادله آرنیوس (رابطه ۴-۴) محاسبه کرد:

$$K = A \times e^{\frac{-E_a}{R \times T}} \quad \text{معادله (۴-۴)}$$

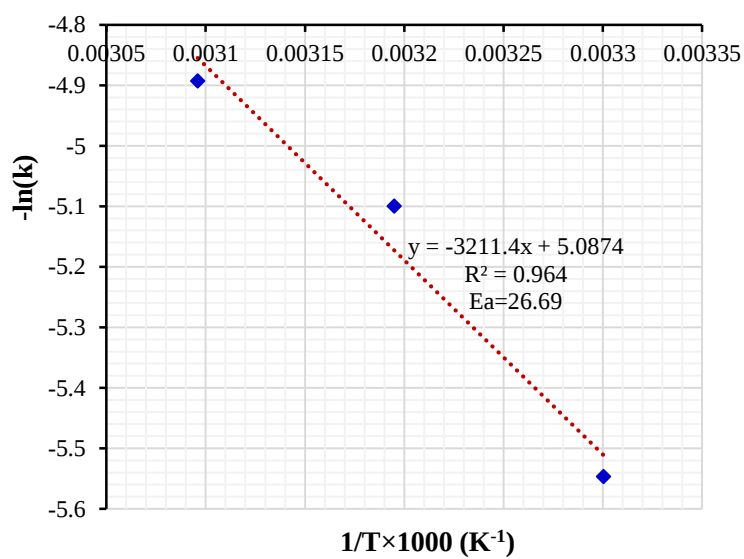
که در آن K ثابت نرخ واکنش (min^{-1})، A عامل فرکانس (min^{-1})، E_a انرژی فعال سازی واکنش (J.mol^{-1})، R ثابت جهانی گاز ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) و T دمای مطلق بر حسب کلوین است.

براساس دو معادله نفوذ فیلم سیال و واکنش شیمیایی سطح، نمودار معادله آرنیوس به صورت $\ln(K)$ در مقابل $1/T$ برای هر دمای فروشویی رسم و از شیب خط برازش داده شده نمودار که برابر $-E_a/R$ است، انرژی فعال سازی محاسبه شد که نتایج در جدول ۴-۲ آورده شده است. همچنین یک مثال موردی برای نحوه محاسبه انرژی فعال سازی براساس معادله آرنیوس در شکل های ۴-۸ تا ۴-۱۰ نشان داده شده است.

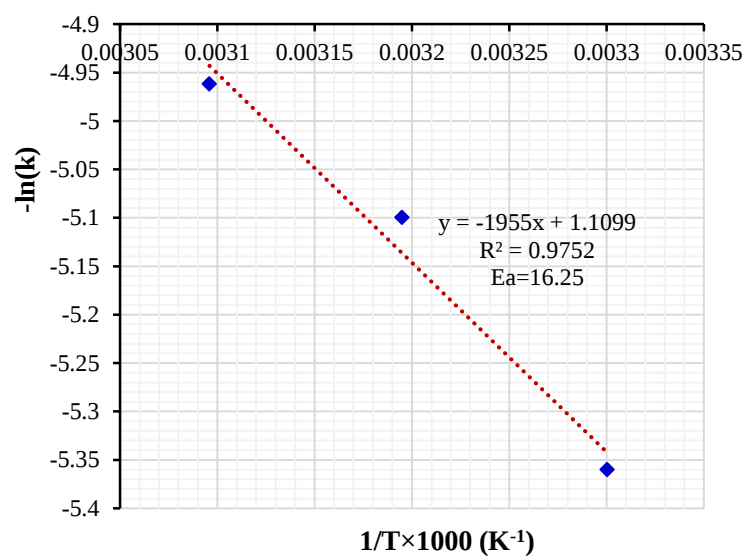
⁷ Arrhenius Equation



شکل ۴-۸. نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی براساس مدل نفوذ فیلم $(1 - (1-x)^{2/3})$



شکل ۴-۹. نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی براساس مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$



شکل ۴-۱. نمودار آرنیوس برای لیچینگ مس از کانه اکسیدی براساس مدل واکنش سطح شیمیایی $1-(1-x)^{1/3}$

جدول ۴-۲. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده برای مدل‌های هسته انقباضی در فروشویی مس از کانه اکسیدی در محلول فروشویی اسید سولفوریک

مدل هسته انقباضی	دما (°C)	برازش معادله خطی	ضریب همبستگی (R^2)	انرژی فعال- سازی (Ea)
مدل نفوذ فیلم $(1-(1-x)^{2/3})$	۳۰	$y = 0.0077x + 0.345$	۰/۹۷۱۴	۱۱/۴۷
	۴۰	$y = 0.0093x + 0.718$	۰/۹۵۰۱	
	۵۰	$y = 0.0102x + 0.702$	۰/۹۶۵۵	
مدل واکنش سطح $(1-(1-x)^{1/3})$	۳۰	$y = 0.0047x + 0.103$	۰/۹۸۱۳	۱۶/۲۵
	۴۰	$y = 0.0061x + 0.9771$	۰/۹۷۷۱	
	۵۰	$y = 0.007x + 0.201$	۰/۹۹۰۸	
مدل نفوذ سیال از لایه تولیدی $(1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x))$	۳۰	$y = 0.0039x - 0.278$	۰/۹۵۴۲	۲۶/۶۹
	۴۰	$y = 0.0061x - 0.263$	۰/۹۸۳۶	
	۵۰	$y = 0.0075x - 0.428$	۰/۹۷۶	

به طور کلی انرژی فعال سازی برای یک مکانیزم با کنترل شیمیایی بیشتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است، درحالی که انرژی فعال سازی برای یک مکانیزم تحت کنترل نفوذ کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است (Ekmekyapar et al., 2012, Espiari et al., 2006) و اگر انرژی فعال سازی کمتر از ۲۰ کیلوژول بر مول باشد، نفوذ فیلم مایع کنترل کننده نرخ فروشویی است (Yoshida, 2003). از آنجا که انرژی فعال سازی محاسبه شده کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است، می توان نتیجه گرفت که یک فرآیند نفوذ و چون انرژی فعال سازی ها کمتر از ۲۰ کیلو ژول بر مول هستند، نفوذ فیلم مایع کنترل کننده نرخ فروشویی است.

۴-۵- مدل سازی و بهینه سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی اسید سولفوریک

۴-۵-۱- روش سطح پاسخ (RSM)

بهینه سازی و مدل سازی فرآیند به یکی از مهم ترین فعالیت ها در صنعت رقابتی امروز تبدیل شده است. همچنین هزینه بالای تحقیق و توسعه به استفاده از روش طراحی آزمایش ها برای به حداقل رساندن تعداد آزمون ها و همچنین برای تعیین مقادیر بهینه عوامل موثر بر فرآیند فروشویی منجر شده است.

روش سطح پاسخ از مهم ترین و کارآمدترین روش های طراحی آزمایش ها است، که می تواند برای توسعه، بهبود، مدل سازی و بهینه سازی فرآیندها و ارزیابی اهمیت نسبی برخی عوامل حتی در حضور برهم کنش های پیچیده استفاده شود (Montgomery, 2005؛ Baş, Myers and Montgomery, 2002؛ Azizi and Ghaedrahmati, 2009؛ Simate et al., 2009؛ and Boyaci, 2007؛ Aslan and Ünal, 2009). (2015)

روش سطح پاسخ مجموعه ای از تکنیک های ریاضی و آماری است که در بهینه سازی فرآیندهایی به کار می رود که پاسخ مورد نظربوسیله ی تعدادی از متغیرها تحت تاثیر قرار می گیرد. شمای گرافیکی مدل ریاضی حاکم، دلیل تعریف واژه روش سطح پاسخ شده است. در کاربرد این روش، توسعه یک مدل

تخمینی برای سطح پاسخ ضروری است. مدل براساس داده‌های مشاهده شده از فرآیند یا سیستم بوده و یک مدل تجربی است (Montgomery, 2005; Myers and Montgomery, 2002). دو مدل بسیار

مهم عموماً در مدل‌سازی به کمک روش سطح پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از:

(۱) اگر پاسخ به خوبی توسط یک تابع خطی از متغیرهای مستقل مدل شود، آنگاه تابع تقریب

مدل مرتبه اول است و تابع می‌تواند به این صورت نوشته شود:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_i x_i + \varepsilon \quad (۵-۴)$$

(۲) اگر در فرآیند انحنا وجود داشت، آنگاه یک چندجمله‌ای درجه بالاتر باید استفاده شود، مانند

مدل مرتبه دوم:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (۶-۴)$$

که در آن k, β_0, β_i, x_i و β_{ii}, β_{ij} و ε به ترتیب نشان‌دهنده تعداد متغیرها، یک حالت ثابت، ضرایب

پارامترهای خطی، متغیر، ضرایب پارامتر درجه دوم، ضرایب پارامترهای اثر متقابل و باقی‌مانده در ارتباط

با آزمایش‌ها است (Bezera et al., 2008; Yi et al., 2010).

با کمک روش آماری سطح پاسخ، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون‌ها و

اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند. مجموعه‌ای از روش‌های آماری مفید برای ساخت انواع مدل‌های

تجربی مورد نیاز در روش سطح پاسخ به کار رفته است که مرسوم و پرکاربردترین آن‌ها طرح مرکب

مرکزی (CCD) است. از این رو، در این تحقیق CCD برای مدل، بهینه کردن و ارزیابی تاثیرها و برهم-

کنش‌های پارامترهای عملیاتی در فرآیند فروشویی مس استفاده شد. طرح CCD متشکل از ۳ بخش

است (۱) طرح فاکتوریل کامل یا جزئی^۸؛ (۲) طرح محوری که در آن نقاط آزمایشگاهی در یک فاصله α

از مرکز قرار می‌گیرند (۳) نقاط مرکزی.

⁸ Full or fractional factorial

۴-۵-۲- بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی مس با استفاده از اسید سولفوریک

۴-۵-۲-۱- مدل‌سازی و تجزیه و تحلیل آماری

به منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی فاکتورهای موثر بر فروشویی مس در محلول اسید سولفوریک، پس از شناسایی فاکتورهای موثر و دامنه تغییرات فاکتورها، ۵ فاکتور موثر و مهم (غلظت اسید، دما، سرعت همزدن، نسبت مایع به جامد و زمان فروشویی) که قابل کنترل و به طور کمی قابل تغییر بودند، انتخاب شدند. سپس طرح‌ریزی انجام آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ (طرح مرکب مرکزی) انجام گرفت. بر اساس طرح $CCD (N = 2^{(5-1)} + 2 \times 5 + 6)$ ، ۲۹ آزمایش شامل طرح فاکتوریل جزئی دو سطحی ($2^{(5-1)}$) به صورت تصادفی با سه نقطه مرکز و ۱۰ آزمایش محوری طراحی شد که عوامل موثر به همراه مقادیر آزمایشی آن‌ها در جدول ۴-۳ آورده شده‌اند. همچنین ماتریس طرح آزمایش‌های انجام شده از ترکیب سطوح مختلف پارامترهای مورد نظر (۲۹ آزمایش) و مقادیر محاسبه شده بازیابی مس در جدول ۴-۴ آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به صورت تصادفی بوده است.

جدول ۴-۳. سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس CCD در فروشویی اسید سولفوریک

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (۲-)	سطح پایین فاکتوریل (۱-)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (۱+)	سطح بالای محوری (۲+)
غلظت اسید (%)	A	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
سرعت هم‌زنی (rpm)	B	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
درصد جامد (%)	C	۷/۵	۱۰	۱۲/۵	۱۵	۱۷/۵
دمای لیچینگ ($^{\circ}C$)	D	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰	۵۵
زمان لیچینگ (دقیقه)	E	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۹۰

داده‌های آزمایشگاهی در سطح اعتماد ۹۵ درصد (سطح معناداری ۵ درصد) از لحاظ آماری تحلیل

شده و تاثیر فاکتورها و اثرهای متقابل آن‌ها اندازه‌گیری و تفسیر شد. نتایج به‌دست آمده از تحلیل آماری

در جدول‌های ۴-۵ و ۴-۶ خلاصه شده است. این نتایج بعد از برازش مدل مرتبه دوم^۹ (معادله ۴-۷) و استفاده از تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه با استفاده از نرم‌افزار DX بدست آمد.

جدول ۴-۴. ماتریس CCRD و مقادیر آزمایشگاهی بازیابی مس در فروشویی با استفاده از اسید سولفوریک

استاندارد	شماره آزمایش	A	B	C	D	E	بازیابی مس (%)
۱۶	۱	۲۰	۶۰۰	۱۵	۵۰	۸۰	۸۲/۸۹
۱۳	۲	۱۰	۴۰۰	۱۵	۵۰	۸۰	۷۷/۳۴
۱۵	۳	۱۰	۶۰۰	۱۵	۵۰	۶۰	۸۶/۷۹
۳	۴	۱۰	۶۰۰	۱۰	۴۰	۶۰	۸۰/۶۱
۱	۵	۱۰	۴۰۰	۱۰	۴۰	۸۰	۸۱/۹۳
۷	۶	۱۰	۶۰۰	۱۵	۴۰	۸۰	۷۳/۲۱
۵	۷	۱۰	۴۰۰	۱۵	۴۰	۶۰	۷۰/۲۸
۲۳	۸	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۳۵	۷۰	۷۷/۷۲
۱۰	۹	۲۰	۴۰۰	۱۰	۵۰	۸۰	۷۵/۹۱
۹	۱۰	۱۰	۴۰۰	۱۰	۵۰	۶۰	۸۰/۴۷
۱۱	۱۱	۱۰	۶۰۰	۱۰	۵۰	۸۰	۹۰/۶۲
۲۶	۱۲	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۹۰	۸۵/۴۸
۲۹	۱۳	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۷۷/۳۶
۲۱	۱۴	۱۵	۵۰۰	۷/۵	۴۵	۷۰	۸۱/۴
۲۵	۱۵	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۵۰	۷۸/۳۲
۲	۱۶	۲۰	۴۰۰	۱۰	۴۰	۶۰	۷۷/۸۴
۱۷	۱۷	۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۷۳/۷۷
۲۸	۱۸	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۷۶/۱۳
۲۸	۱۹	۲۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۷۱/۵۱
۲۴	۲۰	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۵۵	۷۰	۹۰/۷۱
۲۰	۲۱	۱۵	۷۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۸۱/۷۸
۶	۲۲	۲۰	۴۰۰	۱۵	۴۰	۸۰	۷۳/۹۵
۲۲	۲۳	۱۵	۵۰۰	۱۷/۵	۴۵	۷۰	۷۰/۴۲
۲۷	۲۴	۱۵	۵۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۷۵/۷۵
۱۹	۲۵	۱۵	۳۰۰	۱۲/۵	۴۵	۷۰	۷۳/۱۶
۱۲	۲۶	۲۰	۶۰۰	۱۰	۵۰	۶۰	۸۴/۲۷
۸	۲۷	۲۰	۶۰۰	۱۵	۴۰	۶۰	۷۶/۰۷
۱۴	۲۸	۲۰	۴۰۰	۱۵	۵۰	۶۰	۷۲/۵۳
۴	۲۹	۲۰	۶۰۰	۱۰	۴۰	۸۰	۸۳/۴۲

^۹ Quadratic

در جدول ۴-۵ مقادیر احتمال کوچک (p کمتر از ۰/۰۵) اعتبار مدل را نشان می‌دهد. عدم برازش مدل^{۱۰} معیاری است برای اینکه چگونه مدل مناسبی بر روی داده‌ها برازش شود. عدم برازش کمتر از ۰/۰۵ شاخص نامطلوبی است و نشان می‌دهد که مدل خوب بر داده‌ها برازش نشده است. عدم برازش بیشتر از ۰/۱ بسیار مناسب می‌باشد. علاوه بر این، حداقل میزان مجموع مربعات خطای باقیمانده برآورد شده (PRESS) نیز معیاری دیگری برای برازش مدل است. همان‌طور که در جدول ۴-۵ ملاحظه می‌شود عدم برازش داده‌ها و خلاصه تجزیه تحلیل آماری برای مدل‌سازی فروشوی مس نشان می‌دهد که یک مدل درجه دوم^{۱۱}، بهترین مدل برای مدل‌سازی فروشوی با میزان احتمال $P = ۰/۱۹۶۴$ ، حداقل میزان مجموع مربعات خطای باقیمانده برآورد شده (PRESS) $۵۰۹/۶۳$ ، مقادیر ضریب تعیین^{۱۲} $۰/۹۷۷$ و ضریب تعیین تعدیل شده^{۱۳} $۰/۹۱۹۴$ برای نرخ فروشوی هست.

آنالیز واریانس مدل تعیین شده برای تخمین پارامترهای آماری بوسیله نرم‌افزار انجام گرفت. در آنالیز واریانس هدف شناسایی عوامل موثر و همچنین ترتیب آن‌ها از نظر اهمیت در پاسخ آزمایش‌ها با انجام یک سلسله عملیات ریاضی است. نتایج حاصل از آنالیز واریانس برای انتخاب مدل باید بگونه‌ای باشد که مدل انتخابی معنی‌دار (میزان احتمال کمتر از ۰/۰۵) باشد و همچنین Lack of fit که برای بررسی میزان برازش مدل بکار می‌رود، نباید معنی‌دار تلقی گردد. ضمناً برای آن که یک مدل توانایی خوبی برای برازش اطلاعات داشته باشد لازم است که R^2 بالای ۰/۸ باشد. نتایج آنالیز واریانس بوسیله مدل سطح-پاسخ و طرح مرکب مرکزی با استفاده از مدل درجه دوم بعد از حذف متغیرهای غیر مهم در جدول ۴-۶ آورده شده است. با توجه به جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود که پارامترهای سرعت همزنی، نسبت مایع به جامد و دمای لیچینگ در سطح اعتماد ۹۵ درصد تاثیر زیادی بر فروشوی مس دارد.

¹⁰ - Lack of fit

¹¹ - Quadratic

¹² - R-square

¹³ - Adjusted R-square

جدول ۴-۵. آنالیز آماری داده‌ها و عدم برازش مدل‌ها

خلاصه آنالیز آماری مدل‌ها						منبع تغییرات
	میزان P	میزان F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	
	۰/۰۰۰۳	۷/۱۹	۱۰۶/۷۳	۱	۵۳۳/۶۶	خطی (Linear)
	۰/۶۵۰۸	۰/۷۸	۱۲/۷۶	۵	۱۲۷/۶۳	2FI
Suggested	۰/۰۰۰۶	۱۵/۳۷	۳۸/۷۱	۱۰	۱۹۳/۵۶	درجه دو (Quadratic)
Aliased	۰/۰۸۷۸	۵/۸۸	۳/۶۶	۵	۱۸/۲۹	درجه سه (Cubic)
			۰/۶۲	۳	۱/۸۶	خطای خالص
آنالیز آماری برای عدم برازش مدل‌ها						منبع تغییرات
	میزان P	میزان F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	
	۰/۰۴۲۷	۲۲/۸۶	۱۶/۱۹	۲۱	۹۲/۳۳۹	خطی (Linear)
	۰/۰۳۵۹	۲۷/۲۵	۱۹/۳	۱۱	۲۹/۲۱۲	2FI
Suggested	۰/۱۹۶۴	۴/۴۱	۳/۱۲	۶	۷۳/۱۸	درجه دو (Quadratic)
Aliased	۰/۵۰۹۷	۰/۶۳	۰/۴۵	۱	۴۵/۰	درجه سه (Cubic)
			۰/۷۱	۲	۴۲/۱	خطای خالص
خلاصه تجزیه تحلیل آماری مدل‌ها						منبع
		PRESS	Adjusted R ²	R ²	انحراف استاندارد	
		۵۵۱/۲۳	۰/۵۲۵۱	۰/۶۰۹۹	۳/۸۵	خطی (Linear)
		۹۶۶/۴	۰/۴۷۳۹	۰/۷۵۵۸	۴/۰۵	2FI
Suggested		۵۰۹/۶۳	۰/۹۱۹۴	۰/۹۷۷	۱/۵۹	درجه دو (Quadratic)
Aliased		۵۱۱/۶۲	۰/۹۸۰۱	۰/۹۹۷۹	۰/۷۹	درجه سه (Cubic)

بنابراین با توجه به شناسایی پارامترهای مهم و موثر بر فروشوی مس از اسید سولفوریک، مدل

ریاضی پیشنهادی شامل این پارامترهای مهم بر اساس مقادیر کد عبارت است از:

$$R_{Cu} = +76.66 - 0.79 \times A + 2.70 \times B - 2.67 \times C + 2.48 \times D + 1.03 \times E - 1.55 \times A \times D + 1.81 \times B \times D + 1.16 \times C \times D - 0.93 \times A^2 + 1.97 \times D^2 + 1.39E^2 \quad (Y-4)$$

به منظور اعتبارسنجی مدل پیشنهادی می‌توان از نتایج جدول ۴-۵ و ۴-۶ استفاده نمود. همان‌طور

که مشاهده می‌شود عدم برازش مدل پیشنهادی (معادله (Y-4)) بی‌اهمیت است و مدل می‌تواند برای

تغییر پذیری داده‌ها مناسب باشد. علاوه بر این ضریب تعیین (R^2) ۰/۹۵۶۴ برای فروشویی مس بدست آمد. این امر نشان می‌دهد که مدل می‌تواند ۹۵/۶۴٪ تغییرپذیری در پاسخ (نرخ فروشویی) را بیان کند. معیار دیگر برای ارزیابی مدل، دقت کافی^{۱۴} است که معیار نسبت سیگنال به نویز می‌باشد و میزان مطلوب آن باید بزرگتر از ۴ باشد. در این مورد میزان دقت کافی، ۲۱/۶۴ بدست آمد که نشان دهنده سیگنال کافی و در نتیجه مناسب بودن مدل برای هدایت فضای طرح می‌باشد.

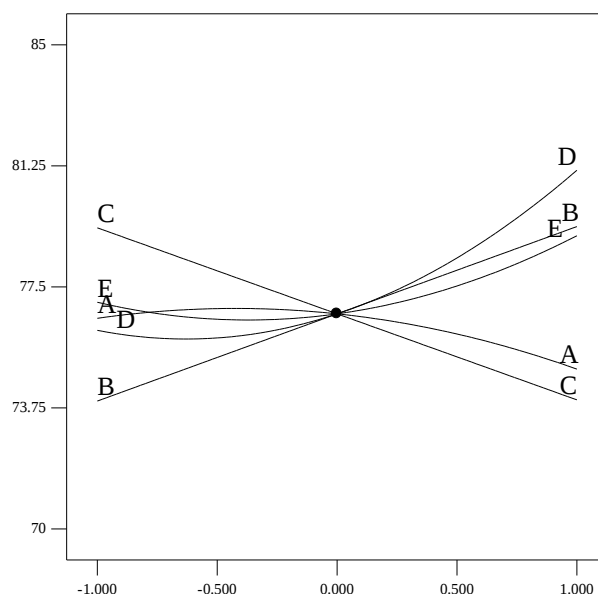
شکل ۴-۱۱ که نمودار حساسیت پارامتر بر فروشویی مس را نشان می‌دهد، نتایج آورده شده در جدول ۴-۶ را تایید می‌کند.

جدول ۴-۶. آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ برای فروشویی مس

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
مدل	۸۳۶/۸۱	۱۱	۷۶/۰۷	۳۳/۸۶	۰/۰۰۰۱<	Significant
غلظت اسید (A)	۱۴/۸۷	۱	۱۴/۸۷	۶/۶۲	۰/۰۱۹۸	
سرعت هم‌زنی (B)	۱۷۵/۳۴	۱	۱۷۵/۳۴	۷۸/۰۵	۰/۰۰۰۱<	
نسبت مایع به جامد (C)	۱۷۰/۵۱	۱	۱۷۰/۵۱	۷۵/۹	۰/۰۰۰۱<	
دمای لیچینگ (D)	۱۴۷/۴۶	۱	۱۴۷/۴۶	۶۵/۶۴	۰/۰۰۰۱<	
زمان لیچینگ (E)	۲۵/۴۸	۱	۲۵/۴۸	۱۱/۳۴	۰/۰۰۳۷	
AD	۳۸/۶۶	۱	۳۸/۶۶	۱۷/۲۱	۰/۰۰۰۷	
BD	۵۲/۶	۱	۵۲/۶	۲۳/۴۱	۰/۰۰۰۲	
CD	۲۱/۵۵	۱	۲۱/۵۵	۹/۵۹	۰/۰۰۶۵	
A ²	۲۳/۰۴	۱	۲۳/۰۴	۱۰/۲۵	۰/۰۰۵۲	
D ²	۱۰۴/۲۸	۱	۱۰۴/۲۸	۴۶/۴۲	۰/۰۰۰۱<	
E ²	۵۱/۹۷	۱	۵۱/۹۷	۲۳/۱۴	۰/۰۰۰۲	
باقیمانده	۳۸/۱۹	۱۷	۲/۲۵			
عدم برازش	۳۶/۷۷	۱۵	۲/۴۵	۳/۴۶	۰/۲۴۶۸	Not significant
خطای خالص	۱/۴۲	۲	۰/۷۱			
جمع کل	۸۷۴/۹۹	۲۸				
انحراف استاندارد	میانگین	C.V ^{۱۵} (%)	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	Adequate Precision
۵/۵۹	۱۱۱/۷۹	۵	۰/۹۵۶۴	۰/۹۲۸۱	۰/۸۴۵۱	۲۱/۶۴

^{۱۴} - Adequate Precision

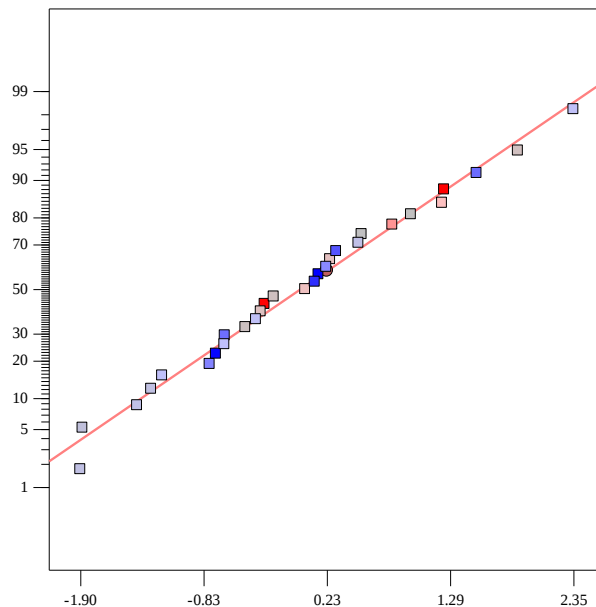
^{۱۵} - C.V، ضریب تغییر پذیری است که از تقسیم انحراف استاندارد بر میانگین بدست می‌آید.



شکل ۴-۱۱. تاثیر پارامترهای اصلی (غلظت اسید (A)، درجه حرارت (B)، سرعت همزدن (C)، نسبت مایع به جامد (D) و زمان فروشویی (E)) بر بازیابی‌های مس در فروشویی با اسید سولفوریک

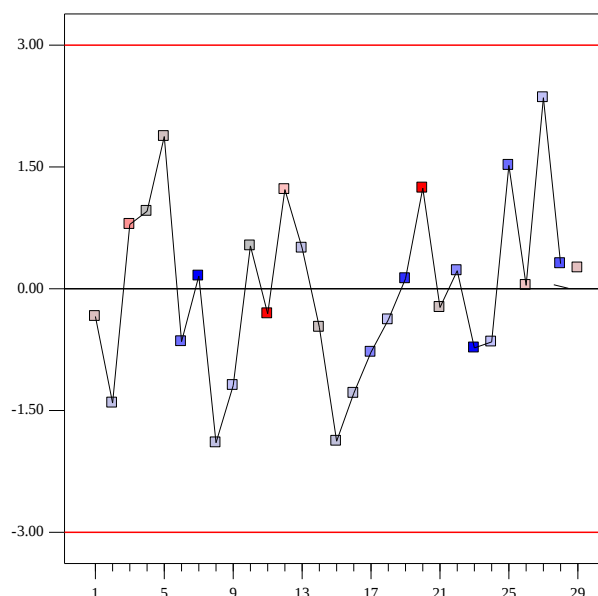
۴-۵-۳. آنالیز خطاهای حاصل از مدل‌سازی نرخ فروشویی مس

به منظور بررسی صحت معادله رگرسیون برازش شده، در پیش بینی مقادیر متغیر پاسخ به ازای سطوح مختلف فاکتورها، لازم است که باقیمانده‌ها (تفاوت مقادیر بدست آمده به وسیله مدل و مقادیر اندازه گیری شده در آزمایش‌ها) بررسی شوند. معیار بسیار مهم برای دستیابی به این هدف، نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها است. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها باید در امتداد یک خط راست و حول مقدار صفر متمرکز باشند. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌های حاصل از نرخ فروشویی مس از اسید سولفوریک در شکل ۴-۱۲ آورده شده و ملاحظه می‌شود که در امتداد یک خط راست واقع شده‌اند. بنابراین می‌توان ادعا نمود که مدل رگرسیون پیشنهادی، متغیر پاسخ (نرخ فروشویی) را در محدوده پارامترهای مورد بررسی به خوبی پیش‌بینی می‌کند. بنابراین با استفاده از این مدل تاثیر هر یک از پارامترها (همان‌طور که در بخش پیشین تعیین شد) و مقادیر بهینه پاسخ قابل محاسبه است.



شکل ۴-۱۲. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای مدل نرخ فروشویی مس

آنالیز مهم دیگری که در بررسی مدل و داده‌ها بکار می‌رود، بررسی مقادیر خارج از رده یعنی استفاده از نمودار Externally Studentized Residuals است (شکل ۴-۱۳). انجام محاسبات مربوط به این نمودار به این صورت می‌باشد که ابتدا، داده‌های مربوط به یک آزمایش را بیرون از محاسبات نگه می‌دارند و سپس بوسیله داده‌های دیگر، پاسخ را توسط مدل محاسبه می‌کنند. به این ترتیب پاسخ محاسبه شده توسط مدل و پاسخ واقعی اندازه‌گیری شده که بیرون از محاسبات نگه داشته شده بودند، با یکدیگر مقایسه شده و باقیمانده محاسبه می‌شود. حال اگر باقیمانده محاسبه شده مربوط به این آزمایش‌ها از خطوط حدی مشخص شده در بالا و پایین که توسط آزمون t محاسبه می‌شود تجاوز کند پاسخ اندازه‌گیری شده از لحاظ آماری به عنوان خارج از رده شناخته می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ یک از داده‌ها خارج از رده نیستند.



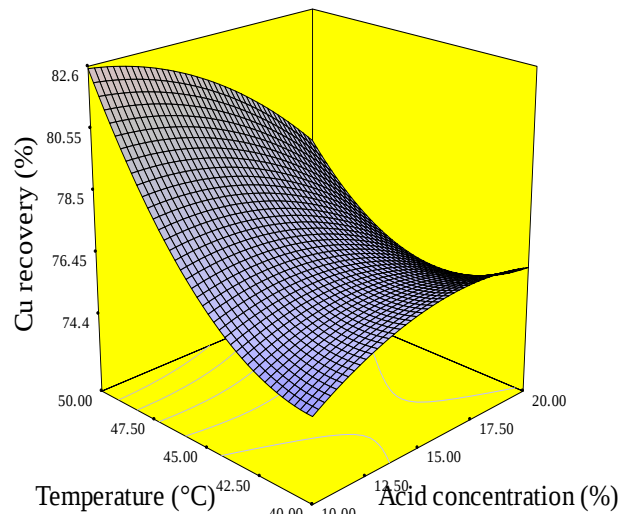
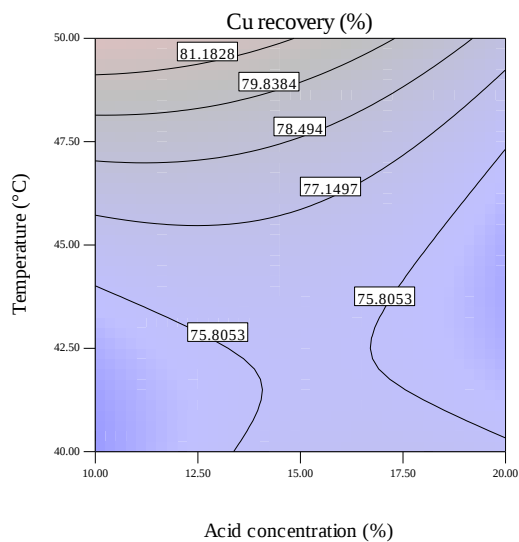
شکل ۴-۱۳. نمودار (مانده استیوننتیده بیرونی) برای بررسی مقادیر خارج از رده مربوط به نرخ فروشوی مس

۴-۵-۴. بررسی تاثیر اندرکنش فاکتورها بر نرخ فروشوی مس

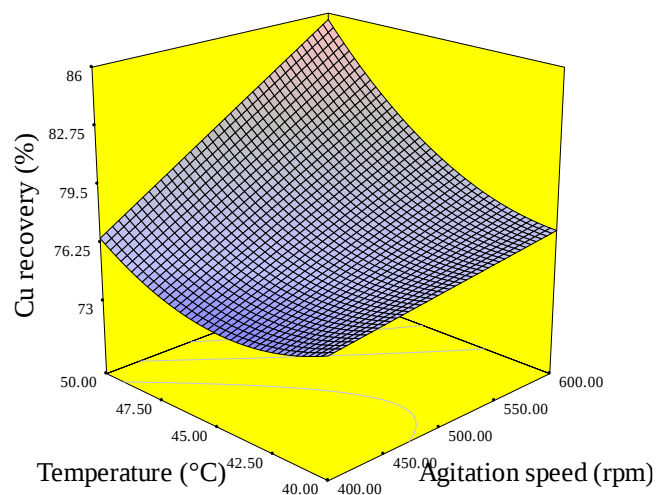
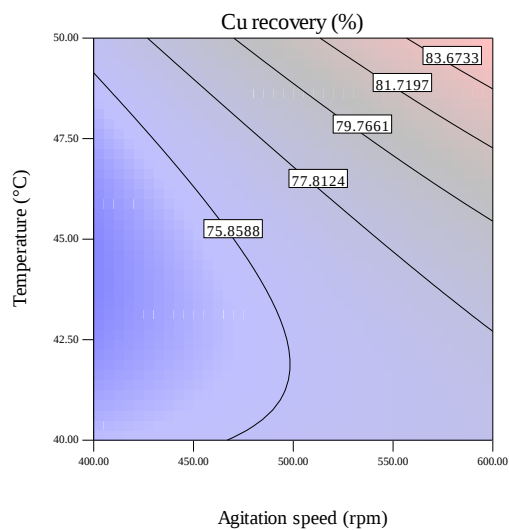
با توجه به انتخاب مدل رگرسیون مناسب برای ارتباط متغیر پاسخ (نرخ فروشوی مس) با پارامترهای مهم، اطمینان از برازش مناسب مدل، شناسایی پارامترهای مهم از طریق آنالیز واریانس و توزیع مناسب باقیمانده‌ها، باید به بررسی چگونگی تاثیر این پارامترها پرداخت. تفسیرهای انجام شده و نتایج بدست آمده از جداول ۴-۶ و شکل ۴-۱۱ از طریق نمودار سطوح هم تراز که در آن دو فاکتور دو به دو در مقابل پاسخ خروجی (نرخ فروشوی) رسم می‌شوند، بیشتر می‌تواند قابل درک باشد. نمودارهای سطوح تراز فاکتورها برای نرخ فروشوی مس از اسید سولفوریک در شکل‌های ۴-۱۴ تا ۴-۱۹ آورده شده‌اند. این شکل‌ها حالتی از شبیه‌سازی معادله (۴-۷) می‌باشند که تاثیر فاکتورهای فرآیند را روی نرخ فروشوی مس توصیف می‌کنند.

شکل ۴-۱۴ نشان می‌دهد که: (۱) در مقادیر پایین غلظت اسید هر چه دما بیشتر می‌شود درصد بازیابی نیز بالاتر می‌رود و (۲) در دماهای پایین هر چه غلظت بیشتر می‌شود درصد بازیابی بالاتر می‌

رود. از این نمودار می‌توان نتیجه گرفت اثر متقابل غلظت و دما به شدت لیچینگ مس را تحت تاثیر قرار می‌دهد.



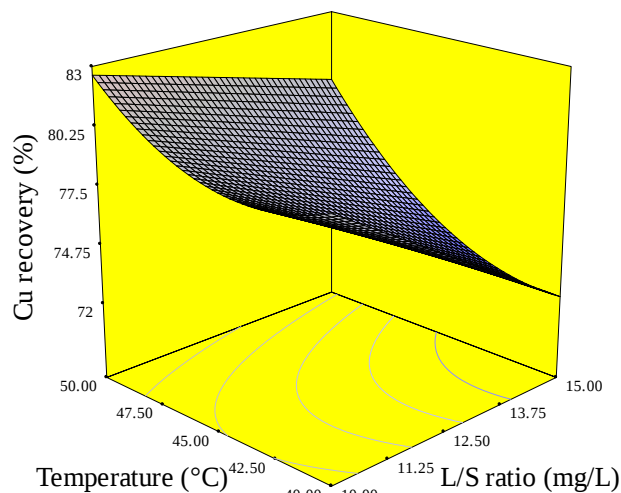
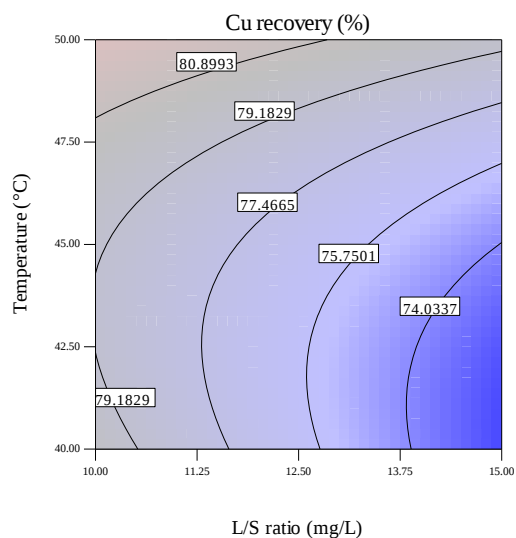
شکل ۴-۱۴. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-دما، هنگامی که دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند.



شکل ۴-۱۵. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای سرعت هم‌زنی-دما، هنگامی که دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند.

در شکل ۴-۱۶ مشاهده می‌گردد که با افزایش دما هر چه نسبت مایع به جامد کمتر باشد بازیابی

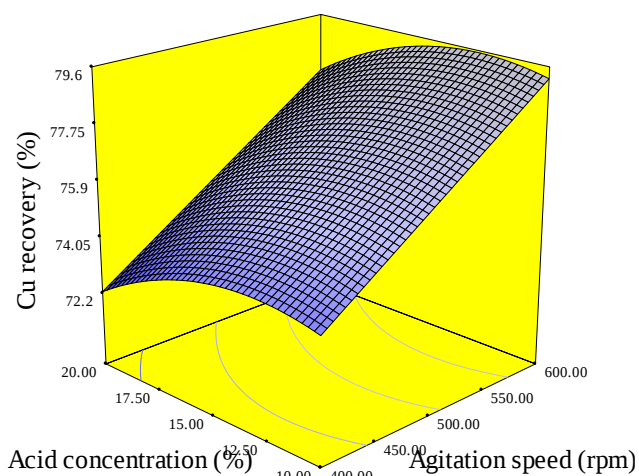
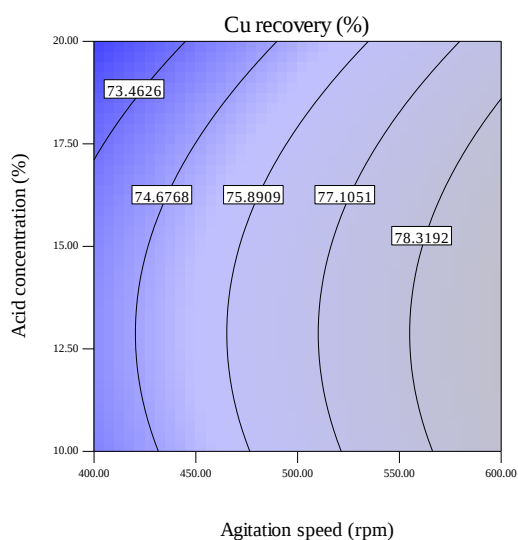
بالاتر خواهد رفت.



شکل ۴-۱۶. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای نسبت مایع به جامد-دما، هنگامی که دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند.

در شکل ۴-۱۷ مشاهده می شود که با افزایش سرعت در تمامی غلظت ها، بازیابی افزایش می یابد.

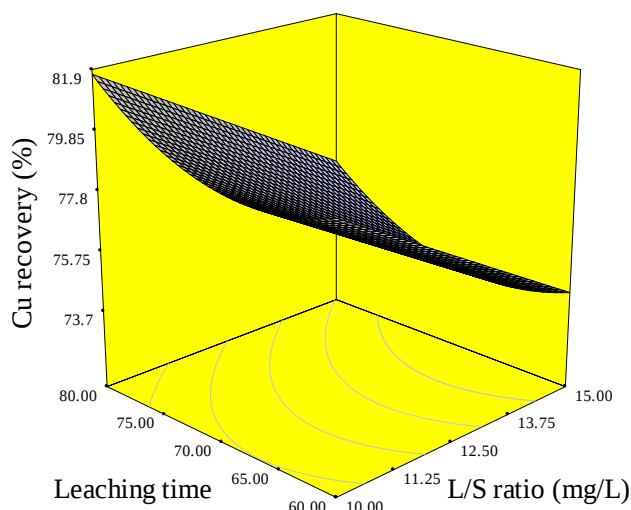
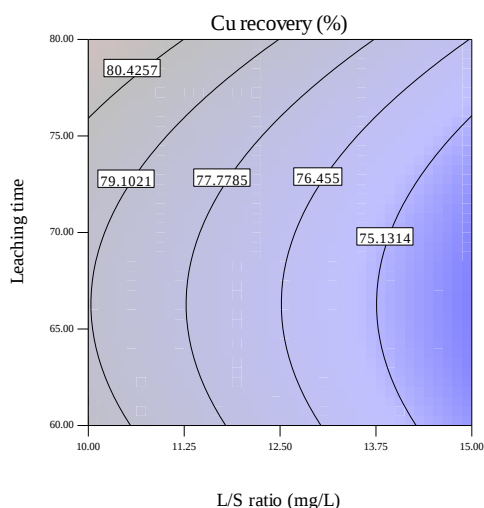
این تاثیر در غلظت های متوسط باعث افزایش بیشتر بازیابی می شود.



شکل ۴-۱۷. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای غلظت اسید-سرعت همزنی، هنگامی که دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند.

در شکل ۴-۱۸ مشاهده می گردد که با افزایش زمان فروشویی هر چه نسبت مایع به جامد کمتر

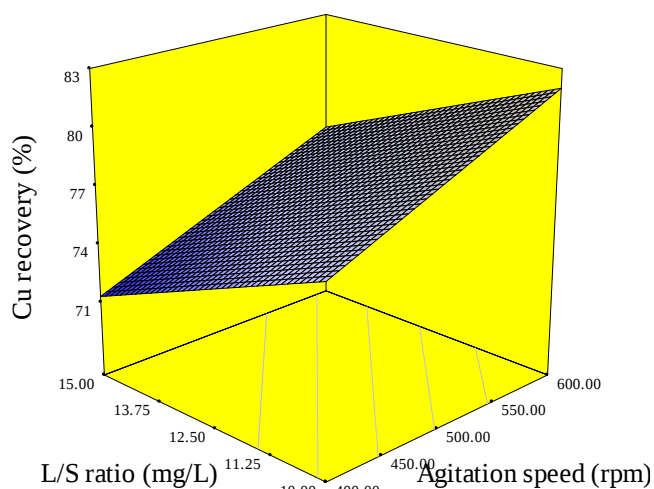
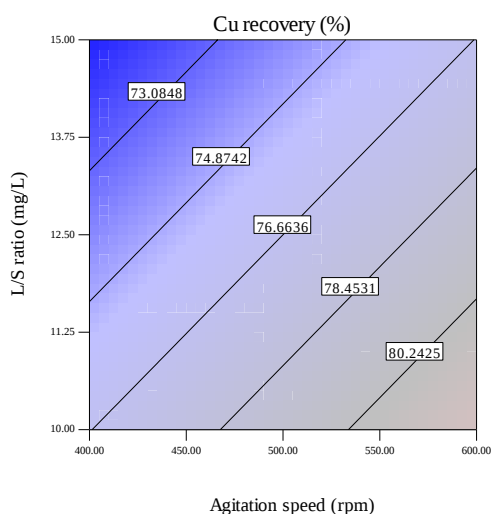
باشد بازیابی بالاتر خواهد رفت.



شکل ۴-۱۸. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای نسبت مایع به جامد- زمان لیچینگ، هنگامی که دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند

در شکل ۴-۱۹ مشاهده می کنید که افزایش سرعت همزنی در نسبت مایع به جامد کمتر باعث

می شود بازیابی بالاتری داشته باشیم.



شکل ۴-۱۹. نمودار سطوح تراز و سه بعدی حاصل از فرآیند لیچینگ مس بر اساس فاکتورهای نسبت مایع به جامد- سرعت همزنی، هنگامی که دیگر فاکتورها در سطح مرکزی (سطح صفر) خود ثابت بودند.

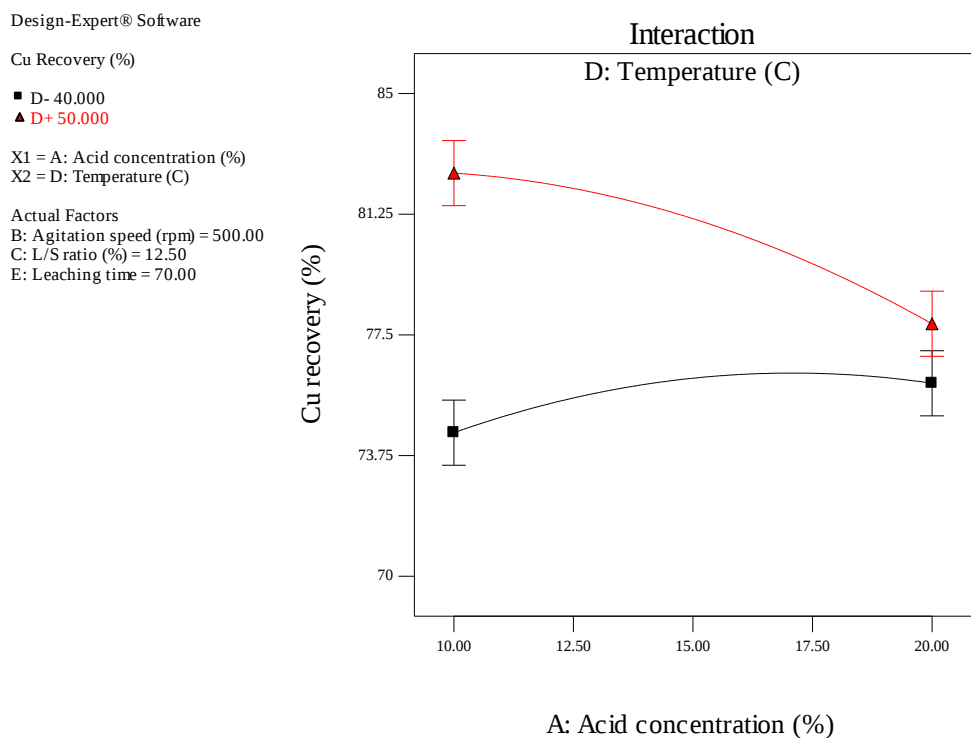
علاوه بر نمودار سطوح تراز و سه بعدی پارامترها اثر اندرکنش فاکتورها در شکل های ۴-۲۰ تا ۴-

۲۲ نیز برای فهم و نمایش بهتر آورده شده اند. نتایج حاصل بیانگر آن است که در دماهای بالا با افزایش

غلظت، بازیابی کاهش می یابد، ولی در دماهای پایین افزایش غلظت تاثیر کمی برای افزایش بازیابی

دارد (شکل ۴-۲۰). در دماهای بالا افزایش سرعت همزنی باعث افزایش بازیابی می شود که در دماهای

پایین این افزایش سرعت همزنی تاثیر بسیار کمی در افزایش بازیابی دارد (شکل ۴-۲۱). در دماهای بالا افزایش نسبت مایع به جامد باعث کاهش بازیابی به مقدار کمی می شود، درحالی که در دماهای پایین با افزایش نسبت مایع به جامد، بازیابی به مقدار زیادی افزایش می یابد (شکل ۴-۲۲).



شکل ۴-۲۰. نمودار اثر متقابل غلظت اسید-دمای لیچینگ بر روی بازیابی مس

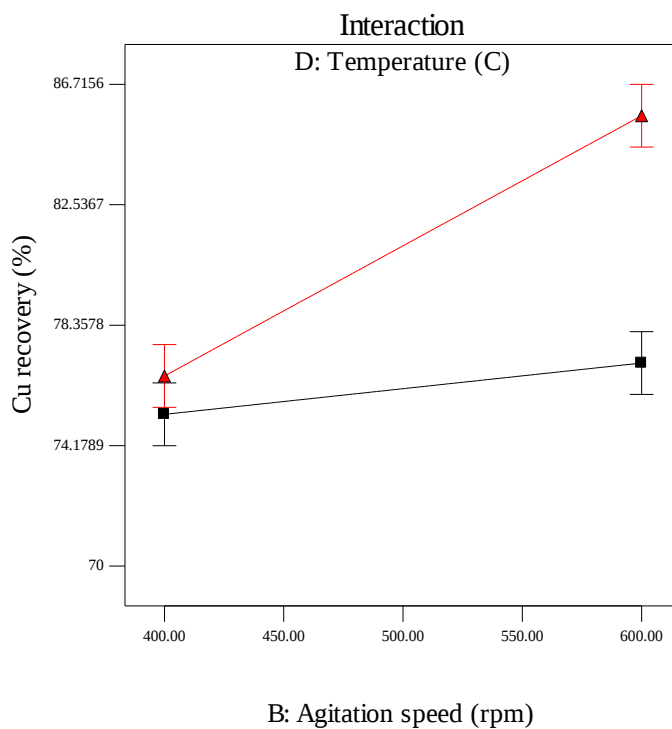
Design-Expert® Software

Cu Recovery (%)

■ D- 40.000
▲ D+ 50.000

X1 = B: Agitation speed (rpm)
X2 = D: Temperature (C)

Actual Factors
A: Acid concentration (%) = 15.00
C: L/S ratio (%) = 12.50
E: Leaching time = 70.00



شکل ۴-۲۱. نمودار اثر متقابل سرعت هم‌زنی-دمای لیچینگ بر روی بازیابی مس

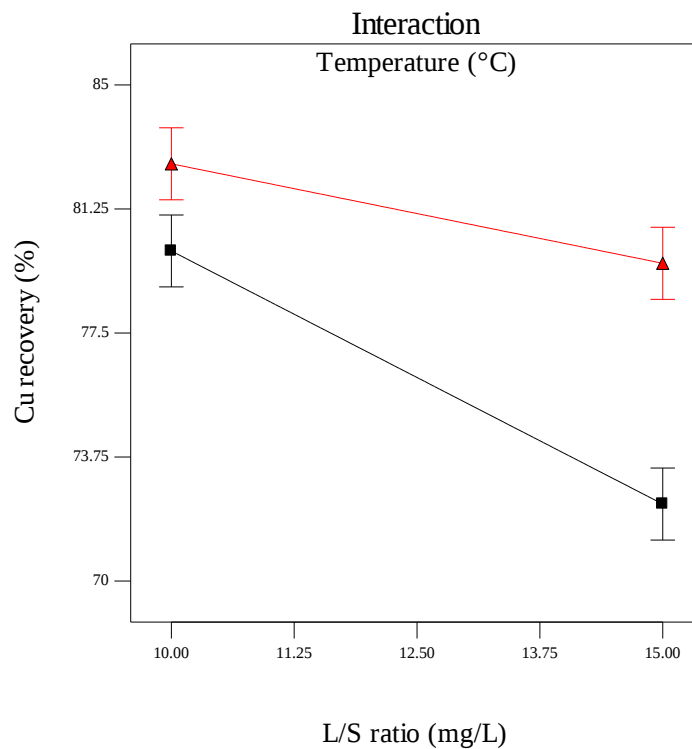
Design-Expert® Software

Cu Recovery (%)

■ D- 40.000
▲ D+ 50.000

X1 = C: L/S ratio (%)
X2 = D: Temperature (C)

Actual Factors
A: Acid concentration (%) = 15.00
B: Agitation speed (rpm) = 500.00
E: Leaching time = 70.00



شکل ۴-۲۲. نمودار اثر متقابل درصد جامد-دمای لیچینگ بر روی بازیابی مس

۴-۶. بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند

مهم‌ترین هدف، بعد از مدل‌سازی و تعیین ارتباط بین پارامترها با نرخ فروشویی مس از اسید سولفوریک بهینه‌سازی عددی شرایط عملیاتی (حداکثر کردن نرخ فروشویی) است. بدین معنی که بازه سطوح پارامترهای در نظر گرفته شده در چه مقداری تنظیم شود تا پاسخ آزمایش‌ها مطلوب‌تر گردد که دستیابی به این هدف با بکارگیری اصول طراحی آزمایش‌ها و استفاده از نرم افزار Design Expert 7 امکان‌پذیر می‌باشد. بنابراین برای رسیدن به این شرایط مطلوب و ماکزیمم نرخ فروشویی، آنالیز داده‌ها با استفاده از این نرم افزار انجام شد. ۵ راه حل پیشنهادی با استفاده از این نرم‌افزار در جدول ۴-۷ آورده شده است.

جدول ۴-۷. آزمایش‌های تعیین شرایط بهینه توسط نرم افزار بر اساس مقادیر کد برای نرخ فروشویی مس

شماره آزمایش	غلظت اسید (%)	سرعت هم‌زنی (rpm)	درصد جامد (%)	دمای لیچینگ (درجه سانتی‌گراد)	زمان لیچینگ (دقیقه)	بازیابی مس (%)	مطلوبیت (%)
۱	۱۲/۹۲	۶۰۰	۱۰	۵۰	۷۸/۹۸	۹۰/۳۶	۰/۹۸۳
۲	۱۳/۳۷	۵۹۴/۲۷	۱۰	۵۰	۸۰	۸۹/۹۶	۰/۹۶۳
۳	۱۳/۷۶	۵۹۱/۸۷	۱۰	۵۰	۷۸/۹۲	۸۹/۳۱	۰/۹۳۲
۴	۱۰	۵۹۶/۶۵	۱۲/۲۱	۴۹/۹	۸۰	۸۹/۲۹	۰/۹۳۱
۵	۱۲/۰۴	۵۸۷	۱۰	۴۹/۹۲	۷۷/۹۸	۸۹/۱۹	۰/۹۲۵

جدول ۴-۷ آزمایش‌های شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم افزار را برای نرخ فروشویی با اسید سولفوریک ارائه می‌دهد. در این جداول، شرایط آزمایش اول به عنوان شرایط اپتیمم (بهینه) انتخابی بر اساس آزمایش‌های تعیین شده توسط نرم‌افزار است که اگر شرایط در این مقادیر تنظیم شود، حداکثر نرخ لیچینگ پیش‌بینی می‌شود. به منظور اعتبار سنجی مدل، آزمایش شرایط نقطه اپتیمم انتخابی با تغییر بسیار کمی با ۳ بار تکرار انجام گرفت که نتیجه حاصل از تخمین و تصدیق مدل در جدول ۴-۸

آورده شده است. همان طور که ملاحظه می گردد، نتایج آزمایشهای تاییدیه در توافق بسیار خوبی با نتایج پیش بینی شده با مدل دارد.

جدول ۴-۸. سطح بهینه پیشنهادی برای نرخ فروشویی مس (درصد بازیابی) بوسیله مدل به همراه آزمایش های اعتبار سنجی مدل بر اساس مقادیر کد و واقعی

فاکتورها	غلظت اسید (%)	سرعت همزنی (rpm)	درصد جامد (%)	دمای لیچینگ (درجه سانتی گراد)	زمان لیچینگ (دقیقه)	بازیابی مس (%)
پیش بینی و اعتبار مدل	۱۲/۹۲	۶۰۰	۱۰	۵۰	۷۸/۹۸	۹۰/۳۶
پیش بینی مدل	۱۳	۶۰۰	۱۰	۵۰	۸۰	۹۱/۰۹
اعتبارسنجی مدل						

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۵-۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این تحقیق، استحصال مس اکسیدی معدن مس فریمان با استفاده از روش‌های فروشویی مورد بررسی قرار گرفت. این تحقیق در چهار فاز کاری انجام گرفت که نتایج برگرفته شده از این تحقیق به همراه پیشنهاداتی برای کارهای آینده در ادامه آورده می‌شود.

الف) در مرحله اول، یک سری تست‌های آزمایشگاهی اولیه با عوامل مختلف لیچینگ تحت شرایط عملیاتی بهینه‌ی تحقیقات پیشین انجام گرفت. در این راستا، عوامل مختلف فروشویی شامل اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، اسید سیتریک و کلرید آمونیوم در انحلال مس از کانه اکسیدی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که اسید سولفوریک به دلایل اقتصادی مناسب‌ترین عامل فروشویی است.

ب) در مرحله دوم، تاثیر پارامترهای عملیاتی مهم شامل غلظت عامل لیچینگ، نسبت مایع به جامد، سرعت همزدن، زمان و دمای لیچینگ بر بازیابی لیچینگ مس با استفاده از اسید سولفوریک به عنوان عامل فروشویی تحت شرایط عملیاتی ثابت بررسی شد. نتایج نشان داد که:

۱) دور همزنی بر میزان استخراج تاثیر زیادی دارد و با افزایش نرخ همزنی تا ۵۰۰ دور بر دقیقه نرخ لیچینگ مس افزایش و سپس با افزایش بیشتر تا ۷۰۰ دور بر دقیقه، میزان بازیابی مس کاهش می‌یابد.

۲) نسبت مایع به جامد اثر قابل ملاحظه‌ای بر انحلال مس به ویژه در زمان‌های طولانی تر دارد. بازیابی مس با افزایش نسبت مایع به جامد تا ۱۰ ملی‌لیتر بر گرم افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کاهش پیدا می‌کند. دلیل این رفتار می‌تواند بدلیل تاثیر نسبت مایع به جامد بر مقاومت یونی و ویسکوزیته محلول باشد.

۳) نرخ لیچینگ با افزایش غلظت اسید تا یک میزان معینی افزایش و سپس کاهش یافت، به طوری که بعد از ۷۵ دقیقه لیچینگ، میزان ۷۷/۲۵ درصد مس با غلظت اسید سولفوریک ۱۵ درصد بدست آمد.

(۴) همان‌طور که انتظار می‌رفت، نرخ لیچینگ با افزایش دما از ۳۰ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد بدلیل افزایش سرعت اکسیداسیون، کاهش ویسکوزیته محلول و افزایش ضریب نفوذ عامل لیچینگ افزایش یافت.

(ج) در مرحله سوم کاری، سینتیک فروشویی مس از کانه اکسیدی بر اساس مدل‌های هسته انقباضی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل‌های نفوذ فیلم مایع و واکنش شیمیایی سطح بالاترین ضرایب همبستگی را بر داده‌های آزمایشگاهی دارند. از آنجایی که ضرایب همبستگی آن‌ها تقریباً نزدیک به هم بود، انرژی فعال‌سازی برای تعیین مدل کنترل‌کننده نرخ لیچینگ براساس معادله‌ی آرنیوس محاسبه شد. انرژی فعال‌سازی برای فروشویی مس در اسید سولفوریک در نفوذ مایع، نفوذ سیال و واکنش شیمیایی سطح به ترتیب برابر ۱۱/۴۷، ۲۶/۶۹ و ۱۶/۲۵ کیلوژول بر مول بدست آمد و مشخص گردید که مدل نفوذ فیلم مایع $(1-(1-x)^{2/3})$ کنترل‌کننده نرخ انحلال مس در عامل فروشویی اسید سولفوریک است.

(د) در مرحله چهارم کاری، مدل‌سازی فرآیند فروشویی مس از کانه‌های اکسیدی به منظور شناخت بیشتر و پیش‌بینی رفتار انحلال مس، ارتباط ریاضی میان پارامترهای موثر و نرخ فروشویی، تعیین اثر متقابل فاکتورها و همچنین برای حداکثر کردن میزان بازیابی مس انجام شد. روش سطح پاسخ (RSM) براساس طرح مرکب مرکزی (CCD) برای مدل‌سازی، بهینه‌سازی و ارزیابی رفتار لیچینگ مس استفاده شد. نتایج بررسی نشان داد که:

(۱) از بین فاکتورهای مورد مطالعه، سرعت همزنی، نسبت مایع به جامد و دمای فروشویی بیشترین تاثیر را بر بازیابی مس به وسیله‌ی محلول‌های اسید سولفوریک دارد.

(۲) فرآیند فروشویی به شدت تحت تاثیر اثر متقابل فاکتورها با دمای لیچینگ قرار گرفت. نمودارهای سطح پاسخ نشان داد که در فروشویی اسید سولفوریک بازیابی مس به اندرکنش‌های میان غلظت اسید و دمای فروشویی، سرعت همزنی و دمای فروشویی و همچنین نسبت مایع به جامد و دمای فروشویی بستگی دارد. نتایج حاصل بیانگر آن است که در دماهای بالا با کاهش غلظت، بازیابی افزایش می‌یابد،

ولی در دماهای پایین افزایش غلظت تاثیر کمی برای افزایش بازیابی دارد. در دماهای بالا افزایش سرعت همزنی باعث افزایش بازیابی می شود که در دماهای پایین این افزایش سرعت همزنی تاثیر بسیار کمی در افزایش بازیابی دارد. در دماهای بالا افزایش نسبت مایع به جامد باعث کاهش بازیابی به مقدار کمی می شود، درحالی که در دماهای پایین با افزایش نسبت مایع به جامد، بازیابی به مقدار زیادی افزایش می یابد.

۳) مدل رگرسیون پیشنهادی بر اساس عوامل کدگذاری شده در فروشویی اسید سولفوریک برای مس به صورت معادله زیر تعیین شد:

$$R_{Cu} = +76.66 - 0.79 \times A + 2.70 \times B - 2.67 \times C + 2.48 \times D + 1.03 \times E - 1.55 \times A \times D + 1.81 \times B \times D + 1.16 \times C \times D - 0.93 \times A^2 + 1.97 \times D^2 + 1.39E^2$$

۴) شرایط بهینه پیشنهادی بوسیله ی نرم افزار 7 Design Expert میزان ۱۲/۹۲ درصد غلظت اسید، ۶۰۰ دور بر دقیقه سرعت همزنی، نسبت مایع به جامد ۱۰ میلی لیتر به گرم، دمای محلول ۵۰ درجه سانتی گراد و زمان فروشویی ۷۹/۹۸ دقیقه بود که تحت این شرایط بازیابی مس ۹۰/۶۳ درصد به دست آمد. تحت شرایط بهینه ی پیشنهادی نرم افزار، سه آزمایش تایید اعتبار مدل پیشنهادی انجام شد که متوسط بازیابی مس بدست آمده از سه آزمایش، ۹۱/۰۹ درصد بدست آمده که نشان از دقت و صحت بسیار بالای مدل پیشنهادی است.

۵-۲- پیشنهادها

۱- با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق پیشنهاد می گردد که شرایط بهینه بدست آمده برای پارامترهای مختلف در کارخانه فرآوری مس فریمان نیز اجرا شود.

۲) با توجه به استفاده اسید سولفوریک در صنعت، پیشنهاد می‌گردد که حضور و تاثیر عوامل اکسنده مانند سولفات فریک و پراکسید هیدروژن (آب اکسیژینه) همراه این اسید در لیچینگ مس مورد مطالعه قرار گیرد.

۳) با توجه به اینکه توانایی لیچینگ اسیدی برای انحلال مس بالاتر بوده و به غیر از فلز مس ممکن است فلزات و عناصر همراه ناخواسته دیگر بویژه آهن همراه فلز مس وارد محلول لیچ شوند که به شدت مصرف کننده اسید هستند، لذا پیشنهاد می‌گردد که لیچینگ انتخابی فلز از کانه و حذف فلزات همراه بویژه آهن مورد بررسی قرار گیرد.

منابع

- میرزا آقا محمدی، سید عباس فاضلی، فتح الله مصوری، علیرضا رئیسی و احمد امینی، (۱۳۸۶) "بررسی عوامل موثر بر لیچینگ کانسار مس اکسیده خاش و بهینه سازی آن ها"، **بیست و ششمین گردهمایی علوم زمین**.
- مهدی ایران نژاد، اکبر شاهوردی و مهدی سالاری راد، (۱۳۸۳) "لیچینگ کانسنگ اکسیده مس چیده"، **کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس**.
- مهدی قرباغی، مهدی ایران نژاد و امیر رضا آزاد مهر، (۱۳۹۰) "بهینه سازی استحصال مس از کانسنگ طارم با استفاده از لیچینگ و استخراج حلالی"، **اولین همایش ملی مس**.
- والح اقا زاده و علی نبی زاده، (۱۳۹۴) "مطالعه و انتخاب روش مناسب برای انحلال مس از کانسنگ اکسیدی معدن مس قره تپه"، **نشریه علمی - پژوهشی مهندسی معدن، دوره دهم شماره ۲۸ صفحه ۳۵ تا ۴۲**.
- نازنین دیهیمی، خداکرم غریبی و علی دهقانی، (۱۳۸۵) "فروشویی کانسنگ اکسیده مس ندوشن یزد"، **بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین**.
- یوسف شجاعی، رضا دهقان و سید محمد حسن حسینی، (۱۳۹۱) "مطالعات لیچینگ ستونی کانسنگ اکسیده مس معدن دره زرشک"، **چهارمین کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تهران**.
- Aslan N. and Ünal I. (2009) "Optimisation of some parameters on agglomeration performance of Zonguldak bituminous coal by oil agglomeration" **Fuel**, 88 (3), pp 490–496.
- Ata, O.N., Colak, S., Ekinici, Z., Copur, M., (2001) "Determination of the optimum conditions for leaching of malachite ore in H₂SO₄ solutions". **Chemical Engineering & Technology** 24 4, pp. 409–413.
- Azizi A. and Ghaedrahmati R. (2015) "Optimizing and evaluating the operational factors affecting the cyanide leaching circuit of the Aghdareh gold processing plant using a CCD model" **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 471 (2184)
- Baş D. and Boyacı I.H. (2007) "Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology" **Journal of Food Engineering**, 78 (3), pp 836-845.
- Bezera M.A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S. and Escalera L.A. (2008) "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry" **Talanta**, 76 (5), pp 965-977.
- Bingöl, D., Canbazoglu, M., Aydoğan, S., (2005) "Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching" **Hydrometallurgy** 76 (1–2), 55–62.

Bogdanović, G. D., Stanković, V. D., Trumić, M. S., Antić, D. V., & Trumić, M. Ž. (2016) “Leaching of low-grade copper ores: A case study for Kraku Bugaresku-Cementacija deposits” (Eastern Serbia). *Journal of Mining and Metallurgy A: Mining*, 52(1), 45-56.

Clotilde Apua, M., Kime, M.B., Mubiayi, Mukuna P., (2013) “A Study of leaching of copper oxide ore by sulphuric Acid” **proceedings of the 52nd conference of metallurgists, montreal, quebec, canada**, pp.83-91.

Dandan W., Shaowen L., Shuming W., Jiushuai D., Cuicui J., (2013) “Effect of temperature on the leaching of copper oxide ore in phosphoric acid solution and kinetics” (<http://www.paper.edu.cn>).

Ekmekyapar A., Aktaş E., Künkül A. and Demirkıran N. (2012) “Investigation of leaching kinetics of copper from malachite ore in ammonium nitrate solutions” **Metallurgical and Materials Transactions B**, 43 B, pp 764-772.

Ekmekyapar A., Demirkıran N., Künkül A., Aktaş E., (2015) “Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 32 (1), 155-165.

Espiari Sh., Rashchi F. and Sadrnezhad S.K. (2006) “Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content” **Hydrometallurgy**, 82, pp 54–62.

Habbache N., Alane N., Djerad S., Tifouti L., (2009) “Leaching of copper oxide with different acid solutions, **Chemical Engineering Journal**, 152 (2–3), 503–508.

KIRAZ, E. (2014). “Recovery of copper from oxide copper ore by flotation and leaching (doctoral dissertation, middle east technical university)”.

Koleini S.M.J., Aghazadeh V. and Sandström A. (2011) “Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite” **Minerals Engineering**, 24 (5), pp 381–386.

Levenspiel O. (1999) “Chemical Reaction Engineering” Second ed. John Wiley and Sons, New York.

Liu, M., Wen, J., Tan, G., Liu, G., & Wu, B. (2016). “Experimental studies and pilot plant tests for acid leaching of low-grade copper oxide ores at the Tuwu Copper Mine”. **Hydrometallurgy**, 165, 227-232

Liu, Z. X., Yin, Z. L., Hu, H. P., & Chen, Q. Y. (2012). “Leaching kinetics of low-grade copper ore with high-alkalinity gangues in ammonia-ammonium sulphate solution”. **Journal of Central South University**, 19(1), 77-84.

Montgomery D.C. (2005) “Design and analysis of experiments” 6th edition, John Wiley & Sons, New York, USA.

Myers R.H. and Montgomery D.C. (2002) “Response surface methodology”, New York, NY: John Wiley and Sons.

Shawabkeh R.A. (2010) “Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust” **Hydrometallurgy**, 104, pp 61–65.

Simate G.S., Ndlovu S. and Gericke M. (2009) “Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: process optimisation using response surface methodology and central composite rotatable design” **Hydrometallurgy**, 98 (3-4), pp 241–246.

Sokić, M. D., Milošević, V. D., Stanković, V. D., Matković, V. L., & Marković, B. R. (2015). "Acid leaching of oxide-sulphide copper ore prior the flotation: A way for an increased metal recovery". **Hemijska industrija**, 69(5), 453-458.

Tanda, B. C., Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2017). "An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions". **Hydrometallurgy**, 167, 153-162.

Yi S., Su Y., Qi B., Su Z. and Wan Y. (2010) "Application of response surface methodology and central composite rotatable design in optimizing the preparation conditions of vinyltriethoxysilane modified silicalite/polydimethylsiloxane hybrid pervaporation membranes" **Separation and Purification Technology**, 71 (2), pp 252–262.

Yoshida T. (2003) "Leaching of zinc oxide in acidic solution" **Materials Transactions**, 44 (12), pp 2489–2493.

Zhao, Y., Liu, S., Li, T., Wang, D., & Liu, H. (2015). "Acid Leaching Tests on a Highly Oxidized Copper Ore in Yunnan"

Abstract

In this research, copper oxide leaching of Fariman copper mine were investigated by various leaching agents including ammonium chloride, hydrochloric acid, nitric acid, citric acid and especially sulfuric acid. Leaching process kinetics and the influence of important operational parameters such as acid concentration, liquid to solid ratio, stirring speed, time and leaching temperature on the copper recovery were studied. Also, response surface methodology and central composite design were used to optimize the leaching process and to evaluate interactions between factors. The result showed that sulphuric acid was the most suitable leaching reagent. Copper leaching kinetics based on shrinking core models indicated that the liquid film diffusion model ($R^2=0.969$) and surface chemical reaction ($R^2=0.9752$) have the highest correlation coefficients to experimental data. The activation energy was obtained 11.47, 26.69, 16.25 kJ/mol for liquid film diffusion, product layer and surface chemical reaction models, respectively, and it was determined that copper leaching rate follows from liquid film diffusion model. Evaluation of factors affecting the copper leaching indicated that the stirring speed, liquid to solid ratio and leaching temperature have the most influence on copper recovery by sulphuric acid solutions. Meanwhile, the modeling results based on response surface model demonstrated that a quadratic model are fitted to experimental data and copper sulphuric acid leaching are strongly affected by interactions of temperature with acid concentration, stirring speed and liquid to solid ratio. Also, the findings showed that the leaching optimum conditions suggested using Design Expert software are achieved at parameters levels: sulphuric acid concentration of 12.92%, stirring speed of 600 rpm, liquid to solid ratio of 10 ml/g, solution temperature of 50 °C and leaching time of 79.98 min. Under these conditions the recovery of copper was 90.63%. Additionally, in order to confirm the validity of the model, three confirmation experiments were conducted at the predicted optimum conditions, which the average of copper recovery for three experiments was achieved 91.09%, and this indicates the suitability and accuracy of the model.

Keywords: Fariman copper oxide ore; Leaching; Kinetics; shrinking core model; activation energy; response surface method



Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

M.Sc. Thesis in Mineral processing

**Optimizing the operational parameters affecting the copper oxide
leaching of Fariman copper mine**

By: Behrooz Bayati

Supervisores:

Dr. A. Azizi

Dr. M. Karamoozian

July 2017